

Lehrbereich Anorganische Chemie  
Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München

**Synthese und Charakterisierung photokatalytisch aktiver,  
anorganischer Core-Shell-Nanopartikel**

**Patrick Wilhelm**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Johann P. Plank  
2. apl. Prof. Dr. Anton Lerf

Die Dissertation wurde am 03.04.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 22.05.2007 angenommen.

## Danksagung

---

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2004 bis März 2007 am Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. Plank.

Für das anspruchsvolle und interessante Thema, die hervorragende Unterstützung meiner Arbeit und die guten Ratschläge gilt mein Dank besonders meinem verehrten akademischen Lehrer

### **Herrn Prof. Dr. Johann Plank**

Mein Dank gilt weiterhin:

Dr. Dietmar Stephan für das entgegengebrachte Vertrauen, die Freundschaft, die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit und die stets gute Zusammenarbeit in allen Belangen.

Sebastian Wistuba, meinen geschätzten Laborkollegen, für die Jahre der Freundschaft, die aufbauenden Worte und die Unterstützung bei den XRD Untersuchungen.

Markus Gretz, Dr. Philip Andres, Nils Recalde Lummer und Dr. Panagiotis Chatziagorastou für die stete Unterstützung bei den REM Untersuchungen.

Dr. Marianne Hanzlik für die Durchführung der TEM Untersuchungen.

Richard Beiderbeck für die anregenden Gespräche und die Durchführung der RFA Untersuchungen.

Den Firmen *Wacker Silicones* und *Degussa-Röhm* für die freundliche Bereitstellung von Chemikalien.

Den Herstellern von photokatalytisch aktiven Baustoffen für die freundliche Bereitstellung von umfassenden Informationen zu ihren Produkten.

Bernhard Sachsenhauser, Friedrich von Hössle und Markus Gretz für die interessanten fachlichen und anderweitigen Diskussionen in der Kaffeepause.

Christian Winter, Dr. Christian Hirsch und Dr. Dorina Vlad für die Freundschaft und Unterstützung besonders in den Anfangsjahren meiner Promotion.

Daniela Michler und dem Rest des Bauchemie-Teams für die Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

## Danksagung

---

Besonders danke ich meinen Eltern Rose-Maria und Heinrich Wilhelm, die mir mein Studium und meine Promotion ermöglichten und mich sowohl durch ihre finanzielle Unterstützung, als auch durch ihre übrigen Bemühungen immer unterstützt und gefördert haben.

Meiner Freundin Sabine Scholz für das Verständnis, die Er- und Aufmunterungen und die wissenschaftlichen Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Bruder Benedikt Wilhelm für jegliche Art von Unterstützung jenseits des Faches Chemie; Ludwig und Bernd Gasteiger für die langjährige Freundschaft, die lebhaften Diskussionen, Aufmunterungen und die schöne Zeit; allen anderen Freunden, Verwandten und Bekannten, die auf die eine oder andere Art zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

## Abkürzungsverzeichnis

---

1D, 2D, 3D	1, 2, 3 dimensional
CVI	colloid vibration current
DLS	dynamische Lichtstreuung
ESA	electrokinetic sonic amplitude
GC/FID	Gaschromatographie/Flammenionisationsdetektor
HCl <sub>(aq)</sub>	Salzsäure
iep	isoelektrischer Punkt
LB	Leitungsband
LBL	Layer-by-Layer Deposition
MA	Methacrylsäure
MAPTAC	3-(Methacryloylamino)propyl)trimethylammoniumchlorid
MFT	Mindestfilmbildetemperatur
MMA	Methylmethacrylat
Na-PES	Natrium-Polyethylensulfonat
NH <sub>3</sub> <sub>(aq)</sub>	Ammoniak-Lösung
NHE	Normalwasserstoffelektrode
PAMAM	Polyamidoamin
PBG	Photonic Bandgap
PDADMAC	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
PDVB	Poly(divinylbenzol)
PS	Polystyrol
PSD	Particle Size Distribution
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
RB	Rhodamin B
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
SCC	Self-Compacting Concrete
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TOC	Total Organic Carbon
TPOT	Tetrapropylorthotitanat
UHPC	Ultra-High Performance Concrete
VB	Valenzband



Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht.

Zeitschriftenbeiträge:

- 1 P. Wilhelm, D. Stephan, *On-Line tracking of the coating of nanoscaled silica with titania nanoparticles via zeta-potential measurements*, J. Colloid Interface Sci. 293 (2006) 88-92.
- 2 P. Wilhelm, C. Zetzsch, D. Stephan, *Titania coated silica nano-spheres as catalyst in the photodegradation of hydrocarbons*, Prog. Colloid Pol. Sci. 133 (2006) 147-151.
- 3 D. Stephan, P. Wilhelm, *Innovative Werkstoffe mit Titandioxid – selbstreinigende und photokatalytisch aktive Baustoffoberflächen*, Cement International 4 (2006) 76-85.
- 4 P. Wilhelm, D. Stephan, *Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nano-spheres*, J. Photochem. Photobiol., A 185 (2007) 19-25.
- 5 P. Wilhelm, D. Stephan, *Titandioxid für selbstreinigende Beschichtungen von Baustoffen*, Beton, eingereicht.

Tagungsbeiträge:

- 1 P. Wilhelm, C. Zetzsch, D. Stephan, *Titania coated silica nano-spheres as catalyst in the photodegradation of hydrocarbons*, Poster, 42. Tagung der Deutschen Kolloid-Gesellschaft, Aachen, 2005.
- 2 D. Stephan, P. Wilhelm, *Selbstreinigung und Luftverbesserung durch Titandioxid auf Baustoffoberflächen – neue Ansätze mittels Nanotechnologie*, Vortrag, 16. ibausil, Weimar, 2006.
- 3 P. Wilhelm, M. Gretz, D. Stephan, J. Plank, *Synthesis and photocatalytic activity of magnetic core-shell nanoparticles*, Vortrag, 15. Ostwald-Kolloquium der Deutschen Kolloid-Gesellschaft im Rahmen der PARTEC 2007, Nürnberg, 2007.

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung.....</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung .....	1
1.2	Aufgabenstellung.....	4
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund.....</b>	<b>7</b>
2.1	<b>Eigenschaften und Herstellung von Nanopartikeln und Kolloiden.....</b>	<b>7</b>
2.1.1	Eigenschaften von Nanopartikeln und Kolloiden .....	8
2.1.2	Stabilität kolloidaler Systeme.....	15
2.1.3	Herstellung von Nanopartikeln und Kolloiden .....	21
2.1.3.1	Top Down-Verfahren .....	21
2.1.3.2	Bottom Up-Verfahren .....	24
2.1.4	Anwendungen von Nanopartikeln und Kolloiden.....	31
2.2	<b>Core-Shell-Nanopartikel.....</b>	<b>34</b>
2.2.1	Eigenschaften und Anwendungen von Core-Shell-Nanopartikeln .....	34
2.2.2	Herstellung von Core-Shell-Nanopartikeln.....	40
2.3	<b>Charakterisierung von Nanopartikeln und Kolloiden.....</b>	<b>46</b>
2.3.1	Akustische Dämpfungsspektroskopie .....	46
2.3.2	Dynamische Lichtstreuung.....	48
2.3.3	Bestimmung des Zeta-Potentials.....	50
2.3.4	Bestimmung des Strömungspotentials mittels Partikelladungsdetektor .....	53
2.3.5	Elektronenmikroskopische Methoden.....	54
2.4	<b>Titandioxid als Photokatalysator .....</b>	<b>56</b>
2.4.1	Grundlagen der Halbleiter-Photokatalyse .....	56
2.4.2	Titandioxid-Photokatalyse .....	60
2.4.2.1	Modifikationen des Titandioxids.....	60
2.4.2.2	Reaktionen bei Anregung von Titandioxid durch UV-Licht.....	62
2.4.2.3	Superhydrophilie des Titandioxids.....	63
2.4.2.4	Zersetzung der Modellsubstanz Rhodamin B durch Titandioxid-Photokatalyse.....	66
2.4.2.5	Photokatalytischer Abbau von Kohlenwasserstoffen in der Klimakammer .....	68
2.4.3	Anwendungsgebiete der Titandioxid-Photokatalyse.....	70

<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>76</b>
<b>3.1</b>	<b>Eigenschaften und Charakterisierung der Core-Shell Vorstufen .....</b>	<b>76</b>
3.1.1	Monodisperse Silica-Partikel nach dem <i>Stöber-Prozess</i> .....	76
3.1.2	Titandioxid-Nanosol.....	81
3.1.3	Magnetit-Partikel.....	84
3.1.4	Charakterisierung des MMA-MAPTAC-Copolymers .....	90
<b>3.2</b>	<b>Eigenschaften und Charakterisierung der Core-Shell-Partikel .....</b>	<b>94</b>
3.2.1	Titandioxid-beschichtete Silica-Partikel .....	94
3.2.2	MMA-MAPTAC beschichtete Magnetit-Partikel .....	99
3.2.3	Silica-beschichtete Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MMA-MAPTAC Partikel .....	103
3.2.4	Titandioxid-beschichtete Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MMA-MAPTAC@SiO <sub>2</sub> -Partikel.....	106
<b>3.3</b>	<b>Photokatalytische Aktivität der Core-Shell-Partikel .....</b>	<b>109</b>
3.3.1	Photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B in wässriger Lösung.....	109
3.3.1.1	Titandioxid-Sol.....	111
3.3.1.2	Titandioxid-beschichtete Silica-Partikel .....	115
3.3.1.3	Titandioxid-beschichtete Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @MMA-MAPTAC@SiO <sub>2</sub> -Partikel.....	118
3.3.2	Photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B auf einer keramischen Modelloberfläche .....	121
3.3.3	Photokatalytische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen in der Klimakammer.....	123
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>127</b>
4.1	Zusammenfassung.....	127
4.2	Ausblick.....	129
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>132</b>
5.1	Synthese von monodispersen Silica-Partikeln .....	132
5.2	Synthese von Titandioxid-Sol.....	133
5.3	Synthese der Magnetit-Partikel .....	133
5.4	Synthese von MMA-MAPTAC-Copolymer.....	133
5.5	Synthese von SiO <sub>2</sub> @TiO <sub>2</sub> -Partikeln.....	134

<b>5.6</b>	<b>Synthese von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MMA-MAPTAC@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-Partikeln.....</b>	<b>134</b>
<b>5.7</b>	<b>Zersetzung von Rhodamin B in wässriger Lösung .....</b>	<b>134</b>
<b>6</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>136</b>
<b>6.1</b>	<b>Geräte .....</b>	<b>136</b>
<b>6.2</b>	<b>Reagenzien .....</b>	<b>136</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>137</b>

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1 Einleitung

In den letzten Jahren wurde mit wachsendem Interesse an funktionalen, nanostrukturierten Materialien geforscht, da diese außergewöhnliche Eigenschaften (optische, elektrische, mechanische, chemische etc.) besitzen, welche von der Partikelgröße, der Zusammensetzung der Partikel und ihrer strukturellen Anordnung abhängen. Um solche maßgeschneiderten Partikelsysteme angepasst an die jeweiligen Anforderungen herstellen zu können, ist ein umfassendes Wissen zu den Materialeigenschaften, insbesondere auch in Abhängigkeit von den Partikelgrößen, erforderlich. Darüber hinaus sind effektive Synthesen notwendig, um derartige Partikel sicher und reproduzierbar herzustellen.

Eine Möglichkeit zum Aufbau von komplexen nanostrukturierten Materialien ist die Verwendung von kolloidalen Bausteinen. Kolloide weisen typischerweise eine Partikelgröße zwischen 1 und 1000 nm auf und liegen in einem Dispersionsmittel fein verteilt vor. Zu den Kolloiden zählen beispielsweise Aerosole, Schäume, Emulsionen, Dispersionen, Sole und Legierungen. Diese unterscheiden sich grundsätzlich durch den Aggregatzustand der kontinuierlichen bzw. dispersen Phase. Aus dem Alltag bekannte kolloidale Systeme sind Emulsionen wie Milch, Mayonnaise oder Margarine. Kolloidale Systeme finden Anwendung in einer Vielzahl von technischen Produkten der unterschiedlichsten Fachrichtungen, wie Latexdispersionen, Dispersionsfarben, Bohrspülflüssigkeiten oder auch pharmazeutische und kosmetische Produkte. Im Falle von Dispersionsfarben sind Kolloide für eine gute Benetzung und Filmbildung sowie ausreichende Thixotropie und Aufrührbarkeit verantwortlich. Neben diesen seit Jahren bekannten Industrieprodukten liegt ein Augenmerk der Forschung derzeit auf der Entwicklung kolloidaler Materialien, die in der Elektronik, Katalyse oder in Beschichtungen Anwendung finden [1-4].

Hierbei sind so genannte kolloidale Core-Shell-Partikel besonders hervorzuheben, da es bei derartigen Systemen möglich ist, die Eigenschaften des Partikelverbundes gezielt einzustellen. Diese Systeme sind zum einen von großem wirtschaftlichem Interesse, zum anderen können sie auch in der Grundlagenforschung als Modellsysteme fungieren, um größere, ähnlich aufgebaute komplexe Systeme zu verstehen. Besonders die Untersuchung der auftretenden Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten ist ein interessantes Arbeitsgebiet in der Kolloid- und Grenzflächen-Wissenschaft [1, 2]. Als praxisnahes Beispiel sei hier die

Untersuchung der Adsorption von polymeren Fließmitteln auf Calciumcarbonat-Partikeln als Modellsystem für ein Zementkorn genannt, um weitere Erkenntnisse über den Wirkmechanismus des Fließmittels zu gewinnen.

Zur Herstellung von kolloidalen Core-Shell-Partikeln wird meist das Kern-Partikel mit einer dünnen Hülle aus dem gewünschten Material z.B. adsorptiv beschichtet oder durch eine dickere Schicht regelrecht eingekapselt, um gezielt die Oberflächeneigenschaften zu verändern [5]. Dies geschieht aus einer Vielzahl an Gründen, beispielsweise um die elektrostatische Ladung der Partikel umzukehren, neue funktionale Gruppen einzuführen oder auch um die Stabilität und Dispergierbarkeit des Kern-Partikels durch elektrostatische und sterische Effekte der Hülle zu erhöhen. Core-Shell-Partikel zeigen gegenüber ihren Einzelbestandteilen oft verbesserte physikalische und chemische Eigenschaften (z.B. erhöhte Reaktivität), welche sie dadurch für ein breiteres Anwendungsfeld interessant machen. Prinzipiell gibt es verschiedene Ansätze, um Core-Shell-Partikel herzustellen. Beispielsweise werden zur Beschichtung fester Kern-Partikel mit polymeren Materialien die Emulsionspolymerisation, die Heterokoagulations-Polymerisation oder auch die nachgeschaltete Polymerisation von an der Partikeloberfläche adsorbierten Monomeren angewandt [1, 2]. Bei rein anorganischen Systemen (z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) kann die Beschichtung durch Heterokoagulation der verwendeten Partikel oder durch Sol-Gel-Prozesse geschehen [4]. Ein bekanntes Beispiel für einen Sol-Gel-Prozess ist der *Stöber-Prozess* [6], eine Hydrolyse-Kondensationsreaktion eines Alkoxyorthosilikats im Basischen. Dessen technische Umsetzung ist allerdings sehr anspruchsvoll, da es häufig beim Beschichtungsprozess zur Agglomeration kommt und somit „particle engineering“ im großen Maßstab das Fernziel bleibt [1].

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, ist es bei Core-Shell Systemen möglich, gezielt Funktionalitäten in das System einzuführen. Dies kann neben den beschriebenen Anwendungen auch dazu verwendet werden, um photokatalytisch aktive Partikel zu erzeugen. Dazu wird beispielsweise ein Halbleiter als Hülle auf ein Kern-Partikel aufgetragen [7]. In den meisten Fällen fungiert  $\text{TiO}_2$  als Halbleiter, da es gut verfügbar, ungiftig sowie chemisch sehr stabil ist und eine hohe photokatalytische Aktivität aufweist [8-10]. Begonnen wurde mit der Untersuchung der Photoaktivität von Titandioxid bereits in den späten 1960er Jahren. Als großen Erfolg auf diesem Gebiet konnten *Fujishima* und *Honda* 1972 die photoelektrochemische Spaltung von Wasser für sich verbuchen [11]. Dazu wurden eine Rutil-Anode und eine Platin-Gegenelektrode verwendet. Die Bestrahlung der  $\text{TiO}_2$ -Anode mit

kurzwelligem Licht ( $\lambda < 415 \text{ nm}$ ) führt zur Entstehung eines Photostroms zwischen den beiden Elektroden, wobei die Oxidation ( $\text{O}_2$ -Entwicklung) an der  $\text{TiO}_2$ -Elektrode stattfindet und die Reduktion ( $\text{H}_2$ -Entwicklung) an der Platin-Elektrode. Seit diesen frühen Pionierarbeiten hat sich auf diesem Gebiet viel getan, da sich herausstellte, dass sich Titandioxid hervorragend dazu eignet unter Bestrahlung mit UV-Licht organische Stoffe photochemisch zu zersetzen. Dies wurde erstmals von *Frank* und *Bard* 1977 berichtet, die erfolgreich Cyanide in wässriger Lösung zersetzen konnten [12]. Seit diesem Zeitpunkt wird die Anwendung von  $\text{TiO}_2$  als Photokatalysator zur Zersetzung von Umweltschadstoffen in Luft und Wasser verstärkt erforscht. Dabei konnte neben der Zersetzung von organischen Schadstoffen in den 1980er Jahren auch festgestellt werden, dass  $\text{TiO}_2$  auch als Mikrobiozid wirkt [13]. Diesbezüglich erfolgreiche Untersuchungen haben inzwischen zur Errichtung verschiedener Pilotanlagen geführt, die sich die vorgestellten Eigenschaften zunutze machen, vor allem im Bereich der Abwasser- und Trinkwasseraufbereitung [14, 15]. Ebenso wurden bereits sog. „Lufterfrischer“ in Südostasien auf den Markt gebracht, die nach dem gleichen Prinzip arbeiten. Aufgrund der vorgestellten Eigenschaften eignet sich  $\text{TiO}_2$  hervorragend dazu, um aktiven Umweltschutz zu betreiben, ohne komplexe Anlagen verwenden zu müssen.

In den 1990er Jahren berichteten *Wang et al.*, dass bei der Bestrahlung von  $\text{TiO}_2$  neben den bekannten photokatalytischen Eigenschaften auch die sog. Superhydrophilie auftritt [16]. Diese setzt den Kontaktwinkel zwischen Wasser und der mit Titandioxid-beschichteten Oberfläche auf nahezu  $0^\circ$  herab, wodurch eine Tröpfchenbildung vermieden wird. Dadurch wird eine Oberfläche erzeugt, die nicht mehr beschlägt und selbstreinigende Eigenschaften besitzt. Die Superhydrophilie in Kombination mit den photokatalytischen Eigenschaften einer Titandioxid veredelten Oberfläche ist auch ein großes Thema in der Baustoffentwicklung der jüngeren Vergangenheit [17-20]. Die Kombination beider Effekte bildet eine ideale Grundlage, um selbstreinigende Oberflächen zu entwickeln. Zum einen werden Schadstoffe z.B. aus der Luft und auf der Oberfläche photokatalytisch zersetzt und gleichzeitig werden größere Partikel und nicht abbaubare Stoffe aufgrund der Filmbildung durch die Superhydrophilie von der Oberfläche abgewaschen. Einige Hersteller haben zu diesem Zweck bereits Fassadenfarben und Putze entwickelt, die sich diese Eigenschaften zunutze machen. Neben der Anwendung an Außenflächen kann Titandioxid auch zur Verbesserung des Raumklimas beitragen. Hier kann allerdings kein reines  $\text{TiO}_2$  verwendet werden, da Fensterglas das zur Aktivierung nötige UV-Licht nicht passieren lässt. Für eine Innenraumanwendung muss ein modifizierter Photokatalysator verwendet werden, zu dessen

Anregung sichtbares Licht ausreichend ist. Auch hier gibt es bereits Produkte, die solche modifizierten Katalysatoren verwenden.

Aufgrund des hohen Immobilienbestandes in Deutschland wäre eine Methode wünschenswert, mit der sich auch nachträglich vorhandene Fassadenflächen behandeln ließen, um auch beim Altbau die selbstreinigenden und photokatalytischen Eigenschaften des Titandioxides zu nutzen und aktiv zum Umweltschutz beitragen zu können.

Core-Shell Systeme können die in den vorangegangenen Abschnitten erläuterten Eigenschaften von Titandioxid perfekt ausnutzen, da es sich ausschließlich um Reaktionen an der Partikeloberfläche handelt und der Kern nicht betroffen ist. Daher können Core-Shell-Partikel in der Entwicklung eines photoaktiven Partikelverbundes einerseits zu einer Kostenersparnis beitragen, wenn als Kern inerte Stoffe verwendet werden, die in großen Mengen als industrielle Nebenprodukte anfallen (z.B. Silica-Staub bei der Herstellung von Silicium und Ferrosilicium) und andererseits an die Anwendung angepasste Eigenschaften besitzen. Als Beispiel sei hier die Verwendung eines magnetischen, photoaktiven Core-Shell-Partikelverbundes genannt, welcher in Kläranlagen Anwendung finden könnte, da der Katalysator einfach durch Anlegen eines externen Magnetfeldes aus der Prozesslösung abgetrennt und anschließend wieder verwendet werden kann [21-23].

## 1.2 Aufgabenstellung

Core-Shell-Partikel haben in den letzten Jahren stark an Bedeutung in Forschung und Entwicklung neuartiger funktionaler Materialien gewonnen. Aufgrund der großen Variationsbreite an Möglichkeiten, die sich bei der Synthese und Funktionalisierung von Core-Shell-Partikeln bietet, stellen sie ideale Systeme dar, um besondere, in das System eingeführte Eigenschaften und Abhängigkeiten zu untersuchen. Besonders bei Verwendung von nanoskaligen Materialien kann eine hohe Reaktivität und Versatilität des Partikelverbundes erreicht werden.

Photokatalytische Core-Shell-Nanopartikel stellen in Zeiten eines gewachsenen Umweltbewusstseins in der Bevölkerung ein zukunftsträchtiges Forschungsgebiet dar. Eine prinzipielle Möglichkeit derartige Systeme zu synthetisieren, ist das Aufbringen eines photoaktiven Halbleiters auf ein den Anforderungen angepasstes Kern-Partikel. Als Halbleiterschicht wird Titandioxid eingesetzt, welches sich durch hohe Stabilität und Photoaktivität auszeichnet [8, 9].



Ziel dieser Arbeit war es, photokatalytisch aktive Core-Shell-Partikel mit Titandioxid als Außenhülle herzustellen. Zu diesem Zweck wurden im ersten Teil der Arbeit Silica-Partikel als Kern der Core-Shell-Partikel nach dem bekannten *Stöber-Prozess* [6] in verschiedenen Partikelgrößen hergestellt. Silica wurde gewählt, da es als Modellsubstanz für silikatische Oberflächen dienen kann, die auch häufig in Baustoffen anzutreffen sind. Die Titandioxid-Partikel wurden über ein dem *Stöber-Prozess* analoges Sol-Gel-Verfahren hergestellt. Die hergestellten Partikel wurden mittels Zeta-Potential-Messungen, akustischer Dämpfungsspektroskopie, dynamischer Lichtstreuung (DLS) und elektronenmikroskopischen Methoden charakterisiert, um Erkenntnisse über Partikelgröße, Oberflächenladung und Morphologie zu gewinnen. Die Core-Shell-Partikel aus Silica und Titandioxid ( $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ) wurden über Heterokoagulation aus beiden Komponenten synthetisiert. Der Prozess der Heterokoagulation wurde über Zeta-Potential-Messungen verfolgt und die Partikelmorphologie elektronenmikroskopisch untersucht.

Neben diesem System ( $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ) sollte im zweiten Teil der Arbeit ein photoaktives Core-Shell System mit einem magnetischen Kern synthetisiert werden, um eine zusätzliche Funktionalität einzubringen. Die Synthese des magnetischen Kerns, Magnetit, erfolgte über eine von *Matijevic et al.* [24] beschriebene Methode. Die Kern-Partikel wurden mit einer polymeren Zwischenschicht aus einem Methylmethacrylat (MMA)- und (3-(Methacryloylamino)propyl)trimethylammoniumchlorid (MAPTAC)-Copolymer beschichtet und im Anschluss über Sol-Gel-Verfahren mit einer Silica- und Titandioxidschicht versehen, wobei hier die Partikel *in-situ* erzeugt wurden. Die Partikel wurden ebenfalls elektronenmikroskopisch untersucht. Die Partikelladung wurde mittels Zeta-Potential-Messungen und Messung des Strömungspotentials bestimmt. Mittels des Strömungspotentials wurde auch der Prozess der Beschichtung des Kerns mit den einzelnen Schichten überwacht. Um die photokatalytische Aktivität der synthetisierten Core-Shell-Nanopartikel zu testen, wurden Zersetzungsexperimente in wässriger Lösung durchgeführt. Als Modellsubstanz für organische Schadstoffe wurde der Farbstoff Rhodamin B (RB) verwendet. Zur Durchführung des Experiments wurde der jeweilige Photokatalysator in einer RB-Lösung dispergiert und diese mit künstlichem Sonnenlicht bestrahlt. Der Fortschritt des photoinduzierten Abbaus des Farbstoffs wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie und Bestimmung des Gehalts an organischem Kohlenstoff (Total Organic Carbon, TOC) der Lösung verfolgt.

Neben den Zersetzungsexperimenten in wässriger Lösung, wurde die Aktivität des reinen Titandioxids auf Baustoffoberflächen untersucht. Hierzu wurde der Katalysator auf eine

Fliesenrückseite aufgebracht und diese anschließend mit RB versehen. Die so behandelten Fliesen wurden wiederum mit künstlichem Sonnenlicht bestrahlt und die Zersetzung optisch verfolgt.

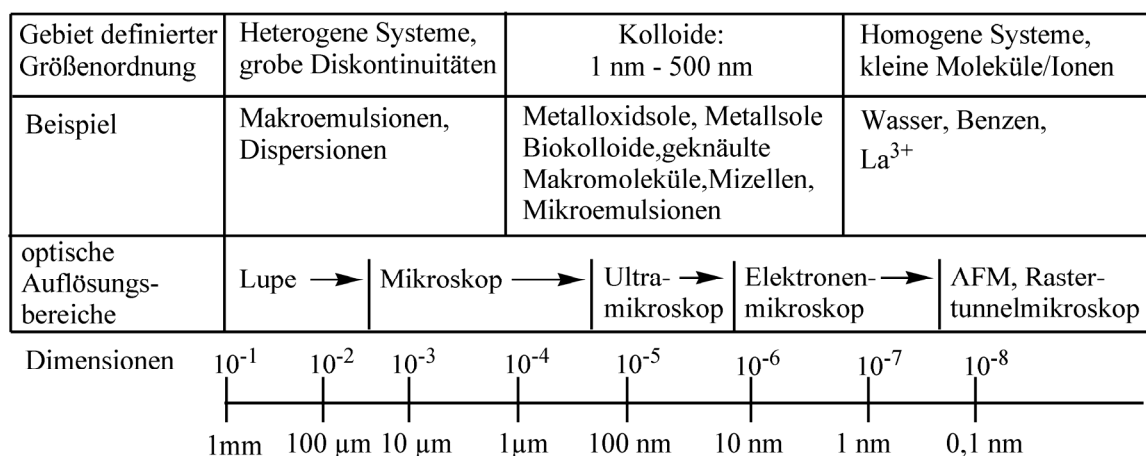
## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Eigenschaften und Herstellung von Nanopartikeln und Kolloiden

Die Bezeichnung „nano“ (griech. Zwerg) bezieht sich auf die Dimension der vorliegenden Partikel und trifft keine Aussage über die Eigenschaften der Partikel. Typischerweise bezeichnet man Partikel als Nanopartikel, wenn die Partikelgröße im Bereich zwischen 1 und 500 nm liegt, wobei auch größere Partikel bis 1  $\mu\text{m}$  gemeinhin als Nanopartikel bezeichnet werden. Eine weitere Definition von Nanopartikeln, welche sich auf die Eigenschaften und nicht rein auf die Partikelgröße bezieht, ist die folgende: bei Nanopartikeln handelt es sich um Teilchen, die unterhalb eines bestimmten Durchmessers eine sprunghafte Änderung in ihren Eigenschaften zeigen.

Ein Dispersionskolloid oder auch Sol besteht aus einer dispersen Phase, welche in einem Dispersionsmittel dispergiert ist. Auch bei kolloidalen Lösungen liegen Partikelgrößen im Nanometerbereich vor, so dass allgemein ausgedrückt, ein Sol eine Dispersion aus Nanopartikeln in einem Lösungsmittel darstellt. In der Regel besitzen Dispersionskolloide eine polydisperse Partikelgrößenverteilung. Je nach Herstellungsprozess ist es auch möglich, monodisperse Dispersionskolloide herzustellen. In

**Abbildung 1** ist die Abgrenzung der Dimension von Kolloiden im Vergleich zu größeren und kleineren Partikeln dargestellt.



**Abbildung 1:** Abgrenzung des kolloid-dispersen Zustands von kleineren Molekülen und groben Diskontinuitäten nach Dörfler [25].

Neben den Dispersionskolloiden gibt es Molekülkolloide und Assoziationskolloide. Molekülkolloide bestehen aus Makromolekülen (Polymere, Biopolymere) und liegen meist in

geknäuelter Form vor. Bei Assoziationskolloiden handelt es sich um Systeme, die sich spontan zusammenlagern und in Lösung Mizellare Strukturen ausbilden. Darunter fallen unter anderem Biokolloide und Tenside. Die beiden letztgenannten Typen von Kolloiden werden in dieser Arbeit nicht näher behandelt [3, 25].

### 2.1.1 Eigenschaften von Nanopartikeln und Kolloiden

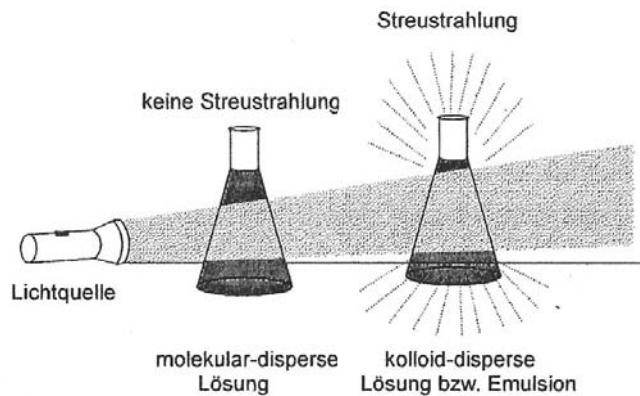
Prinzipiell besitzen Nanopartikel die Eigenschaften des Materials, aus dem sie hergestellt wurden. Im Vergleich zu wesentlich größeren Partikeln des gleichen Typs besitzen sie in der Regel eine höhere Reaktivität, was vor allem auf die – bezogen auf die Partikelmasse – wesentlich größere massenspezifische Partikeloberfläche zurückzuführen ist. Ursache für die erhöhte Reaktivität bei sehr hoher spezifischer Oberfläche ist, dass der Hauptanteil der am Aufbau des Partikels beteiligten Atome sich an der Partikeloberfläche befindet und diese sich in einem energetisch erhöhten Zustand befinden. Der erhöhte Zustand kommt zustande, weil die Atome an der Oberfläche weniger nächste Nachbar-Atome besitzen, mit denen sie in Wechselwirkung treten als Atome, die sich im Inneren des Partikels befinden. Dieser Anteil nimmt mit steigender Partikelgröße ab und damit auch die Reaktivität. **Tabelle 1** illustriert die Abnahme der Oberflächenatome mit steigender Partikelgröße [26, 27].

**Tabelle 1:** Anteil der Oberflächenatome in Abhängigkeit von der Partikelgröße nach [27].

Partikeldurchmesser [nm]	Anzahl an Atomen pro Partikel	Anteil an Oberflächenatomen in %
20	250.000	10
10	30.000	20
5	4.000	40
2	250	80
1	30	99

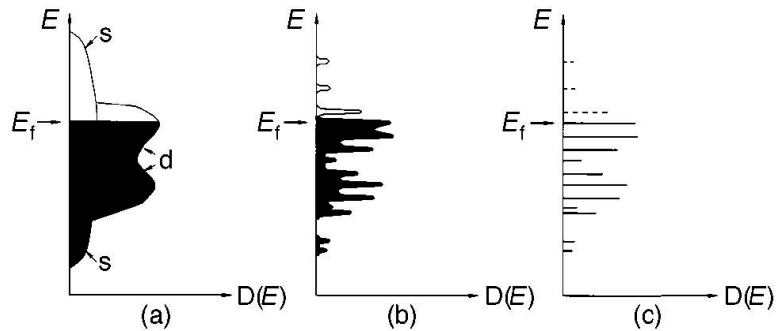
Neben der erhöhten spezifischen Oberfläche, welche allerdings in Lösung zur raschen Agglomeration der Partikel führen kann, treten weitere interessante Phänomene bei Nanopartikeln auf. Ein gemeinhin bekanntes Phänomen, welches bei kolloidalen Lösungen auftritt, ist der *Tyndall*-Effekt. Im Vergleich zu einer molekulardispersen Lösung („echte Lösung“) wird das Licht bei kolloiddispersen Lösungen an den feinen Partikeln gestreut, so dass ein durch die Lösung geschickter Lichtstrahl sichtbar wird. Dieser Effekt tritt auf, weil die streuenden Partikel wesentlich kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts sind und damit *Rayleigh*-Streuung beobachtet werden kann. Bei echten Lösungen tritt keine

Lichtstreuung auf und der Lichtstrahl ist beim Durchgang durch die Lösung nicht sichtbar. Dieser Sachverhalt ist schematisch in **Abbildung 2** dargestellt.



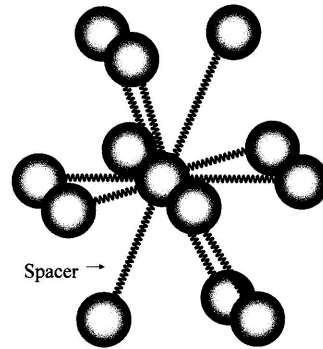
**Abbildung 2:** Schematische Darstellung des *Tyndall-Effekts* [25].

Neben dem bekannten *Tyndall-Effekt* treten bei wenigen Nanometer großen Kolloiden und Metallclustern, die von einem stabilisierenden Liganden umgeben sind, „quantum size“ Effekte auf, die zu völlig neuen elektronischen Eigenschaften des Materials führen. Die klassischen Gesetze der Festkörperphysik kommen bei diesen Clustern in der Größenordnung von 1-4 nm Partikelgröße nicht mehr zum tragen und werden durch quantenmechanische Betrachtungsweisen ersetzt. Charakteristika von Metallen wie spezifische Wärmekapazität, Suszeptibilität oder elektrische Leitfähigkeit gehen zumindest bei niedrigen Temperaturen verloren, wenn die Partikelgröße den unteren Nanometerbereich erreicht. Ursache für dieses Phänomen ist die beginnende Ausbildung von diskreten Energieniveaus unter Aufgabe der vollständigen Delokalisierung der beteiligten Elektronen. Im Vergleich zu einem einzelnen Molekül sind die Energieniveaus allerdings nicht vollständig ausgebildet. Bei Molekülen liegen weitgehend lokalisierte Elektronen vor, was bei den Nanoclustern nicht der Fall ist. Dies ist schematisch in **Abbildung 3** gezeigt.



**Abbildung 3:** Elektronische Besetzungszustände (schwarz/durchgezogen: besetzte Zustände; weiß/gestrichelt: unbesetzte Zustände;  $E_f$ : Fermi-Energie) in einem Metal (a) mit vollständig delokalisierten s- und d-Elektronen, welche die für Metalle typische Bandstruktur aufweisen; in einem Metallcluster (b) mit beginnender Ausbildung von diskreten Energieniveaus, und einem Molekül (c) mit vollständig lokalisierten Elektronen [28].

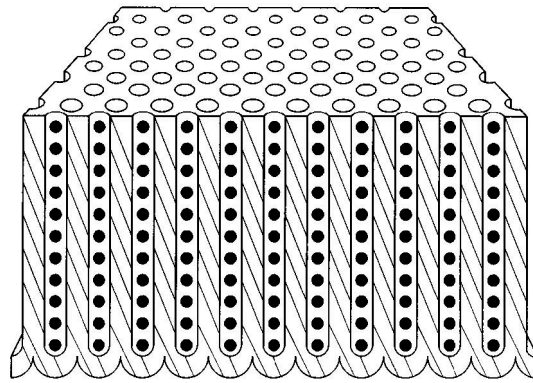
Beispiele für Kolloide und Cluster, die diese Eigenschaften besitzen sind CdSe Kolloide oder Ligand-stabilisierte Gold ( $Au_{55}$ )- und Palladium ( $Pd_5$ )-Cluster [28]. Um diese elektronischen Eigenschaften für nano-elektronische Anwendungen zu nutzen ist es nötig, die Kolloide und Cluster geordnet in einer, zwei oder drei Dimensionen (1D, 2D, 3D) anzuordnen, je nachdem wo ihre Anwendung liegen soll. Eine regelmäßige Anordnung der Cluster, wobei einzelne Elektronen zwischen den Clustern bei Anlegen einer ausreichenden Spannung tunneln können, ist eine Grundvoraussetzung um Materialien zu entwickeln, die beispielsweise als Schaltelemente im Nanomaßstab dienen sollen. Die erste erfolgreiche 3D-Anordnung von großen Metallclustern gelang durch den Einsatz von „Spacer“-Molekülen. Hier konnte erfolgreich ein größeres Netzwerk aus Palladium- und Gold-Clustern hergestellt werden, welches aber aufgrund der raschen Vernetzung keine besonders hohe Ordnung besitzt. In **Abbildung 4** ist eine idealisierte 3D-Anordnung von Clustern unter Einsatz von steifen „Spacer“-Molekülen gezeigt [28].



**Abbildung 4:** Idealisiertes 3D-Netzwerk aus Metallclustern unter Einsatz von „Spacer“-Molekülen [28].

Im Falle der 2D-Anordnung von Clustern gibt es zwei Strategien, die zur Ausbildung einer Cluster-Monoschicht auf einem Substrat führen. Eine ist die Selbstorganisation von ligand-stabilisierten Clustern auf einer glatten Oberfläche ohne jegliche chemische Wechselwirkung zwischen den Clustern oder den Clustern und der Oberfläche. *Andres* et al. realisierten dies erstmals bei mit Alkylthiol geschützten Gold-Clustern [29]. Die inerten Alkylthiol-Ketten können keine stärkeren Bindungen, die stärker als *Van-der-Waals* Kräfte sind, mit ihrer Umgebung ausbilden. Ein weiterer Ansatz besteht darin, die Cluster auf der Substratoberfläche zu fixieren. Dies wurde von *Schmid* et al. berichtet [30]. Hierbei wurde ein Ligand-stabilisierter Gold-Cluster auf einer Polyethylenimin-modifizierten Glimmer-Oberfläche (engl. mica) abgeschieden. Allerdings konnten hier keine Strukturen mit hoher Ordnung erzielt werden, lediglich einige Bereiche zeigten dicht gepackte Metallcluster.

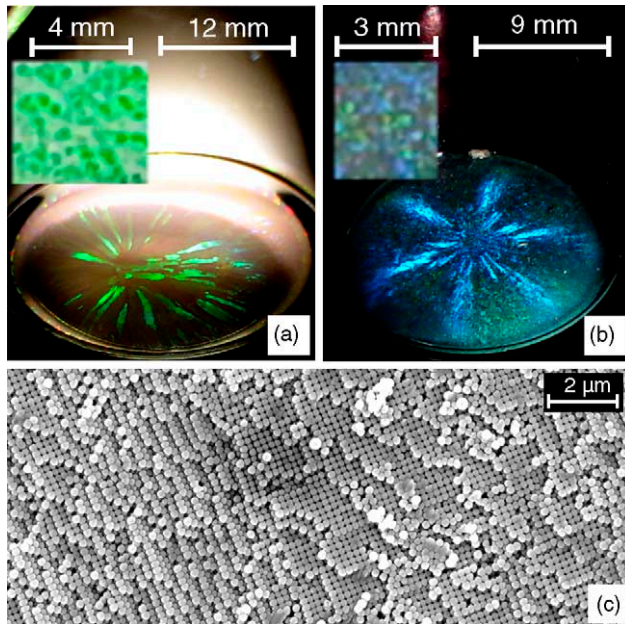
Da sich die Darstellung von geordneten 2D- und 3D-Cluster-Strukturen als schwierig erweist, ist das Primärziel die Erstellung von geordneten 1D-Strukturen, um Nanodrähte zu erzeugen. Dies kann beispielsweise über die Befüllung von parallel verlaufenden Poren in nanoporösen Aluminiumoxid-Membranen mit Clustern geschehen. Dies würde bei perfekter Befüllung zu einem Netzwerk aus  $10^9$ - $10^{11}$  Nanodrähten pro  $\text{cm}^2$  führen. Ein solche perfekt befüllte Membran ist in **Abbildung 5** gezeigt [28].



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung einer perfekt mit Clustern befüllten nanoporösen Aluminiumoxid-Membran [28].

Auch hierbei ergeben sich Schwierigkeiten bei der Befüllung. Abschließend lässt sich sagen, dass die Erstellung von geordneten 1D-, 2D-, 3D-Strukturen aus Clustern, welche aufgrund ihrer Größe „quantum size“ Effekte aufweisen, ein zukunftssträchtiges Arbeitsgebiet ist, aber bei der Synthese auch in Zukunft noch einige Schwierigkeiten zu bewältigen sind [2, 28, 30]. Neben den eben beschriebenen Nanomaterialien, welche sich „quantum size“ Effekte zunutze machen und die Entwicklung neuer elektronischer Bauteile ermöglichen, können aus Nanomaterialien und Kolloiden so genannte 3D photonische Kristalle dargestellt werden. Das Interesse an derartigen Materialien liegt in ihrer Eigenschaft begründet, den Lichtfluß manipulieren zu können. Dies ist möglich, wenn die Gitterparameter der organisierten Teilchen eine Größenordnung erreichen, die der Wellenlänge von elektromagnetischer Strahlung entspricht [31]. Üblicherweise werden photonische Kristalle durch spontane Selbstorganisation von monodispersen, kolloidalen sphärischen Partikeln dargestellt. Meist werden Polymerpartikel oder Silica verwendet, da diese Materialien in monodisperser, sphärischer Form gut zugänglich sind. Eine Möglichkeit, um opaleszierende Kristalle aus Silica-Partikeln zu erzeugen, ist die Selbstorganisation der Partikel in wässriger Lösung über Sedimentation in zylindrischen Gefäßen mit einem konvexen Boden. Hierbei gilt zu beachten, dass die Partikelkonzentration nicht zu hoch gewählt wird, da sich die synthetischen Opale ansonsten nicht ausbilden. *Landon* et al. gelang es so, Strukturen zu erzeugen, die unter Lichteinstrahlung wie Sternenfeuer aussehen [32]. Dies ist in **Abbildung 6** zu sehen.

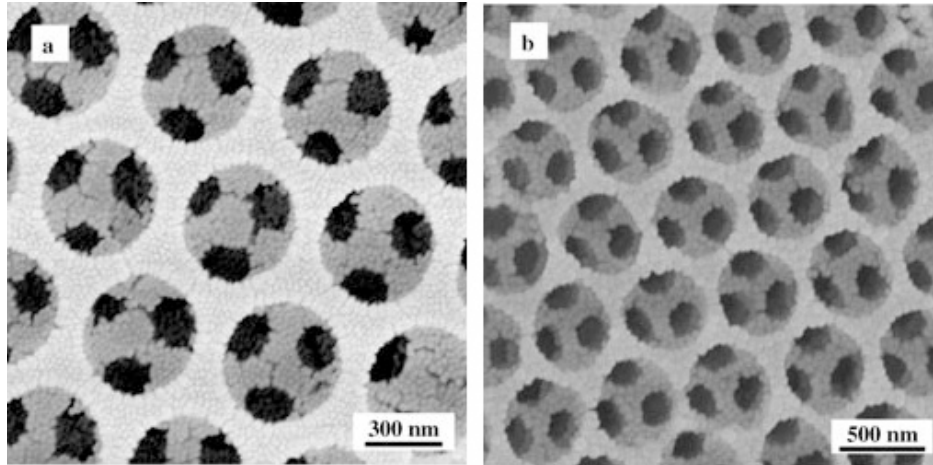




**Abbildung 6:** Opaleszierende Strukturen, erzeugt aus 200 nm Silica-Partikeln (a) und Polymer-beschichteten 200 nm Silica-Partikeln (b). REM-Aufnahme der strukturellen Anordnung der 200 nm Silica-Partikel (c) [32].

Eine andere Möglichkeit, um photonische Kristalle zu erzeugen, ist die Verwendung von kolloidalen Kristallen (Silica, Latex) als Opfermatrix, um inverse synthetische Opale oder hochgeordnete makroporöse 3D-Strukturen zu erzeugen. Diese makroporösen 3D-Strukturen können eine so genannte vollständige photonische Bandlücke (PBG, photonic bandgap) im sichtbaren Licht aufweisen. Bei einer vollständigen PBG ist es dem eingestrahlt Licht nicht möglich, sich in irgendeiner Richtung im Inneren des Kristalls auszubreiten. Inverse Opale werden üblicherweise durch Einbringen des gewünschten Materials (Monomer, Polymer, Nanopartikel) in den kolloidalen Kristall (Opfermatrix) dargestellt. Das eingebrachte Material wird anschließend falls notwendig chemisch oder thermal behandelt, um es zu verfestigen. Abschließend wird die Opfermatrix entfernt. Auf diese Art und Weise konnten schon polymere, halbleitende und metallische inverse Opale synthetisiert werden [33]. Die Größe und Frequenz der PBG des synthetisierten Materials ist abhängig von der Partikelgröße des Templats (Opfermatrix) und der Dielektrizitätskonstante des eingebrachten Materials. Um nun eine vollständige PBG zu erhalten ist es weiterhin nötig, dass der inverse Opal transparent und die Dielektrizitätskonstante hoch ist (Brechungsindex  $> 2,8$ ). Um eine variable PBG zu erzeugen, wird ein Füllmaterial benötigt, welches eine variable Dielektrizitätskonstante besitzt. Dies kann mit Metallpartikeln als Füllmaterial erreicht werden, welche mit einem Dielektrikum beschichtet sind. Beispielsweise konnte aus mit Silica-beschichteten Gold-Nanopartikeln ( $\text{Au}@\text{SiO}_2$ ) ein solches System mit einstellbaren optischen Eigenschaften

erzeugt werden und zwar durch Variation der Schichtdicke der Silica-Beschichtung [34]. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM, Rasterelektronenmikroskop) des so erzeugten inversen Opals ist in **Abbildung 7** dargestellt.

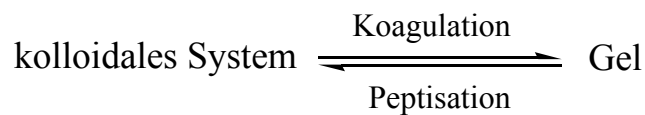


**Abbildung 7:** REM-Aufnahmen von inversen Opalen aus Au@SiO<sub>2</sub> mit 8 nm (a) und 28 nm (b) Schichtdicke der Silicaschicht, hergestellt durch Co-Kristallisation mit 640 nm sphärischen Polystyrol (PS)-Partikeln und anschließender Entfernung des PS-Templats [34].

3D-Kristalle werden weiterhin als Template genutzt, um makroporöse Materialien mit einem hohen Ordnungsgrad herzustellen, die als beugende Elemente dienen, um Sensoren, Filter, Schalter und andere optische und elektro-optische Bausteine herzustellen [35]. Neben den 3D-Kristallen werden auch die Eigenschaften von 2D-Kristallen untersucht, welche ebenfalls einen hohen Ordnungsgrad aufweisen. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass eine Polystyrol-Partikelmatrix als Anordnung von Mikrolinsen fungieren kann, welche zur Bildbearbeitung genutzt werden kann [2, 36].

Neben den eben beschriebenen Phänomenen, die bei der strukturierten Anordnung von Nanopartikeln und Kolloiden in festen Netzwerken auftreten, ist bei Dispersionskolloiden oder Solen die Alterung in Lösung die wichtigste Eigenschaft. Der Alterungsprozess selbst stellt das Bestreben der Dispersion dar, einen thermodynamisch stabilen Zustand zu erreichen. Die Alterungsgeschwindigkeit selbst ist abhängig von verschiedenen Faktoren wie der Löslichkeit und Größe der kolloidalen Partikel, der Grenzflächenspannung, des Diffusionskoeffizienten und der Temperatur. Der Theorie nach sollten streng monodisperse, kolloidale Systeme nicht altern, in der Praxis altern auch diese Systeme, nur wesentlich langsamer. Der Alterungsprozess kann durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden, da Löslichkeit und Diffusionskoeffizient bei steigender Temperatur zunehmen. Diese Tatsache wird als *Ostwald-Reifung* bezeichnet und beispielsweise zur Herstellung photographischer

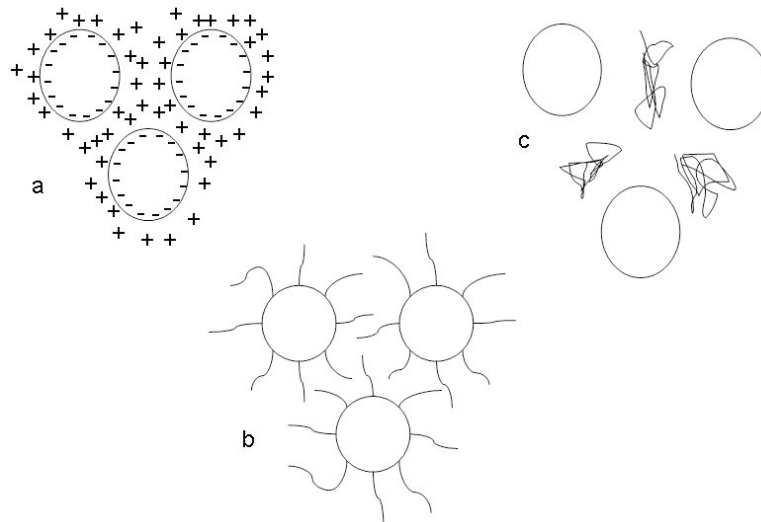
Emulsionen genutzt. Die Alterung eines kolloidalen Systems ist also der natürliche Prozess, der zum Zerfall der Dispersion führt. Das Ende des Vorgangs stellt die vollständige Entmischung der beiden Phasen dar. Die Alterung kann durch Elektrolytzugabe beschleunigt werden, da der Elektrolyt das kolloidale System destabilisiert. Dies wird als Elektrolytkoagulation bezeichnet. Dabei lagern sich die Partikel zu größeren Verbänden, den Agglomeraten zusammen, wobei ihre Gestalt erhalten bleibt. Erst wenn nachgeschaltete Prozesse wie Sinterung oder Rekristallisation eintreten, ist die Koagulation irreversibel und kann nicht durch Peptisation rückgängig gemacht werden. Das Endprodukt dieses Prozesses ist ein Koagulat, welches meist die Struktur eines Gels besitzt. Für eine reversible Koagulation gilt das Sol-Gel-Gleichgewicht:



Dies wird auch als Sol-Gel-Übergang bezeichnet. Die Koagulation eines Sols bzw. ihre Geschwindigkeit ist ein wichtiges Charakteristikum des kolloidalen Systems und Ausdruck der Stabilität des Systems. Auf die Stabilität und Stabilisierungsmechanismen von Dispersionskolloiden wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen [25].

### 2.1.2 Stabilität kolloidaler Systeme

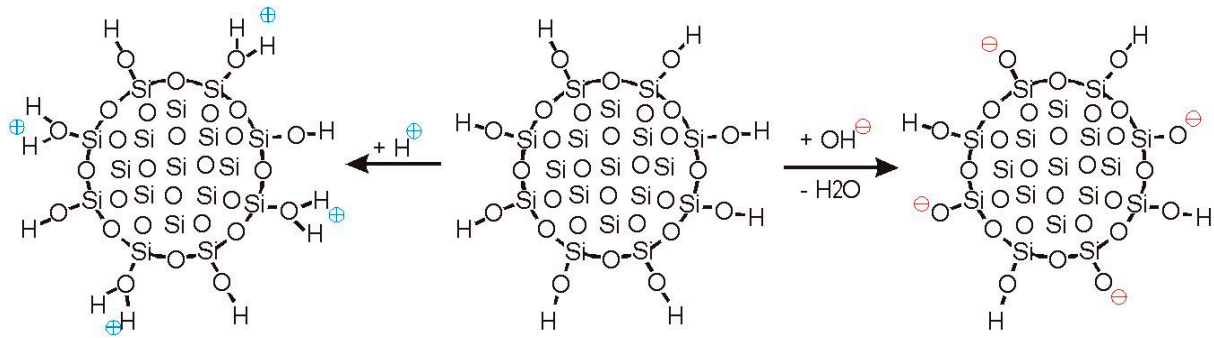
Kolloide sind nur stabil, solange die Teilchen durch abstoßende Kräfte auseinander gehalten werden. Es gibt 3 bekannte Stabilisierungsmechanismen: die elektrostatische Stabilisierung, die sterische Stabilisierung und die Verarmungsstabilisierung. Die elektrostatische Stabilisierung tritt bei Partikeln auf, welche eine geladene Oberfläche besitzen. Die geladene Oberfläche wird durch Gegenionen kompensiert, welche sich in einer diffusen Ionenschicht um die Teilchen befinden. Die Abstoßung zwischen den diffusen Ionenschichten stabilisiert die kolloiddisperse Lösung. Da zwischen den Teilchen auch anziehende *Van-der-Waals-Kräfte* wirken, werden Dispersionen unter bestimmten Bedingungen instabil. Der Einfluss der abstoßenden und anziehenden Kräfte wird mit der *DLVO-Theorie* (nach den Entdeckern *Derjaguin*, *Landau*, *Verwey*, *Overbeek*) beschrieben. Auf diese Theorie wird im Folgenden noch genauer eingegangen.



**Abbildung 8:** Übersicht über die Stabilisierungsmöglichkeiten kolloidaler Teilchen nach [3]: elektrostatische Stabilisierung (a), sterische Stabilisierung (b) und Verarmungsstabilisierung. (c)

Eine sterische Stabilisierung tritt dann auf, wenn Makromoleküle durch Adsorption oder über Bindungen fest an der Teilchenoberfläche haften. Durch das Makromolekül auf der Oberfläche bleiben die Teilchen durch osmotische Effekte weit genug voneinander entfernt, so dass eine stabile Dispersion entsteht. Daneben existiert auch eine elektrosterische Stabilisierung. Diese tritt auf, wenn beispielsweise das Makromolekül Ladungen besitzt. Im Prinzip stellt sie eine Mischung aus den beiden beschriebenen Stabilisierungsmöglichkeiten dar. Bei der Verarmungsstabilisierung wird eine Stabilisierung des Systems durch eine ausreichend hohe Polymerkonzentration gewährleistet. Auf die sterische Stabilisierung und Verarmungsstabilisierung wird im Weiteren nicht weiter eingegangen. Eine Übersicht über die Stabilisierungsmechanismen zeigt **Abbildung 8**.

Wie bereits erwähnt, spielt die Oberflächenladung von Partikeln eine große Rolle für ihre Stabilität. Die Oberflächenladung ist keine fixe Größe, sondern ändert sich mit den chemischen Parametern des Systems. Bei Metalloxiden z.B. entstehen Oberflächenladungen durch Adsorption und Desorption von Protonen an Hydroxyl- oder Sauerstoffionen an der Partikeloberfläche. Die Ladung und die Ladungsmenge in einem solchen System sind demnach abhängig vom pH-Wert der Dispersion. Im Sauren besitzen Metalloxide in der Regel eine positive Ladung, da hier an der Oberfläche vorhandene Hydroxyl-Gruppen protoniert vorliegen. Bei steigendem pH-Wert nimmt die Ladung ab, durchläuft den Ladungsnullpunkt (isoelektrischer Punkt, iep) und nimmt im Basischen negative Werte an. Dies ist für  $\text{SiO}_2$  schematisch in **Abbildung 9** dargestellt.

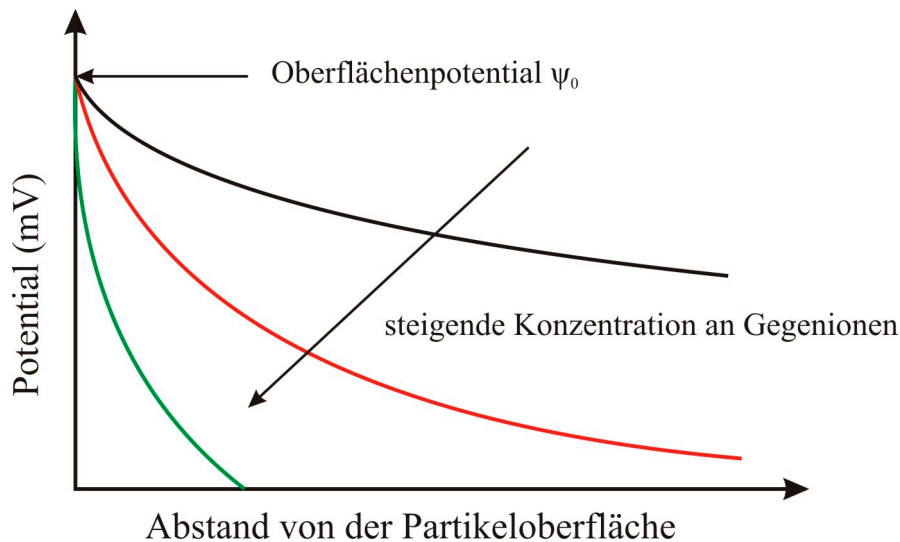


**Abbildung 9:** Schematische Darstellung der Änderung der Oberflächenladung von Silica mit dem pH-Wert.

Sulfide, salzartige Kolloide, Metalle, Tonminerale und organische Polymere besitzen andere Mechanismen, die zur Entstehung der Oberflächenladung beitragen. Auf diese wird im weiteren Verlauf nicht näher eingegangen, da sich die vorliegende Arbeit ausschließlich mit Metalloxiden befasst.

Die Oberflächenladungen werden durch Gegenionen kompensiert, die eine diffuse Ionenschicht um die Teilchen bilden (Modell von *Gouy* und *Chapman*). Betrachtet man Teilchen mit einer negativen Oberflächenladung, so fällt das Potential von seinem Maximum  $\psi_0$  (Oberflächenpotential) exponentiell mit dem Abstand von der Partikeloberfläche ab. Gleichzeitig nimmt mit steigendem Abstand die Konzentration an Gegenionen (hier Kationen) und an Coionen (Anionen) zu, so dass die Ladungsneutralität in der Lösung gewahrt bleibt. Mit steigender Elektrolytkonzentration nimmt das Potential stärker ab, wenn die Ladungsdichte an der Oberfläche konstant bleibt. Dies ist in **Abbildung 10** gezeigt.

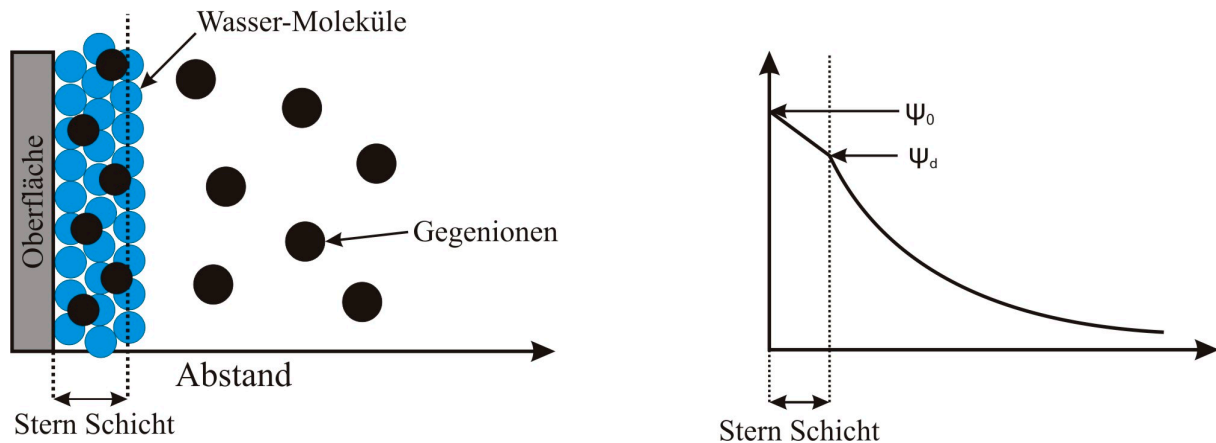
Ein Nachteil des *Gouy-Chapman-Modells* ist, dass es für ebene Oberflächen abgeleitet wurde und nur die Anwesenheit eines einzigen, symmetrischen Elektrolyten berücksichtigt. Für kugelförmige Teilchen mit Doppelschichten existieren nur numerische Lösungen. Ebenso werden bei diesem Modell Ionen als Punktladungen angesehen. Daher gibt es aufgrund der endlichen Ausdehnung von Gegenionen und Coionen einen Minimalabstand, auf den sich die Ionen der Grenzfläche nähern können. Eine weitere Folge der endlichen Ionengröße ist, dass die Anzahl der Ionen in unmittelbarer Nähe zur Grenzfläche einen Maximalwert nicht überschreiten kann, was bei höheren Oberflächenpotentialen zu unrealistisch hohen Konzentrationen dieser Ionen führt. Ein anderer Nachteil des *Gouy-Chapman-Modells* ist, dass unterschiedliche Ionen gleicher Wertigkeit genau die gleichen elektrostatischen Wechselwirkungen hervorrufen müssten, da sie als Punktladungen angesehen werden. Dies ist schon im einfachen Fall der Alkalimetalle nicht der Fall.



**Abbildung 10:** Verlauf des elektrostatistischen Potentials nach Gouy-Chapman mit steigender Elektrolytkonzentration nach [3].

Das Modell von *Stern* trägt entscheidende Verbesserungen zum *Gouy-Chapman-Modell* bei. Hierbei wird angenommen, dass ein gewisser Anteil an Gegenionen in einer Schicht an der Oberfläche fest adsorbiert bleibt. Die restlichen Gegenionen bilden die diffuse Schicht aus. Die Ionen sind hierbei nicht zwangsläufig direkt an der Oberfläche adsorbiert. Besonders bei stark hydratisierten Ionen (Kationen) werden diese durch Wassermoleküle von der Oberfläche getrennt. In der Regel sind nicht hydratisierte Anionen direkt an der Partikeloberfläche fest adsorbiert. Beim *Stern-Modell* wird im einfachsten Fall ein linearer Abfall des elektrostatistischen Potentials vom ursprünglichen Oberflächenpotential  $\psi_0$  auf das Stern-Potential  $\psi_d$  in der Schicht der adsorbierten Ionen angenommen. In der diffusen Schicht fällt auch hier das Potential exponentiell ab. Dies ist in **Abbildung 11** für den Fall von adsorbierten Kationen dargestellt.

Für die Stabilität der Dispersion ist also nicht das Oberflächenpotential  $\psi_0$ , sondern das Stern-Potential  $\psi_d$  maßgeblich. Je stärker die Adsorption in der *Stern-Schicht* ist, umso kleiner wird bei gleich bleibendem  $\psi_0$  das *Stern-Potential*. Daher nimmt bei steigender Adsorption die Stabilität bei gleich bleibendem  $\psi_0$  ab. Deshalb ist eine Anfälligkeit gegenüber hoher Elektrolytkonzentration bei hohem  $\psi_0$  nicht mehr verwunderlich, da hier die Adsorption auch stärker ausgeprägt ist. Mit dem *Gouy-Chapman-Modell* konnte dies nicht erklärt werden. Mit dem *Stern-Modell* kann auch eine auftretende Umladung der Oberfläche erklärt werden. Werden mehr Ionen adsorbiert als zur Neutralisation der Oberflächenladung nötig, tritt eine Umladung auf. Dies ist häufig bei mehrwertigen Ionen zu beobachten, da diese nicht äquivalent, sondern äquimolar gebunden werden.



**Abbildung 11:** Verteilung der Gegenionen und Verlauf des Stern-Potentials nach [3].

Die Modelle von *Stern* und *Gouy-Chapman* liefern eine Erklärung für die elektrochemische Doppelschicht und den Potentialverlauf um geladene Teilchen. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei kolloidalen Teilchen lässt sich mit der *DLVO-Theorie* erklären. Dazu muss einerseits die elektrostatische Abstoßung  $V_R$  zwischen den Teilchen berücksichtigt werden (**Gleichung 1**) [3, 37-40].

$$\text{Gleichung 1: } V_R = \frac{a}{v} \cdot \frac{32 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot (RT)^2}{F^2} \cdot \gamma^2 \cdot e^{-\kappa H}$$

$$\text{mit: } \gamma = \frac{\left( e^{\frac{z}{2}} - 1 \right)}{\left( e^{\frac{z}{2}} + 1 \right)}; z = \frac{v \cdot F \cdot \psi_0}{RT}$$

$a$  = Partikelradius

$H$  = Abstand kugelförmiger Teilchen

$v$  = Ionenladung

$1/\kappa$  = Debye-Hückel-Länge (Maß für Ausdehnung der diffusen Schicht)

$\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante

$\varepsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante, Vakuum

$F$  = Faraday-Konstante

$\psi_0$  = Oberflächenpotential

Andererseits sind die anziehenden *Van-der-Waals-Kräfte*  $V_A$  zu berücksichtigen (**Gleichung 2**) [3, 37, 39, 40].

**Gleichung 2:** 
$$V_A = -\frac{A}{12} \left( \frac{a}{d} \right)$$

A = Hamaker-Konstante

a = Partikelradius

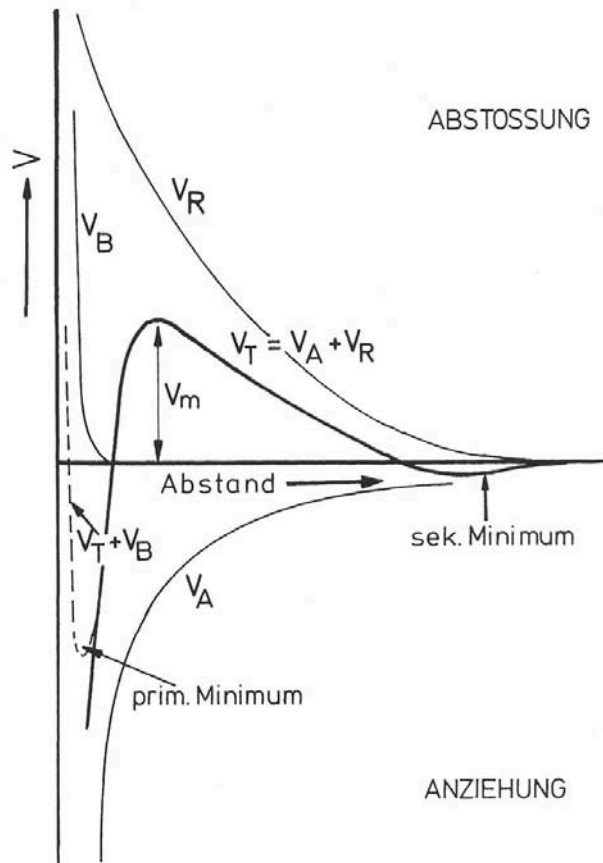
d = Abstand zweier Teilchen

Bei der Hamaker-Konstante A handelt es sich um eine Materialkonstante, die bei gegebener Geometrie die Intensität der *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen bestimmt. A ist in erster Näherung eine vom Elektrolytgehalt der Dispersion und dem Abstand der Teilchen unabhängige Materialkonstante. Sowohl  $V_A$  als auch  $V_R$  stellen eine Näherung zur Berechnung der Wechselwirkungen zwischen kugelförmigen Teilchen dar. Zusätzlich muss bei der Betrachtung der Gesamtwechselwirkung noch die *Bornsche* Abstoßung  $V_B$  berücksichtigt werden für den Fall, dass sich die Partikel berühren. Für die Gesamtwechselwirkung zwischen 2 kugelförmigen Partikeln ergibt sich somit das Gesamtpotential gemäß **Gleichung 3** [3, 37, 39, 40].

**Gleichung 3:** 
$$V_T = V_A + V_R + V_B$$

Dies ist in **Abbildung 12** graphisch anhand des Potentialverlaufs dargestellt. Da bei sehr kleinen Abständen der Wert von  $V_A$  immer größer als der von  $V_R$  ist, entsteht ein Potentialmaximum, welches zu kleinen Abständen hin sehr steil abfällt. Da bei Berührung der Partikel  $V_B$  wirksam wird, ergibt sich ein sehr tief liegendes primäres Minimum, das allerdings für die Stabilität der Dispersion wenig Bedeutung hat. Bei sehr großen Abständen zwischen den Partikeln liegt das sehr flache sekundäre Minimum. Eine stabile Dispersion liegt dann vor, wenn  $V_m = V_{T, \max}$  stark ausgeprägt ist.  $V_m$  ist vom Elektrolytgehalt der Lösung abhängig. Bei sehr niedrigen Konzentrationen ist es nur schwach ausgeprägt und ein zu hoher Elektrolytzusatz erniedrigt  $V_m$  so stark, dass die Dispersion instabil wird und koaguliert. Die *DLVO-Theorie* unter Einbezug der Modelle von *Gouy-Chapman* und *Stern* stellt eine probate Methode dar, um den Potentialverlauf aufgrund der Wechselwirkungen zweier kolloidaler Partikel sowie der einzelnen Partikel zu beschreiben. Da die Oberflächenladung ein theoretischer, berechneter Wert und messtechnisch nicht zugänglich ist, kann die Messung des Zeta- Potentials zur Abschätzung der Oberflächenladung und Stabilität von Kolloiden und Nanopartikeln herangezogen werden. Auf das Messprinzip und die Grundlagen wird in Abschnitt 2.3.3 genauer eingegangen.





**Abbildung 12:** Gesamtwechselwirkung  $V_T$  zwischen zwei Partikeln mit elektrostatischer Abstoßung  $V_R$ , *Van-der-Waals* Anziehung  $V_A$  und *Bornscher* Abstoßung. Eine stabile Dispersion liegt vor, wenn das Potentialmaximum  $V_m$  stark ausgeprägt ist [3, 39, 40].

### 2.1.3 Herstellung von Nanopartikeln und Kolloiden

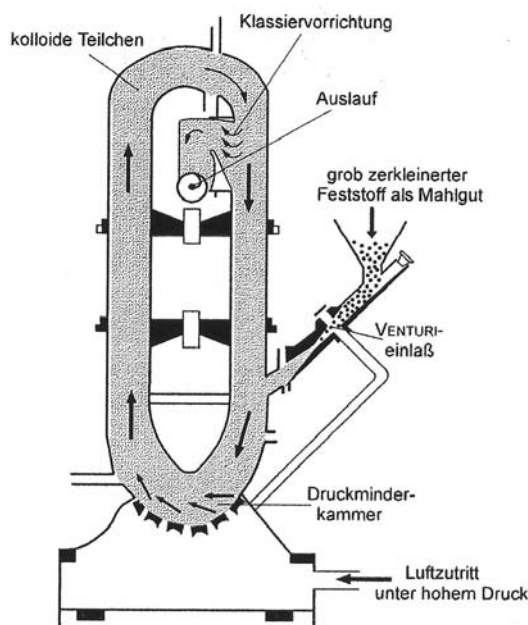
Zur Herstellung von Nanopartikeln und Kolloiden gibt es zwei unterschiedliche Herangehensweisen, nämlich die so genannten Top Down-Verfahren, andererseits die Bottom Up-Verfahren. Beim Top Down-Verfahren werden aus groben Materialien durch mechanische Zerkleinerung Nanopartikel erzeugt.

Beim Bottom Up-Verfahren wird zumeist von Molekülen bzw. Ionen ausgegangen, die sich in Lösung oder in der Gasphase befinden. Ausgehend von diesen werden die Nanopartikel meist durch Kondensationsreaktionen erzeugt (daher auch der allgemeine Begriff der Kondensation). Einen Überblick über beide Verfahren zeigen die nächsten beiden Abschnitte.

#### 2.1.3.1 Top Down-Verfahren

Die Herstellung von Kolloiden und Nanopartikeln über Top Down-Verfahren stellt eine große Herausforderung an die verwendeten Geräte dar, da zur Zerkleinerung von Materialien auf die kolloidale Größe zumeist enorme Scherkräfte nötig sind. Dazu werden klassische

Zerkleinerungsgeräte wie Brecher (Backen-, Walzen-, Kegelbrecher etc.), Homogenisatoren, Hochdruckhomogenisatoren, und Mühlen (Kugel-, Walzen-, Prall-, Strahlenmühlen etc.) eingesetzt. Meist ist es aber nicht möglich, mit diesen Geräten in die kolloidalen Dimensionen vorzustoßen. Der Anteil an kolloidalem Material ist im Vergleich zu den gröberen Fraktionen meist gering. Gerade bei Trockendispergiermethoden ist für die Partikelgröße bei ca.  $3\mu\text{m}$  eine untere Grenze erreicht. Bei Nassdispergierverfahren kann eine Partikelgröße von ca. 200 nm erreicht werden. Eine weitere Zerkleinerung ist auch hier nicht möglich, da die feinen Partikel bei längerem Dispergiervorgang zu agglomerieren beginnen [3, 25, 41].

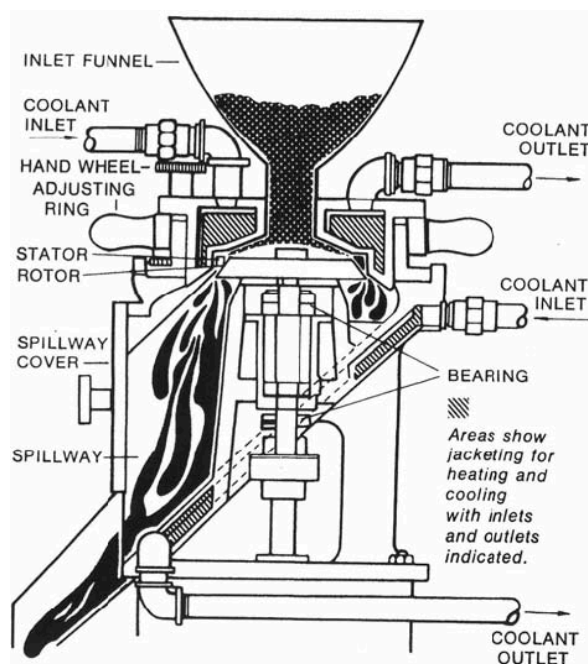


**Abbildung 13:** Schematische Darstellung einer Düsenmühle zur Erzeugung kolloidaler Materialien [25].

Eine gute Möglichkeit um Kolloide darzustellen ist die Düsenmühle (**Abbildung 13**). Hier wird das Mahlgut mit Geschwindigkeiten von 250 bis 700 km/h in einem geschlossenen Kreislauf bewegt. Die Zerkleinerungswirkung beruht auf dem physikalischen Prinzip, dass durch Einblasen von Luft unter hohem Druck oder Hochdruckdampf in die Druckvermindererkammer das vorzerkleinerte Mahlgut in den Kreislauf gebracht wird. Dort prallen die Partikel mit hoher Geschwindigkeit aufeinander und zerkleinern sich durch gegenseitige Zusammenstöße (autogene Zerkleinerung). Größere Teile werden im Kreislauf geführt, die kolloidalen Teilchen werden hingegen in der Klassiervorrichtung abgetrennt.

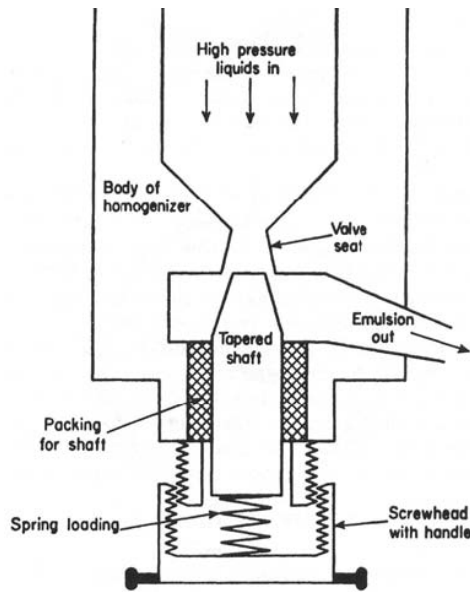
Eine andere Möglichkeit bietet das Schwingverfahren. Hier erfolgt das Zermahlen zu sehr kleinen Partikeln in einer gewöhnlichen Kugelmühle auf einem Schwingtisch (ca. 50 Schwingungen/s). Auch mit Nassmahlverfahren ist es möglich, in Kugelmühlen unter Einsatz von Stabilisatoren stabile Dispersionen zu erzeugen. Auch mit der Kolloidmühle ist es

gelungen feinste Partikel zu erzeugen. Die Zerkleinerungswirkung beruht hier darauf, dass der Rotor die in die Gegenhalter des Gehäuses eingreifenden Schläger schnell durch die Mahlgutsuspension bewegt. Auf der Schlägerrückseite entstehen so Kavernen, die jeweils beim Durchkämmen der Gegenhalter abreißen, von nachfolgenden Schlägern erfasst werden und dabei mit großer Energie implodieren. Dieses mit hoher Frequenz wiederkehrende Auseinanderreißen und Zusammenprallen der Flüssigkeit (Kavitation) zertrümmert die suspendierten Partikel. **Abbildung 14** zeigt eine vertikale Kolloidmühle, bei der der Abstand zwischen Rotor und Stator eingestellt werden kann, um so unterschiedlich feine Partikel zu erzeugen [37, 41].



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung einer vertikalen Kolloidmühle [37].

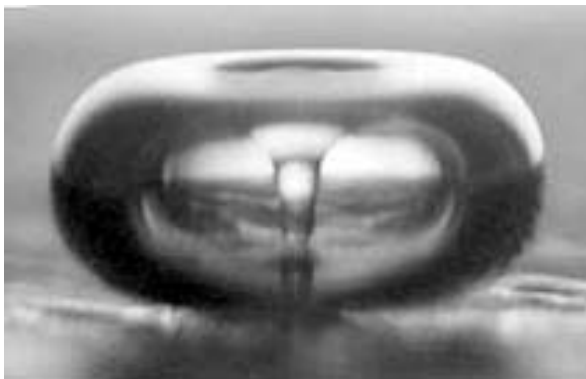
Über Hochdruckhomogenisatoren ist es möglich stabile Dispersionen herzustellen. Dieses Verfahren wird beispielsweise zur Homogenisierung von Milch angewandt. Hier wird die Vordispersion mit hohem Druck und hoher Strömungsgeschwindigkeit durch den engen, verstellbaren Spalt des Homogenisierkopfes (bis zu 300 m/s) gepresst und hierbei die Partikel gespalten. Der Betriebsdruck hängt von der eingestellten Spaltbreite ab. Der Vorteil an dieser Anlage ist, dass sie hohe Scherkräfte erzeugt, aber keine mechanischen Teile zur Zerkleinerung nutzt. Eine schematische Darstellung zeigt **Abbildung 15** [37, 41].



**Abbildung 15:** Schematische Darstellung eines Hochdruckhomogenisators [37].

Weiterhin ist auch eine Zerkleinerung durch Ultraschall möglich. Das Zerkleinerungsprinzip hierbei beruht darauf, dass es durch den Ultraschall in Flüssigkeiten zur Entstehung von Gasblasen kommt (Kavitation). Beim Kollabieren der Gasblasen schießt der Flüssigkeitsstrahl von einer Seite mit sehr hoher Geschwindigkeit (ca. 500 m/s) durch das Gasbläschen und trifft auf der anderen Seite z.B. auf die Oberfläche eines zu dispergierenden Feststoffs. Dabei entstehen hohe Drücke und Temperaturen, die zur Zerkleinerung des Materials führen.

**Abbildung 16** zeigt den Zerfall einer Kavitationsblase [37].



**Abbildung 16:** Zerfall einer Kavitationsblase bei der Ultraschallbehandlung einer Flüssigkeit [37].

### 2.1.3.2 Bottom Up-Verfahren

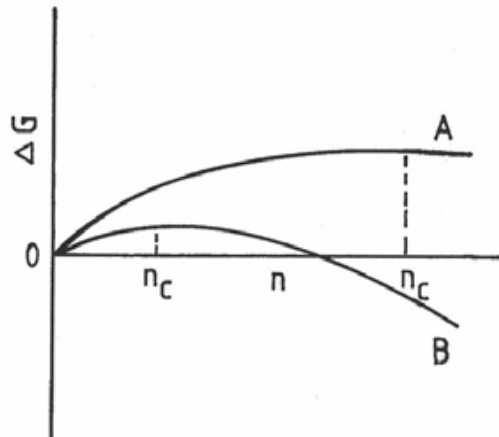
Bei den Bottom Up-Verfahren, auch als Kondensationsverfahren bezeichnet, erfolgt der Aufbau von kolloidalen Partikeln aus einer Lösung oder der Gasphase durch – allgemein ausgedrückt – Zusammenfügen von Molekülen, Ionen oder Atomen. Die Schwierigkeit

hierbei ist nicht das Zusammenlagern der Bausteine an sich, sondern das kontrollierte Partikelwachstum. Die resultierenden Partikel sollen nicht über die kolloidale Dimension hinaus wachsen, daher ist es nötig das Teilchenwachstum zu kontrollieren und gegebenenfalls zu stoppen.

Eine Möglichkeit zur Erzeugung kolloidaler Dispersionen ist das Ausfällen aus der Lösung durch Zugabe eines Nichtlösemittels. Dies erfolgt beispielsweise bei der Fällung von kolloidalem Schwefel aus ethanolischer Lösung durch Wasserzugabe. Ein technisch bedeutendes Produkt wird ebenfalls auf diese Art und Weise hergestellt. Carotenoide müssen aufgrund ihrer Unlöslichkeit in Wasser kolloidal eingesetzt werden und stellen ein wichtiges Additiv in der Nahrungs- und Futtermittelindustrie dar. Dazu werden die grobkristallinen Carotenoide bei 140-170 °C in einem wassermischbaren Lösungsmittel wie Aceton gelöst und anschließend durch Zugabe von Wasser kolloidal ausgefällt. Dem Wasser werden Schutzkolloide beigemischt, um das Partikelwachstum der Carotenoidteilchen einzuschränken und ihre Koagulation zu verhindern [3, 25, 37].

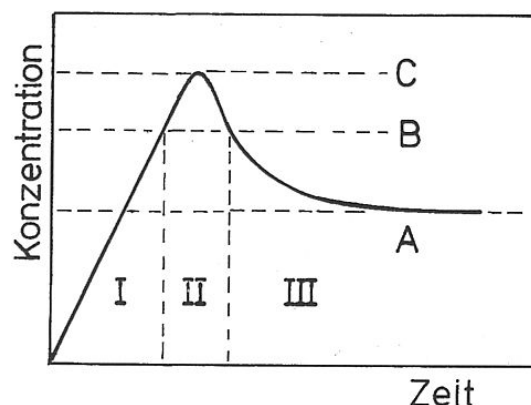
Eine weitere Fällungsreaktion zur Herstellung kolloidaler Partikel ist die ionische Fällungsreaktion. Dazu ist es nötig nicht nur das Löslichkeitsprodukt sondern auch die kritische Keimbildungskonzentration eines gelösten Stoffes zu überschreiten, was erst bei einer gewissen Übersättigung gegeben ist. Die Ursache hierfür liegt an dem zunehmenden Einfluss der Oberflächenenergie bei sinkender Partikelgröße. Dies führt dazu, dass die Löslichkeit im nanoskopischen Größenbereich über das Löslichkeitsprodukt des grobdispersen Systems hinaus geht und deshalb ein Ausfällen erst bei einer kritischen Übersättigung möglich ist. Keime, aus denen die Partikel wachsen können, entstehen also erst bei einer ausreichenden Übersättigung, da bei steigender Übersättigung die Barriere, die zur Bildung von stabilen Keimen führt energetisch tiefer liegt und die kritische Größe der Keime abnimmt. Bis zu dem Punkt an dem die Bedingung erreicht wird, die zur Bildung und Wachstum von Keimen führt (**Abbildung 17**). Das Wachstum der Keime ist proportional zur Übersättigung, d.h. eine hohe Übersättigung führt zu einem schnellen Wachstum der Keime. Kolloidale Teilchen werden aber nur erreicht, wenn die Übersättigung – der Vorrat an gelösten Bausteinen – abgebaut wird, solange die Teilchen kolloidale Dimensionen besitzen. Das heißt, dass zur Erzeugung kolloidaler Partikel eine ausreichend hohe Übersättigung vorliegen muss, um in kurzer Zeit möglichst viele Keime auszubilden. Es sollten deshalb verdünnte Lösungen verwendet werden, damit die Übersättigung rechtzeitig unterschritten

wird. Dies bedeutet gleichzeitig, dass die Übersättigung dafür verantwortlich ist, ob monodisperse Teilchen entstehen oder nicht.



**Abbildung 17:** Änderung der freien Energie eines Keims mit der Größe für den Fall einer geringen Übersättigung (A) und einer hohen Übersättigung (B).  $n$  entspricht der Anzahl der Bausteine und  $n_c$  stellt die kritische Größe dar, ab der Keime wachsen (aus [3] nach [42]).

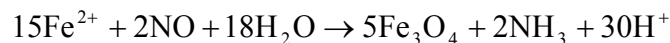
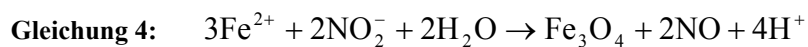
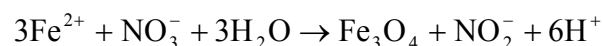
Bleibt die Übersättigung bei beginnendem Teilchenwachstum so hoch, dass neue Keime entstehen, bildet sich ein polydisperses System aus (Übersättigung liegt höher als B in **Abbildung 18**). Sinkt die Übersättigung schnell genug ab, so dass keine neuen Keime gebildet werden, wachsen nur die vorhandenen Teilchen zu einem monodispersen System weiter an (Übersättigung liegt niedriger als B in **Abbildung 18**). Daher sind niedrige Ausgangskonzentrationen eine Notwendigkeit, um monodisperse Systeme zu erzeugen. Die Bedingungen, die zur Ausbildung von monodispersen Systemen notwendig sind, sind im *La Mer*-Diagramm in **Abbildung 18** zusammengefasst.



**Abbildung 18:** Im *La Mer*-Diagramm entspricht A der Löslichkeit grobdisperser Teilchen, B der Keimbildungskonzentration und C der maximalen Übersättigung. Im Bereich I tritt keine Keimbildung auf, Bereich II entspricht der Keimbildung und Bereich III dem Wachstum der Keime ohne weitere Keimbildung (aus [3] nach [43]).

Bei der Synthese von Kolloiden ist es von großer Bedeutung, die Bildung von Agglomerationen und Aggregationen zu verhindern. Dazu ist es notwendig, die entstehenden Partikel zu stabilisieren. Eine Möglichkeit zur Stabilisierung ist die Erhöhung der Oberflächenladung, so dass sich die Teilchen aufgrund von elektrostatischen Abstoßungskräften nicht berühren, wodurch auch weitere Kondensationsreaktionen an den Oberflächen verhindert werden. Die Betrachtungen über die Erzeugung monodisperser Partikelsysteme sind natürlich nicht nur auf ionische Fällungsreaktionen beschränkt, sondern behalten auch bei hydrolytischen Reaktionen und bei Polymerisationsmethoden ihre Gültigkeit [3, 25, 37].

Ein Beispiel für eine Fällungsreaktion ist die Synthese von Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) durch Ausfällen von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  im Basischen und anschließender Alterung des resultierenden Gels in Anwesenheit von  $\text{KNO}_3$  als Oxidationsmittel. Wichtig bei dieser Synthese ist, dass unter Sauerstoffausschluß gearbeitet werden muss, da sonst eine vollständige Oxidation des  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  stattfindet und  $\alpha\text{-FeOOH}$  als Produkt erhalten wird. Die Partikelgröße und Dispersität bei Verwendung von  $\text{FeSO}_4$  als Quelle für  $\text{Fe}^{2+}$  ist abhängig von dem eingesetzten Überschuss an  $\text{Fe}^{2+}$ . Ein großer Überschuss führt zu kleineren Partikeln mit einer breiten Partikelgrößenverteilung (Particle Size Distribution, PSD). Ein kleiner Überschuss führt zwar zu größeren Partikeln, aber auch zu einer Abnahme der PSD. Weitere Faktoren, die zu einer Verbreiterung der PSD führen, sind Rühren während des Alterungsprozesses und Absenken der Temperatur von 90 auf  $80^\circ\text{C}$ . *Matijevic* et al. geben für diese Reaktion folgenden Mechanismus als Möglichkeit an [24]:



Eine REM-Aufnahme von nach dieser Methode hergestellten Magnetit-Partikeln zeigt **Abbildung 19**. Über Fällungen können beispielsweise auch  $\text{ZnS}$  oder  $\text{CdCO}_3$  (**Abbildung 20**) als Nanopartikel dargestellt werden [3, 25, 37].

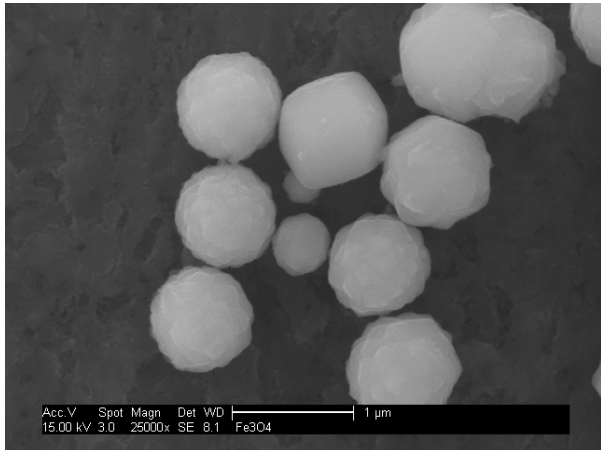


Abbildung 19: REM-Aufnahme von kolloidalen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Partikeln.

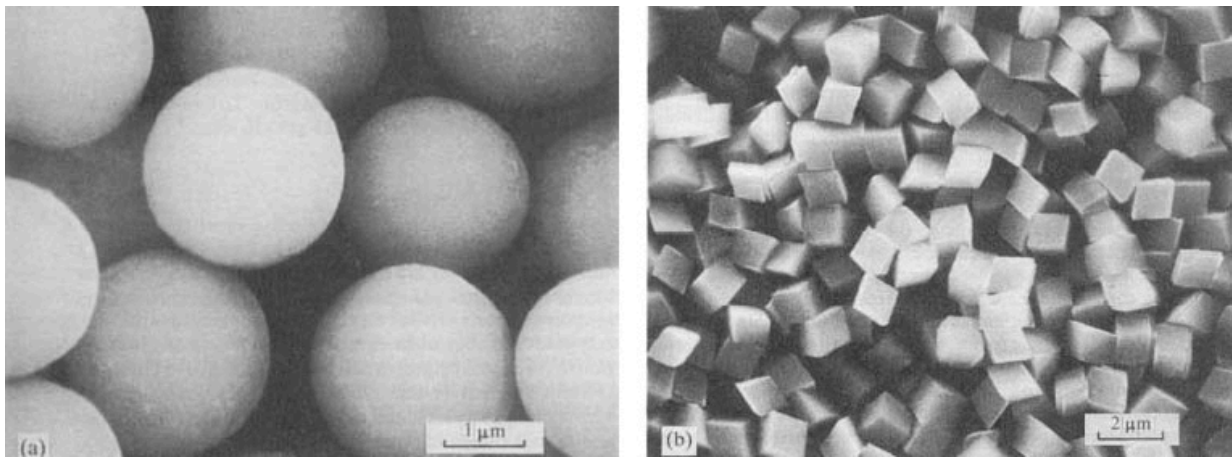
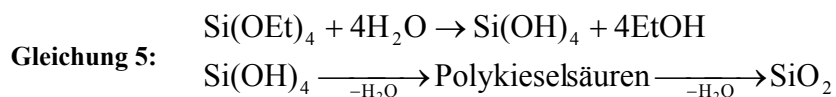


Abbildung 20: REM-Aufnahme von kolloidalen ZnS- (a) und CdCO<sub>3</sub>-Partikeln (b) [44].

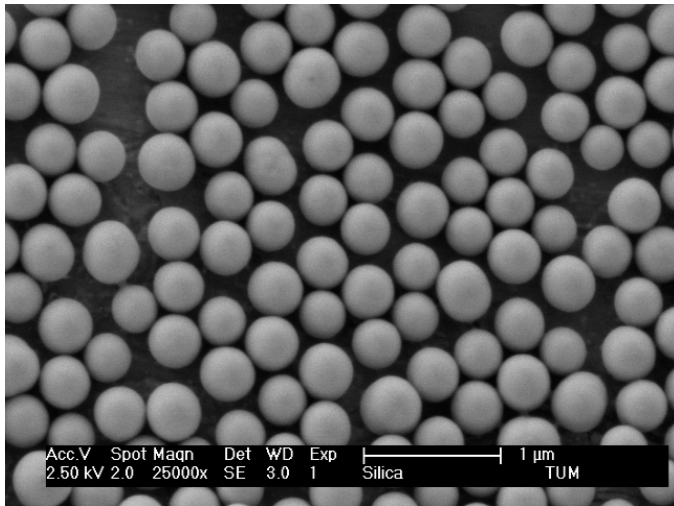
Eine weitere Methode um Kolloide darzustellen sind hydrolytische Verfahren. Hierbei werden zumeist Metallalkoxide als Vorstufen für die jeweiligen kolloidalen Metalloxide eingesetzt. Diese werden zunächst hydrolysiert. Über Kondensationsreaktionen des Intermediats wachsen die Partikel. Diese Darstellungsmethode wird auch als Sol-Gel-Prozess bezeichnet. Um die Hydrolysereaktion gezielt steuern zu können, wird zumeist kontrolliert Wasser zu dem Metallalkoxid in einem organischen Lösungsmittel (i.d.R. Alkohole) zugegeben. Wird das Wasser nicht kontrolliert zugegeben (d.h. auf einmal), ist es nicht möglich monodisperse Partikel zu erzeugen, da die unkontrollierte, sehr schnelle Hydrolysereaktion zu einer unkontrollierten Keimbildung führt, was wiederum zu einer polydispersen Partikelgrößenverteilung führt. Im ungünstigsten Fall wird über eine unkontrollierte Hydrolysereaktion lediglich ein gelartiges Agglomerat erzeugt, welches keine definierten Partikel enthält.



Das wohl bekannteste hydrolytische Verfahren wurde 1968 von *Stöber* et al. entwickelt. Bei diesem Verfahren werden aus einem Tetraalkylorthosilicat in alkoholischer Lösung über eine Hydrolyse-Kondensationsreaktion monodisperse, sphärische Silica-Partikel erzeugt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei gleich bleibender Konzentration an Wasser abhängig vom eingesetzten Alkohol und Alkoxysilicat. Die Reaktion verläuft am schnellsten bei Einsatz von Methanol und Methylester und nimmt mit zunehmender Kettenlänge des Alkohols und Esters ab. Durch die schnellere Hydrolysereaktion, welche mehr Keime in kürzerer Zeit erzeugt, ist die Größe der finalen Silica-Partikel bei Einsatz von kurzkettigen Alkoholen und Estern ebenfalls am geringsten. Neben der langsameren Reaktion ergeben sich bei langkettigen Alkoholen als Lösungsmittel auch breitere PSD. Eine Erhöhung der Wasserkonzentration führt ebenfalls zu einer schnelleren Hydrolysereaktion des eingesetzten Esters und damit zu kleineren Partikeln. Damit die Partikel eine sphärische Gestalt erhalten, wird bei allen Reaktionen Ammoniak als Katalysator eingesetzt. Wird kein Ammoniak eingesetzt, führt die Reaktion zu zufällig geformten Partikeln. Es wird angenommen, dass der Ammoniak an der Partikeloberfläche der wachsenden Silica-Partikel adsorbiert und dadurch die Partikel in die sphärische Form zwingt [6]. Üblicherweise wird der *Stöber-Prozess* mit Tetraethylorthosilicat (TEOS) als Ester und Ethanol als Lösungsmittel durchgeführt. Dies führt zu einer nicht zu schnellen Hydrolysereaktion und das Partikelwachstum lässt sich so recht gut steuern. Folgende Reaktionen laufen dabei ab:



Da während der Kondensation der Kieselsäuren beständig Wasser nachgebildet wird, ist es nicht nötig, die zur vollständigen Hydrolyse notwendige Menge an Wasser bei Reaktionsbeginn zuzugeben. Über die Menge an zugegebenem Wasser lässt sich die Keimbildung und damit die Partikelgröße der Silica-Partikel einstellen. **Abbildung 21** zeigt eine REM-Aufnahme von monodispersen, sphärischen Silica-Partikeln, die nach dem *Stöber-Prozess* hergestellt wurden.



**Abbildung 21:** REM-Aufnahme von monodispersen, sphärischen Silica-Partikeln, hergestellt nach dem *Stöber-Prozess*.

Neben Silica lassen sich die meisten Metalloxide durch Hydrolyse-Kondensationsreaktionen aus den jeweiligen Alkoxid-Vorstufen darstellen. Als Intermediat wird zumeist ein Gel erhalten, welches peptisiert werden muss, um wieder diskrete Partikel zu erhalten. Als weiteres Beispiel sei die Herstellung eines  $\text{TiO}_2$ -Sols genannt. Dazu wird Tetrapropylorthotitanat ( $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ , TPOT) in Alkohol (z.B. Ethanol) vorgelegt und mit einer ausreichenden Wasserkonzentration im Säuren vollständig hydrolysiert. Als Säure werden nicht-komplexierende einfache Mineral- oder Carbonsäuren eingesetzt (z.B. Salzsäure ( $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ )). Das intermediär entstehende Gel wird durch die Säure peptisiert und man erhält ein  $\text{TiO}_2$ -Sol als Endprodukt. Die Reaktion verläuft in Analogie zu den im *Stöber-Prozess* vorgestellten Reaktionen [45-47]. Neben reinen Metalloxiden lassen sich durch gemischte Hydrolyse-Reaktionen auch Mischoxide [48-51] oder gezielt dotierte Metalloxide [52, 53] darstellen. Die Darstellung über Hydrolyse-Kondensationsreaktionen eignet sich zumeist nicht für die industrielle Herstellung von kolloidalen Partikeln. Industriell werden Kolloide und Nanopartikel zumeist über Pyrolyse hergestellt. Einige wichtige Produkte und deren Herstellung werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

Elementarsole, zum Beispiel reine Metallsole, werden nicht über Fällungen oder hydrolytische Methoden hergestellt, sondern durch Reduktion wässriger Metallsalzlösungen mit verschiedensten Reduktionsmitteln. Auch durch Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlung können Metallionen reduziert werden. Das wohl bekannteste Elementarsol stellt kolloidales Gold dar. Dieses wurde zuerst als Fest/Fest-Verteilung in Glas beobachtet (Goldrubinglas). Das erste kolloidale Gold, der so genannte Cassiusche Goldpurpur, geht auf *Andreas Cassius* (1685)

zurück und wurde durch Reduktion von Goldsalzlösungen im Sauren in Gegenwart von  $\text{Sn}^{2+}$  dargestellt. Die kolloidalen Goldteilchen werden durch eine Hülle aus Zinn(IV)-oxidhydrat stabilisiert. Anhand der Goldsole lässt sich auch die Abhängigkeit der Farbe von der Partikelgröße untersuchen. Mit steigender Partikelgröße verschiebt sich das Absorptionsmaximum in Richtung des längerwelligen Lichts. Die Farbe des Gold-Sols ändert sich von orange bei einer Partikelgröße von 16 nm auf violett bei Partikelgrößen um die 100 nm. Eine ausführliche Betrachtung dieses Phänomens lieferte *Mie* (1908). Er veröffentlichte eine Theorie über die Lichtstreuung an kolloidalen Goldteilchen. Die *Mie-Theorie* findet heute neben der *Fraunhofer-Theorie* Anwendung in der Partikelmesstechnik mittels Lichtstreuungsmethoden [3, 37].

Neben Fällung, Reduktion und hydrolytischen Verfahren werden Kolloide auch über Polymerisation von Monomeren zu Polymeren erzeugt. Diese Polymerdispersionen sind von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Sie machten im Jahre 2000 7% der gesamten Kunststoffproduktion aus, wobei Styrol-Butadien-, Acrylat- und Vinylacetat-Dispersionen die wichtigsten Vertreter darstellen. Üblicherweise werden Polymerdispersionen über Emulsionspolymerisation hergestellt. Bei der Emulsionspolymerisation handelt es sich um eine freie radikalische Polymerisation, wobei wasserunlösliche Monomere wie Styrol unter Zuhilfenahme eines Emulgators in Wasser dispergiert und nach Initiierung der Reaktion zu sphärischen Partikeln polymerisiert werden. Die wichtigste Eigenschaft dieser Latex-Dispersionen ist die Filmbildung. Die Filmbildung tritt ab der Mindestfilmbildetemperatur (MFT) ein und führt dazu, dass die diskreten Latex-Partikel zu einem durchgängigen Polymerfilm verschmelzen [3, 37].

#### 2.1.4 Anwendungen von Nanopartikeln und Kolloiden

Kolloide haben ein sehr breites Anwendungsspektrum, welches von der Lebensmittelindustrie über die Pharmazie und den Materialwissenschaften bis hin zur Bauindustrie reicht. In der Lebensmittelindustrie finden sie Anwendung als Emulgatoren, Dispersionshilfsmittel oder Zusatzstoffe. In der Pharmazeutischen Industrie werden sie in Cremes, Salben, Kosmetika oder Aerosolen verwandt.

Auch in der Papierindustrie spielen Kolloide als Füllstoffe und Streichfarben eine große Rolle. Als Druckerschwärze wird industriell hergestellter Ruß verwendet. Ruß wird industriell über die Pyrolyse von Aromaten hergestellt und in einem Maßstab von ca. 6-7 Mio. jato. weltweit produziert. Der Hauptabnehmer für dieses wichtige Industrieprodukt ist die Reifenindustrie. Hier wird es als Füllstoff für Reifengummi verwendet. Daneben wird Ruß

auch in Farben und Lacken als Pigment benutzt. Ebenfalls über Pyrolyse wird technisch Silica erzeugt. Dazu wird  $\text{SiCl}_4$  in Anwesenheit von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  verbrannt. Die resultierende pyrogene Kieselsäure wird hauptsächlich zur Kontrolle der Rheologie von Stoffen eingesetzt, z.B. zur Verdickung und Thixotropierung in Farben und Lacken oder auch als Verarbeitungshilfsmittel in der Kosmetik oder Pharmazie, sowie als Rieselhilfsmittel in Lebens- und Futtermitteln. Ebenfalls über eine Pyrolyse wird analog zur pyrogenen Kieselsäure  $\text{TiO}_2$  erzeugt. Dieses findet vor allem als Weißpigment seine Verwendung, wobei es aufgrund seiner photokatalytischen Eigenschaften in den letzten Jahren auch verstärkt zur Entwicklung selbstreinigender und photokatalytisch aktiver Materialien eingesetzt wird [54]. Darauf wird in einem späteren Abschnitt noch genauer eingegangen.

Die chemische Industrie, in der Kolloide und Nanopartikel als Farbpigmente in Dispersionsfarben oder Pulverlacken, als Klebstoffe, Katalysatoren, Trägermaterialien für Katalysatoren, Reinigungs- und Waschmittel sowie als Schäume zur Feuer- und Ölbrandbekämpfung angewendet werden, und die Ölindustrie, in der sie bei der Erdölgewinnung als Tone (Bentonite) vor allem in Bohrspülungen Anwendung finden, sind weitere bedeutende Industriezweige, die in großem Maßstab kolloidale Materialien verwenden.

Silica-Sole, welche technisch über hydrolytische Verfahren, Pyrolyse, Neutralisation oder Ionenaustausch löslicher Silicate hergestellt werden, sind ebenfalls von großem wirtschaftlichem Interesse. Sie werden vielfältig eingesetzt, beispielsweise in Anstrichstoffen, pharmazeutischen und kosmetischen Produkten, als Mattierungsmittel, Verdickungsmittel für wässrige und nicht-wässrige Lösungsmittel und Dispersionen, als Textilhilfsmittel, als Adsorptionsmittel zum Schönen von Weinen und Säften. In Form von Xerogelen sind sie bekannte Trocken- und Adsorptionsmittel (Chromatographie), zudem werden sie als Reinigungs- und Entfärbemittel, Trägermaterialien und Füllstoffe eingesetzt.

Kolloidaler Schwefel wird ebenfalls seit langem eingesetzt. Aufgrund seiner fungiziden Eigenschaften wird er besonders im Obst- und Weinanbau geschätzt und auch zum Desinfizieren der Fässer verwendet. Des Weiteren findet er Anwendung beim Vulkanisieren von Kautschuk und in der kosmetischen Industrie.

Wie eingangs erwähnt, spielen Kolloide auch in der Baustoffindustrie eine Rolle. Als wichtigste Kolloide sind hier Latex-Dispersionen zu nennen. Sie werden hauptsächlich in Dispersionsfarben, aber auch in Fliesenklebern verwendet. Die im vorherigen Abschnitt

erwähnte Filmbildung macht sie für diese Anwendungen ideal, da durch den Film die Untergrundhaftung der Dispersionsfarbe oder des Fliesenklebers enorm verbessert wird. Ebenfalls in der Baustoffindustrie verwendet wird so genanntes Mikrosilica. Hierbei handelt es sich um ein Nebenprodukt der Herstellung von Silicium und Ferrosilicium mit einer PSD von ca. 100-1000 nm. Dies wird als puzzolanischer Zusatzstoff in ultra-hochfestem Beton verwendet (Ultra-High Performance Concrete, UHPC). Es dient dazu, das Gefüge zu verdichten, um so höhere Druckfestigkeiten zu erzielen [55]. Die Verwendung von Nanosilica und künstlichem Mikrosilica mit definierter Partikelgröße eröffnet darüber hinaus weitere Möglichkeiten der Leistungssteigerung von UHPC.

Neben Mikrosilica als Zusatzstoff in UHPC werden auch andere feine Partikel als Zusatzstoffe in Betonen verwendet. Ein klassischer feiner Zusatzstoff ist Flugasche. Neben diesen klassischen Zusatzstoffen werden weitere Materialien wie ultra-feine Flugasche und ultra-feine kolloidale Silica-Partikel als Zusatzstoffe für Selbstverdichtenden Beton (Self-Compacting Concrete, SCC) untersucht. Ziel der Untersuchungen ist es festzustellen, ob sich durch den Einsatz noch feinerer Zuschläge die Güte des Betons weiter steigern lässt [3, 37, 54, 56, 57].

In Abschnitt 2.1 wurden Eigenschaften, Stabilität, Herstellung sowie Anwendung von Nanopartikeln und Kolloiden vorgestellt. Zu den wichtigsten Eigenschaften der Nanopartikel und Kolloide zählt die im Vergleich zu größeren Partikeln gleicher Zusammensetzung erhöhte Reaktivität. Diese ergibt sich aus der hohen spezifischen Oberfläche und der hohen Anzahl an Oberflächenatomen bei Nanopartikeln und Kolloiden. Neben der erhöhten Reaktivität treten bei sehr feinen Nanopartikeln „quantum size“ Effekte auf, welche zu völlig neuen Materialeigenschaften führen. Eine weitere interessante Besonderheit monodisperser kolloidaler Systeme ist die Möglichkeit zum Aufbau so genannter photonischer Kristalle, welche aufgrund ihrer Lichtbrechungseigenschaften für die Entwicklung von nanoelektronischen und –optischen Bauteilen von Interesse sind. Darüber hinaus werden die photonische Kristalle auch nach dem Vorbild der Natur (Opal, Schmetterlingsflügel, Vogelfedern) zunehmend als Effektpigment eingesetzt. Daneben tritt bei Kolloiden die *Ostwald Reifung* auf, welche beispielsweise bei der Herstellung photographischer Emulsionen genutzt wird.

Für die herausragenden Eigenschaften der Kolloide spielt deren Stabilisierung eine besondere Rolle. Es gibt 3 bekannte Stabilisierungsmechanismen für kolloidale Systeme: die

elektrostatische Stabilisierung, die sterische Stabilisierung und die Verarmungsstabilisierung. Daneben existiert mit der elektrosterischen Stabilisierung auch ein gemischter Stabilisierungsmechanismus. Da in dieser Arbeit in erster Linie Kolloide auf Basis von Metalloxiden mit oberflächlichen Hydroxylgruppen behandelt werden, wird besonders auf die elektrostatische Stabilisierung näher eingegangen. Die Entstehung von Oberflächenladungen kann über die Modelle von *Gouy-Chapman* und *Stern* beschrieben werden. Die Interaktion zwischen zwei geladenen Partikeln, welche entscheidend für die Stabilität des kolloidalen Systems ist, beschreibt die *DLVO-Theorie*.

Die Herstellung von Nanopartikeln und Kolloiden kann prinzipiell über Top Down- oder Bottom Up-Verfahren erfolgen. Beim Top Down-Verfahren wird die kolloidale Dimension durch mechanische Zerkleinerung des Ausgangsmaterials erreicht. Beim Bottom Up-Verfahren werden die Kolloide ausgehend von Atomen, Ionen oder Molekülen in Lösung oder in der Gasphase erzeugt, wobei hier die Kontrolle der Keimbildung und des Teilchenwachstums eine entscheidende Rolle spielen.

Kolloide haben ein sehr breites Anwendungsspektrum, welches von der Lebensmittelindustrie über die Pharmazie und den Materialwissenschaften bis hin zur Bauindustrie reicht. Das mengenmäßig bedeutendste Kolloid ist synthetisch erzeugter Ruß (6-7 Mio.t/Jahr). Die Russpartikel werden unter anderem als Druckerschwärze und Füllstoff in Reifen verwendet.

## **2.2 Core-Shell-Nanopartikel**

Core-Shell-Nanopartikel sind Nanomaterialien, die aus zwei oder mehreren Komponenten bestehen und schichtförmig angeordnet sind. Zumeist werden Core-Shell-Partikel über Sol-Gel-Prozesse hergestellt. Der Vorteil dieser Kompositpartikel ist, dass die Eigenschaften der Partikel durch die Wahl ihrer Komponenten gezielt modelliert werden können. Auf die Eigenschaften, Herstellung und Verwendung von Core-Shell-Nanopartikeln wird in den folgenden Abschnitten genauer eingegangen.

### **2.2.1 Eigenschaften und Anwendungen von Core-Shell-Nanopartikeln**

Core-Shell-Partikel decken ein weites Feld in der Partikeltechnologie ab. Die allgemeine Definition solcher Partikelsysteme besagt lediglich, dass sie aus dem Kern eines Materials bestehen, welcher mit der Hülle eines anderen Materials umgeben ist. Dabei ist zunächst unerheblich, ob die verwendeten Materialien ähnlich oder komplett unterschiedlich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften sind. Eine Voraussetzung für ein Core-Shell-

Partikel ist weiterhin, dass Kern und Hülle entweder chemisch oder physikalisch eng miteinander verknüpft sind. Diese enge Verknüpfung führt zu Wechselwirkungen zwischen Kern und Hülle, wodurch sich synergistische Effekte ergeben können [58, 59].

Core-Shell-Partikelverbände sind nicht auf nanoskalige Materialien beschränkt, aber Nanomaterialien zeigen einige außergewöhnliche Eigenschaften (optische, elektrische, mechanische und chemische). Einige Beispiele wurden in Abschnitt 2.1.1 vorgestellt. Daher sind Partikelverbände, welche unterschiedliche Eigenschaften der verwendeten (Nano-) Materialien miteinander verbinden von großem Interesse. Core-Shell-Partikel werden in den unterschiedlichsten Bereichen angewandt, beispielsweise für Beschichtungen, Elektronik und Katalyse. Diese unterschiedlichen Anwendungsgebiete zeigen schon deutlich, dass es nicht möglich ist, von charakteristischen Eigenschaften von Core-Shell-Partikeln zu sprechen. Vielmehr werden diese Partikel zielgerichtet hergestellt, um einen bestimmten Zweck zu erfüllen. Die Partikelbeschichtung wird aus den unterschiedlichsten Gründen durchgeführt, sei es um die Partikelladung zu ändern, Funktionalitäten einzuführen, die Reaktivität der Oberfläche zu verändern oder schlicht um die Stabilität und Dispergierbarkeit einer kolloidalen Dispersion zu erhöhen. Die Einführung von funktionalen Oberflächen kann so zu optischen, magnetischen oder katalytisch aktiven Partikeln führen, auch wenn der Kern des Core-Shell-Partikels keine dieser Eigenschaften aufweist. Umgekehrt ist es natürlich ebenso möglich, den Kern durch eine Beschichtung gegenüber physikalischen und chemischen Einflüssen zu schützen. Wie eingangs erwähnt, treten oftmals synergistische Effekte auf, welche zu physikalischen und chemischen Eigenschaften führen, die denjenigen der Einzelkomponenten weit überlegen sind [1, 58, 59].

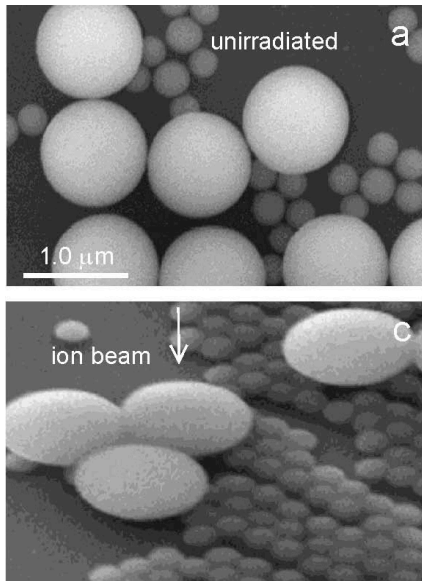
Im Folgenden werden einige Beispiele von Core-Shell-Partikeln vorgestellt, wobei der Kern durch Beschichtung mit einer Hülle entweder mit neuen Funktionalitäten versehen wird oder vor externen Einflüssen geschützt wird.

Ein bekanntes und auch schon recht altes Beispiel von beschichteten Partikeln sind Weißpigmente in Dispersionsfarben. Als Weißpigment wird hierbei zumeist Titandioxid in der Modifikation Rutil aufgrund seiner hohen Deckungskraft verwendet. Titandioxid, und zwar in der Modifikation Anatas, entwickelt allerdings unter Bestrahlung mit Sonnenlicht photokatalytische Eigenschaften, welche zur Zersetzung der polymerbasierten Bindemittelmatrix der Dispersionsfarbe führt. Dieser unerwünschte Effekt trägt unter anderem zum „Kreiden“ bei, da sich durch die photokatalytische Zersetzung der organischen Bindemittelmatrix die Farbe wieder von der Oberfläche ablöst. Die photokatalytischen

Eigenschaften des Weißpigments, welche in anderen Anwendungen erwünscht sind, sind im Falle von Dispersionsfarben gänzlich unerwünscht. Um diese zu unterdrücken, werden die Pigmentpartikel bereits bei der Herstellung mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -oder  $\text{SiO}_2$ -Schicht versehen. Diese Beschichtung führt neben der Unterdrückung der photokatalytischen Eigenschaften auch zu einer Verbesserung der Dispergierbarkeit der Dispersionsfarbe und liefert somit einen zusätzlichen Mehrwert [54]. Beispiele für Core-Shell-Partikel, welche sich die photokatalytischen Eigenschaften von Halbleitern zunutze machen, werden in Abschnitt 2.4.3 vorgestellt.

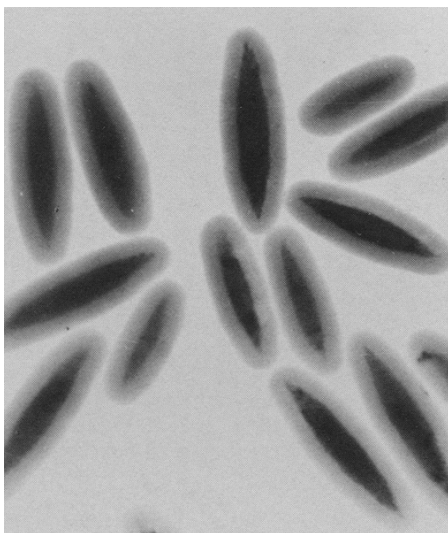
Ein weiteres Beispiel sind Silica-beschichtete Partikel. Diese Partikel werden häufig als Modellsysteme verwendet, um Rheologie und Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln zu untersuchen, da durch die Beschichtung mit Silica die Dispergierbarkeit von kolloidalen Partikeln deutlich verbessert werden kann. Neben der Verbesserung der rheologischen Eigenschaften können Silica-beschichtete Partikel auch zur Erzeugung von photonischen Kristallen verwendet werden. Die Silica-Beschichtung bewirkt einerseits eine Änderung des Oberflächenpotentials der Partikel, was ihre Selbstorganisation erleichtert. Gleichzeitig werden die optischen Eigenschaften des Kristalls durch die Beschichtung gezielt verändert. Das Beispiel der photonischen Kristalle als Anwendung von Nanopartikeln wurde bereits in Abschnitt 2.1.1 beschrieben. Eine weitere Möglichkeit, die sich beim Einsatz einer Silica-Beschichtung ergibt, ist die Kontrolle der Partikelmorphologie. Durch Beschuss mit einem Ionenstrahl ist es möglich, aus sphärischen Silica-Partikeln flache ellipsoide Partikel zu erzeugen [60]. Dies wurde auch erfolgreich an Silica-beschichteten Gold-Partikeln durchgeführt. Dadurch konnte gezielt die Morphologie der sphärischen Core-Shell-Partikel geändert werden, so dass flache Partikel entstanden, wobei der Gold-Kern nicht verändert wurde [61]. **Abbildung 22** zeigt den Wechsel der Partikelmorphologie von Silica-Partikeln durch Beschuss mit einem Ionenstrahl.





**Abbildung 22:** Veränderung der Morphologie von Silica-Partikeln durch Beschuss mit einem Ionenstrahl [60].

Da Silica eine große Affinität zu Materialien wie Tonen, Hämatit,  $ZrO_2$  und  $TiO_2$  hat, können solche Partikel direkt mit Silica beschichtet werden. Eine Aufnahme mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) von Silica-beschichteten spindelförmigen Hämatit-Partikeln ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) zeigt **Abbildung 23** [62]. Der kontrastreiche Kern ist hierbei der Hämatit und die kontrastärmere Beschichtung besteht aus Silica.



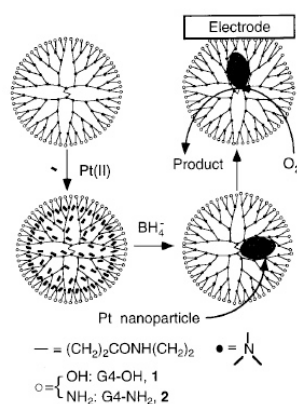
**Abbildung 23:** TEM-Aufnahme von Silica-beschichteten Hämatit-Partikeln [62].

Eine weitere Anwendung von Silica-beschichteten Core-Shell-Partikeln findet sich in der Zahnmedizin. Hier werden Silica-beschichtete  $SnO_2$ -Nanopartikel in Zahnfüllungen verwendet. Der Grund dafür liegt in der hohen Röntgenopazität des  $SnO_2$ , die auch bei Verwendung von zur klassischen Amalgamfüllung alternativen Zahnfüllungen auf ORMOCER<sup>®</sup> Basis eine gute Diagnostik durch die Mediziner ermöglicht. Die Beschichtung

mit Silica ist hierbei nötig, um eine gute Kompatibilität des  $\text{SnO}_2$  mit dem ORMOCER<sup>®</sup> zu gewährleisten [63, 64].

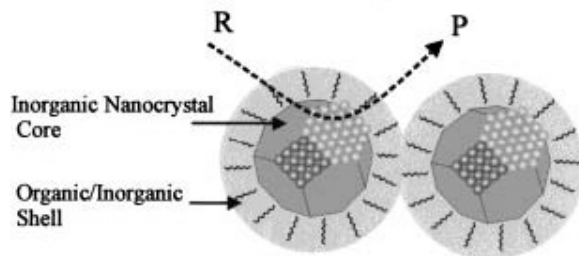
Katalyse mit Nanomaterialien ist neben den beiden vorgestellten Anwendungsmöglichkeiten von Core-Shell-Nanopartikeln ein weiteres Feld, welches von besonderem Interesse ist. Für katalytische Zwecke wurden in den letzten Jahren besonders drei Typen von Nanopartikeln untersucht: auf Oxiden oder Polymeren fixierte Nanopartikel, in Dendrimere eingekapselte Nanopartikel und in Alkylthiolat-Monoschichten eingebettete Nanopartikel, wobei man nur bei den beiden letztgenannten Typen im engeren Sinne von einer Core-Shell Struktur sprechen kann [65, 66].

Ein Beispiel für in Dendrimere eingekapselte Nanopartikel als Katalysatoren wurde von *Crooks et al.* vorgestellt. Hierbei handelt es sich um sternförmige Polyamidoamin (PAMAM)-Dendrimere, die als Templat und Stabilisator dienen. Diese Dendrimere sind monodisperse, stark verzweigte Polymere, welche annähernd sphärischer Gestalt sind. Sie sind hoch funktionalisiert, nach außen sterisch voluminös und besitzen ein Inneres mit feinen Kavitäten. In diese Kavitäten können Übergangsmetall-Ionen eingelagert werden, wo sie durch die funktionellen Gruppen (-OH, -NH<sub>2</sub>) komplexiert werden. Diese werden *in-situ* reduziert ( $\text{BH}_4^-$ ) und man erhält einen im Dendrimer eingekapselten Metallcluster. Im Falle von  $\text{Pt}^{2+}$  können zwischen 12 und 60  $\text{Pt}^{2+}$  Ionen eingelagert werden, wenn Hydroxyl-terminierte Dendrimere verwendet werden. Der eingebettete Metallcluster wird durch die Dendrimer-Hülle stabilisiert aber nicht passiviert, so dass er als Katalysator in der elektrochemischen Reduktion von Sauerstoff verwendet werden kann. Die Syntheseroute und die Verwendung ist schematisch in **Abbildung 24** dargestellt [65].



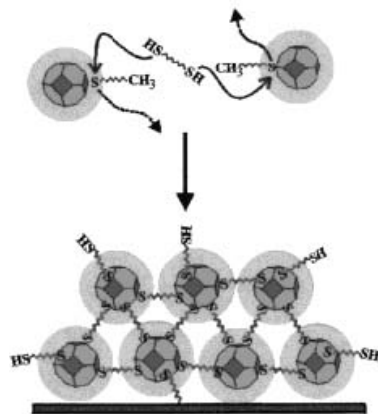
**Abbildung 24:** Schematische Darstellung der Synthese und Anwendung von Dendrimer-eingekapselten Pt-Nanopartikeln [65].

Der letztgenannte Typ – in Alkylthiolat-Monoschichten eingebettete Nanopartikel – entspricht dem „klassischen“ Core-Shell-Partikel. Die Partikel besitzen einen festen Kern (Au) und eine fest mit dem Kern verknüpfte Hülle (Alkylthiolate). Eine schematische Darstellung dieser Partikel zeigt **Abbildung 25**.



**Abbildung 25:** Schematische Darstellung der katalytisch aktiven Alkylthiol-beschichteten Au-Nanopartikel [66].

Die Partikel verknüpfen sich aufgrund ihrer funktionellen Gruppen (-SH) zu einem 3D Netzwerk. Dies ist schematisch in **Abbildung 26** gezeigt.



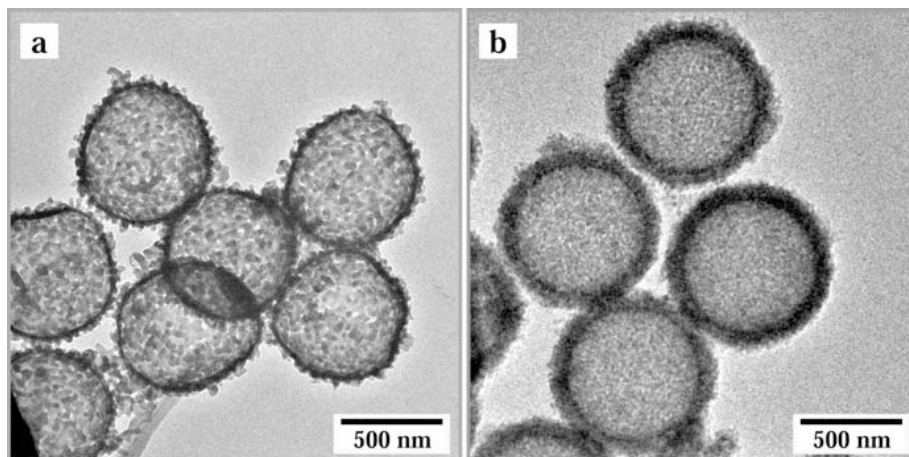
**Abbildung 26:** Schematische Darstellung der Selbstorganisation der Core-Shell-Partikel zu einem 3D Netzwerk [66].

Die Alkylthiol-beschichteten Gold-Nanopartikel werden als Katalysatoren in der Elektrooxidation von Kohlenstoffmonoxid und Methanol untersucht und besitzen eine mit ca. 5 nm sehr geringe Partikelgröße und eine enge PSD. Diese geringe Partikelgröße ist eine notwendige Voraussetzung, da die Gold-Nanopartikel ansonsten nicht katalytisch aktiv sind [66].

Neben den eben genannten Applikationen werden Core-Shell-Partikel auch als Template verwendet, um hohle, sphärische Partikel zu erzeugen. Hierbei dient dann der Kern als „Opfertemplat“, auf welchem die Partikel oder Schichten aufgebracht werden, die nach

Entfernung des Kerns die Hülle der hohlen, sphärischen Partikel ausbilden. Dieses Konzept ist dem in 2.1.1 vorgestellten Konzept der Darstellung inverser Opale sehr ähnlich. Das Interesse an solchen Hohlkugeln rührt daher, dass diese zur Einkapselung oder kontinuierlichen Abgabe von eingefülltem Material verwendet werden können. Dies spielt insbesondere bei Medikamenten, Kosmetika, Farbstoffen und Druckertinte eine Rolle. Aber auch in vielen anderen Gebieten sind solche Partikel von Interesse.

Eine bekannte Methode, um Hohlkugeln zu erzeugen, ist die Verwendung von Polystyrol (PS)-Partikeln als Opfertemplat. Diese werden mit einem Polyelektrolyten (z.B. Poly(diallyldimethylammoniumchlorid), PDADMAC) beschichtet. Auf die so beschichteten Partikel wird nun eine Schicht Silica-Partikel aufgebracht. Je nach gewünschter Schichtdicke kann dieser Prozess wiederholt werden. Diese schichtweise Aufbringung von Partikeln oder Polymeren wird auch als „Layer-by-Layer deposition“ (LBL) bezeichnet. Auf diese und weitere allgemeine Methoden zur Darstellung von Core-Shell-Partikeln wird im nächsten Abschnitt genauer eingegangen. Ist die gewünschte Schichtdicke erreicht, werden die organischen Komponenten durch Calcinieren zerstört und man erhält Hohlkugeln. **Abbildung 27** zeigt TEM-Aufnahmen von derartigen Silica-Hohlkugeln. Wie anhand der TEM-Aufnahmen gut zu erkennen ist, führt eine wiederholte Beschichtung mit Polyelektrolyt und Silica zu einer wesentlich dickeren Hülle [67].

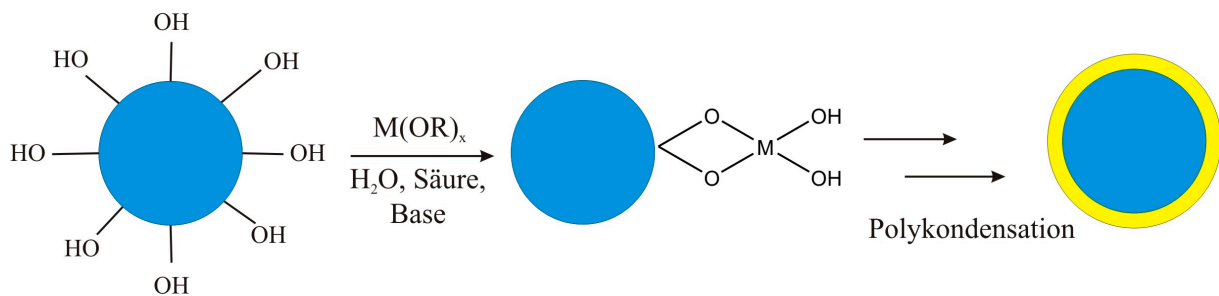


**Abbildung 27:** TEM-Aufnahmen von Silica-Hohlkugeln mit einer (a) bzw. drei Silica (b)-Schichten [67].

### 2.2.2 Herstellung von Core-Shell-Nanopartikeln

Core-Shell-Partikel werden in der Regel über Sol-Gel-Prozesse, Heterokoagulation oder Polymeradsorption erzeugt. Sol-Gel-Prozesse werden zumeist verwendet, um eine durchgängige Schicht auf dem Substrat zu erzeugen. Hierbei wird in der Regel ein

Metallalkoxid in der Lösung hydrolysiert, welche auch die zu beschichtenden Partikel enthält. Das hydrolysierte Alkoxid bindet dann über seine funktionellen Gruppen (Hydroxyl-Gruppen) an die Partikeloberfläche der Substratpartikel. An den so gebundenen Metallhydroxiden wächst die Schicht durch Polykondensation weiter auf. Die Schichtdicke lässt sich hierbei über die Menge an zugegebenem Metallalkoxid steuern, wobei analog zur Vorgehensweise bei der Synthese monodisperser Teilchen zu beachten ist, dass die Konzentration nicht zu hoch gewählt wird, da sonst neue Keime entstehen (siehe Abschnitt 2.1.3.2). Dies ist schematisch in **Abbildung 28** gezeigt.

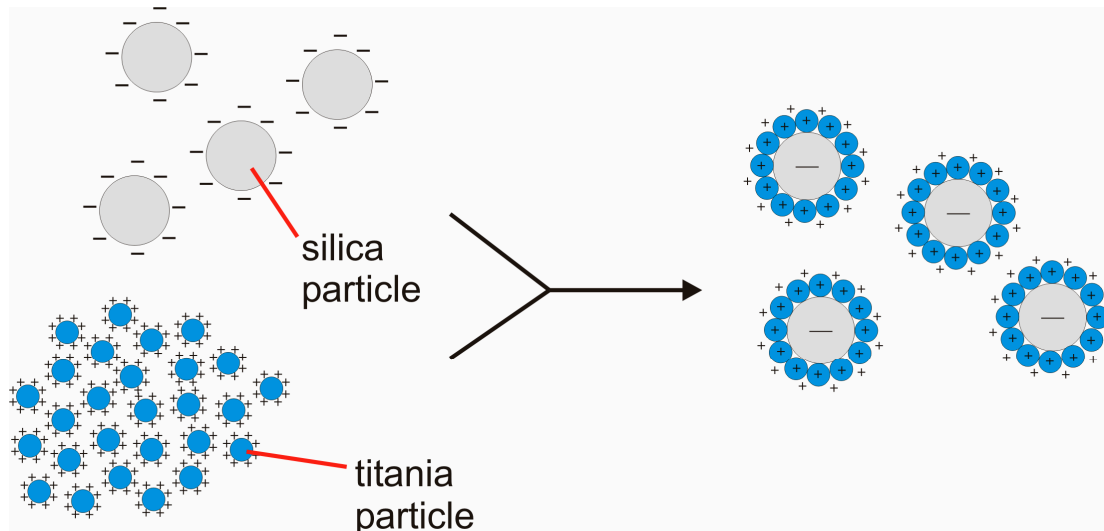


**Abbildung 28:** Schema zur Darstellung von Core-Shell-Partikeln über einen Sol-Gel-Prozess.

Es gibt zahlreiche Beispiele für die Erzeugung von Core-Shell-Partikeln nach diesem Prinzip. Zumeist wird diese Methode verwendet, um eine Silica-Schicht analog zu der Methode des *Stöber-Prozesses* [6] aufzubringen. Dies wurde beispielsweise durchgeführt, um  $\alpha-Al(OH)_3$  [68],  $\alpha-Fe_2O_3$  [62] oder  $Fe_3O_4$  [69] mit Silica zu beschichten.

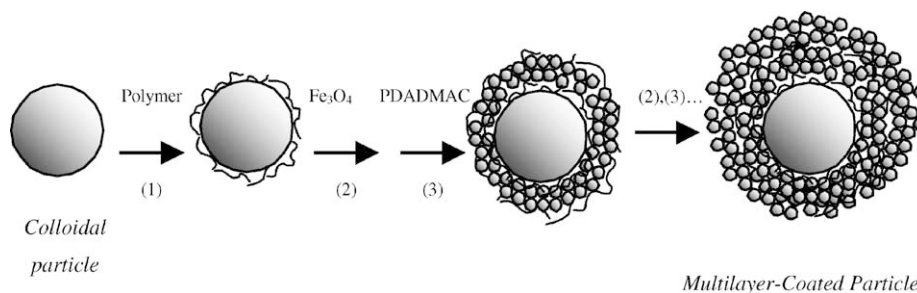
Wenn keine Partikelschicht, welche *in-situ* erzeugt wird, aufgebracht werden soll, sondern diskrete Partikel, kann die Beschichtung über eine Heterokoagulation erfolgen. Bei einer Heterokoagulation lagern sich zwei chemisch unterschiedliche Partikel aufgrund elektrostatischer Anziehungskräfte zusammen, wobei stets das kleinere Partikel chemisch oder physikalisch an das Größere gebunden wird. Dies ist nur dann möglich, wenn die beiden involvierten Partikel eine gegensätzliche Partikelladung besitzen. Bei Partikeln mit oberflächlichen Hydroxyl-Gruppen vergleicht man dazu die pH-Abhängigkeiten und stellt den pH-Wert so ein, dass beide gegensätzlich geladen sind. **Abbildung 29** zeigt schematisch den Prozess der Heterokoagulation am Beispiel der Beschichtung von Silica-Partikeln mit Titandioxid [70].

Die Heterokoagulation basiert ebenfalls auf der *DLVO-Theorie*, welche in Abschnitt 2.1.2 beschrieben wurde und ein Modell für die Interaktion von kolloidalen Partikeln darstellt. Demnach ist die Heterokoagulation auch abhängig von den Stabilitäten der beteiligten Partikel [71, 72].



**Abbildung 29:** Schematische Darstellung der Heterokoagulation von Silica und Titandioxid [70].

Falls eine direkte Beschichtung über eine Heterokoagulation nicht möglich ist, da die pH-Abhängigkeiten der Oberflächenladung der involvierten Partikel sehr ähnlich sind, kann eine Zwischenschicht eingeführt werden. Diese Zwischenschicht besteht zumeist aus einem polymeren Polyelektrolyten, der das Substratpartikel gezielt umlädt, so dass eine weitere Beschichtung dennoch möglich ist. Ein weit verbreitetes Beispiel eines Polyelektrolyten, der verwendet wird, um eine positiv geladene Partikeloberfläche zu erzeugen ist PDADMAC. Ein Beispiel für die Verwendung einer solchen polymeren Zwischenschicht, um die Substratpartikel umzuladen, ist die Beschichtung von  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , die in **Abbildung 30** dargestellt ist.



**Abbildung 30:** Schematische Darstellung der Beschichtung von Silica mit PDADMAC und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [73].

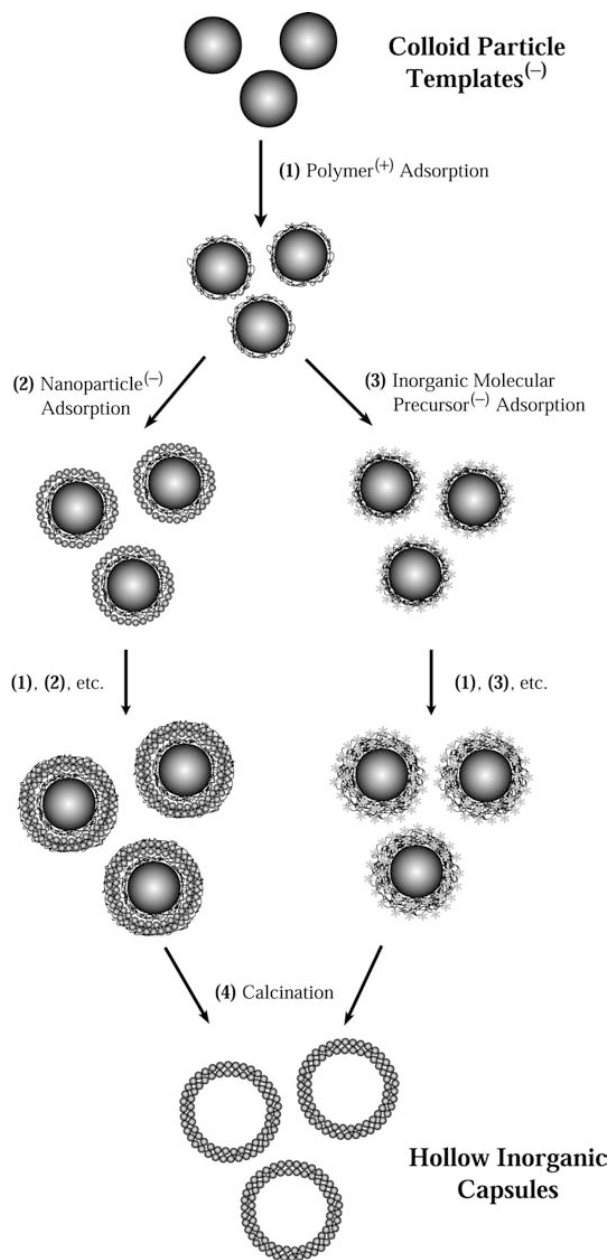
In diesem Beispiel wird ein Silica-Kern mit PDADMAC beschichtet, um die Ladung von negativ auf positiv umzukehren. Anschließend wird eine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht aufgebracht. Dies kann mehrmals wiederholt werden, um ein mehrschichtiges Partikel zu erzeugen [73]. Prinzipiell kann über die Heterokoagulation eine Vielzahl gleicher oder unterschiedlicher Schichten auf das Partikel aufgebracht werden, die einzige Voraussetzung ist, dass die Ladungen entgegengesetzt sind, um eine elektrostatische Anziehung zu bewirken.

Die Polymeradsorption umfasst einerseits die Adsorption von geladenen Polymeren, wie im Falle des PDADMAC beschrieben, und andererseits die Modifizierung von Oberflächen über Polymerisationsprozesse. Zu diesen Prozessen zählt unter anderem die Adsorption von Monomeren gefolgt von einer Polymerisation. Diese Variante ist die am meisten genutzte, um Polymere auf eine feste Oberfläche aufzubringen. Die Polymerisation wird entweder durch einen Initiator oder durch die Kern-Partikel selbst induziert. Beispielsweise können Aluminiumhydroxid modifizierte Silica-Partikel mit einer Hülle aus Poly(divinylbenzol) (PDVB) versehen werden. Dazu wird die Partikeloberfläche mit 4-Vinylpyridin als Kupplungsreagenz vorbehandelt und anschließend wird Divinylbenzol und ein Radikalstarter zugegeben, um die Polymerisation zu initiieren [74]. Bei Verwendung von katalytisch aktiven Kern-Partikeln kann die Polymerisation auch ohne Starter ablaufen. Beispielsweise können so diverse Metalloxide unter Einbeziehung ihrer aktiven Oberfläche als Katalysator wirken, um diese Partikel mit einer Hülle aus Poly(pyrrol) zu versehen. Zu den Metalloxiden, mit denen diese Art der Reaktionsführung möglich ist, zählen Hämatit und  $\text{CeO}_2$ . Dazu werden die Partikel zu Pyrrol im Polymerisationsmedium bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Die resultierenden Core-Shell-Partikel besitzen zudem eine elektrische Leitfähigkeit [75].

Eine Alternative zu den eben vorgestellten Polymerisationsstrategien zur Herstellung von Core-Shell-Partikeln stellt die Emulsionspolymerisation dar. Diese Variante wird genutzt, um diverse organische und anorganische Partikel mit Polymerschichten zu versehen. Ein großer Nachteil dieser Methode ist, dass sie oft zur Agglomeration der Partikel in einer Polymermatrix führt. Am besten funktioniert diese Methode, wenn die aufzubringende Polymerhülle dünn ist ( $< 10\text{ nm}$ ) und somit der Form der Kern-Partikel folgt [1].

Eine Methode, die die vorgestellten Konzepte miteinander verknüpft, ist die so genannte Layer-by-Layer Deposition (LBL). Hierbei werden die Polymere oder auch Partikel in verschiedenen Schichten nacheinander auf das Kern-Partikel aufgebracht, wobei die Anlagerung der neuen Schichten durch Heterokoagulation, Sol-Gel-Prozesse oder Polymeradsorption erfolgen kann. Diese Methode hat ihren Ursprung in den 1960er Jahren, wo sie verwendet wurde, um geladene Spezies auf einer planaren Oberfläche anzulagern. Damals konnte *Iler* zeigen, dass nach dieser Methode Partikel in aufeinander folgenden Schichten auf einer festen Substratoberfläche abgeschieden werden können [76]. In den 1990er Jahren zeigten *Decher* und *Hong* [77], dass es auch möglich ist, Polyelektrolyte auf festen Oberflächen in mehreren Schichten abzuscheiden. Diese Methode, die ursprünglich für planare, feste Oberflächen gedacht war, konnte erfolgreich zur Herstellung von Core-Shell-

Partikeln übernommen werden. Hierbei wurde die Oberfläche durch kolloidale Partikel ersetzt. Viele Gruppen haben diese Methode verwendet, um Core-Shell-Partikel unterschiedlichster Zusammensetzung zu erzeugen. Die Methode kann wie im vorhergehenden Abschnitt bereits angesprochen, auch dazu verwendet werden, um Hohlkugeln zu synthetisieren. Hierbei dient das Kern-Partikel als Opfertemplat und wird nach Fertigstellung der Beschichtung wieder entfernt. Auf diese Weise können sowohl anorganische als auch organische Hohlkugeln hergestellt werden. **Abbildung 31** zeigt ein Fließdiagramm, welches die Synthese anorganischer Hohlkugeln beschreibt.



**Abbildung 31:** Schematische Darstellung des Reaktionsweges zur Synthese anorganischer Hohlkugeln [67].



Im ersten Schritt wird auf die Kern-Partikel (z.B. PS-Kugeln), welche als Opfertemplat dienen, ein Polyelektrolyt aufgebracht. Dies erfolgt über elektrostatische Anziehung, also über eine Heterokoagulation (Polymeradsorption). Nach Aufbringen der Polyelektrolytschicht hat man nun zwei Möglichkeiten. Es werden entweder Nanopartikel durch Heterokoagulation auf die Polymerschicht aufgebracht, oder es werden anorganische Precursormoleküle aufgebracht. Im Anschluss wird wieder eine Polyelektrolytschicht und danach wieder Partikel oder Precursor aufgebracht. Dies wird solange wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Als letzten Schritt wird das erhaltene Core-Shell-Partikel calciniert. Dabei werden der organische Kern und die organischen Polyelektrolyte zersetzt und entfernt. Im Falle der Nanopartikel sintern diese zu einer festen Hülle zusammen. Im Falle der Precursormoleküle werden die Nanopartikel nun *in-situ* über Sol-Gel-Prozesse (Hydrolyse, Kondensation) erzeugt und sintern ebenfalls zu einer festen Hülle zusammen. Als Resultat erhält man anorganische Hohlkugeln. Für die Erzeugung organischer Hohlkugeln wird meist Silica als Kern verwendet, welches dann im letzten Schritt mit Flusssäure herausgelöst wird [67].

In diesem Abschnitt (2.2) wurden Eigenschaften, Herstellung und Anwendung von Core-Shell-Partikeln anhand einiger Beispiele vorgestellt. Prinzipiell besitzen Core-Shell-Partikel den Nanopartikeln analoge Eigenschaften, wenn deren Partikelgröße in der gleichen Größenordnung liegt. Den Core-Shell-Partikeln können keine allgemeinen Eigenschaften zugeschrieben werden, vielmehr sind diese individuell vom Aufbau und der Zusammensetzung des Kerns und der Hülle abhängig. Allgemein lässt sich jedoch ein synergistischer Effekt zwischen Kern und Hülle erzielen, der zu verbesserten Eigenschaften gegenüber den Einzelkomponenten führt.

Typische Anwendungsgebiete für Core-Shell-Partikel sind die Katalyse, Beschichtungen und elektronische Anwendungen. Auch in der Zahnmedizin werden sie als Bestandteile von Zahnfüllungen auf ORMOCER<sup>®</sup> Basis angewendet. Hierbei wird die hohe Röntgenopazität von SnO<sub>2</sub> ausgenutzt, was die medizinische Diagnostik erleichtert. Dispersionsfarben verwenden ebenfalls Core-Shell-Partikel. Hier wird das Pigment Titandioxid mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder SiO<sub>2</sub> beschichtet, um dessen photokatalytische Eigenschaften zu unterdrücken, was zu einer verbesserten Haltbarkeit der Farbe führt.

Die Herstellung von Core-Shell-Partikeln erfolgt zumeist über Heterokoagulation, Polymeradsorption oder Sol-Gel-Prozesse. Sol-Gel-Prozesse werden verwendet, um eine durchgängige Schicht auf ein Kern-Partikel aufzubringen, während die Heterokoagulation

dazu genutzt wird, um diskrete Partikel auf einem Kern-Partikel abzuscheiden. Die Polymeradsorption entspricht prinzipiell einer Heterokoagulation, nur dass hier zumeist organische Polyelektrolyte auf einem Substrat adsorbiert werden. Dies wird auch dazu genutzt, um die Oberflächenladung der Substrat-Partikel zu verändern oder die Oberflächen umzuladen.

## 2.3 Charakterisierung von Nanopartikeln und Kolloiden

In diesem Abschnitt werden einige analytische Verfahren kurz vorgestellt, die in dieser Arbeit zur Charakterisierung von Nanopartikel verwendet wurden. Als Verfahren zur Partikelgrößenbestimmung dienten die akustische Dämpfungsspektroskopie und die dynamische Lichtstreuung. Da die Ladung genauso wie die Partikelgröße einen erheblichen Einfluss auf die Reaktivität der Partikel hat, wurde das Zeta-Potential bzw. die Ladungsmenge über das Strömungspotential bestimmt. Um die Morphologie der Partikel zu bestimmen, wurden elektronenmikroskopische Verfahren (REM, TEM) herangezogen.

### 2.3.1 Akustische Dämpfungsspektroskopie

Bei der akustischen Dämpfungsspektroskopie werden mit Hilfe eines durchstimmbaren Schallerzeugers Schallwellen erzeugt, welche durch die Probe wandern und anschließend detektiert werden. Beim Durchlaufen der Probe werden die Schallwellen unterschiedlicher Frequenz aufgrund von Wechselwirkungen mit der Probe unterschiedlich stark abgeschwächt. Daher kommt auch der Name der Methode, da die abgedämpften Schallwellen detektiert werden und daraus ein Dämpfungsspektrum erzeugt wird. Üblicherweise arbeiten akustische Spektrometer mit Frequenzen zwischen 1-100 MHz. Die Dämpfung des Schalls wird in der Einheit dB/cm/MHz wiedergegeben.

Die Schallwelle wird durch sechs bekannte Mechanismen aufgrund der Interaktion mit der Probe abgeschwächt. Zu diesen zählen Viskositätsverluste ( $\alpha_{\text{vis}}$ ), thermische Verluste ( $\alpha_{\text{th}}$ ), Streungsverluste ( $\alpha_{\text{sc}}$ ), intrinsische Verluste ( $\alpha_{\text{int}}$ ), strukturelle Verluste ( $\alpha_{\text{str}}$ ) und elektrokinetische Verluste ( $\alpha_{\text{ele}}$ ).

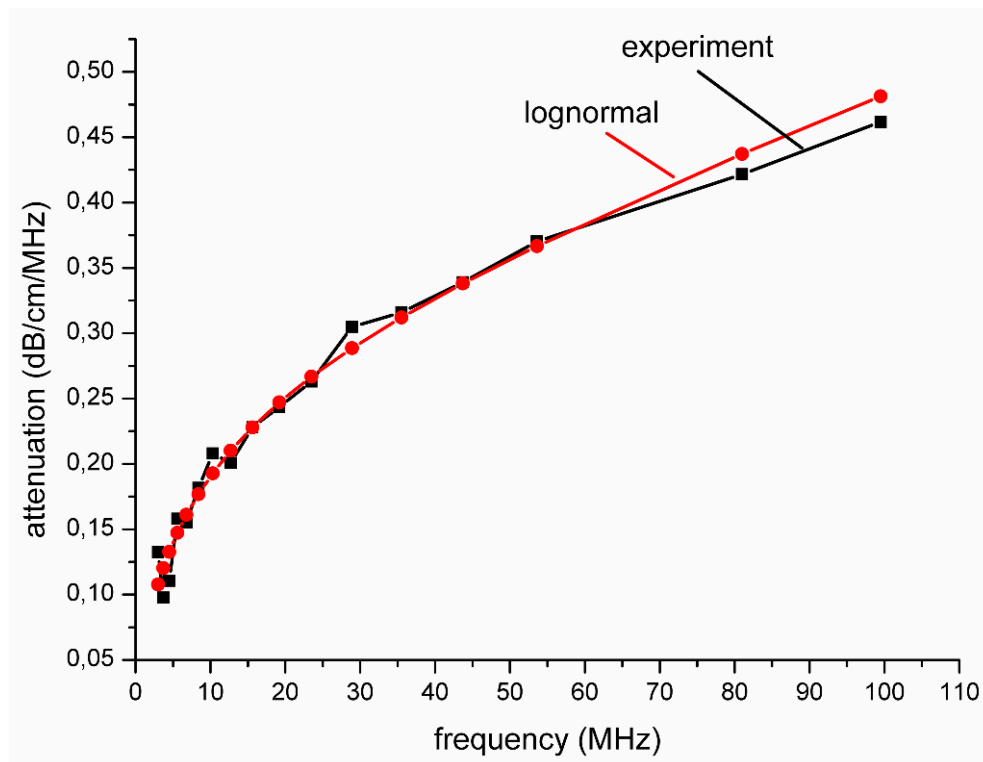
- Viskositätsverluste treten aufgrund von Scherwellen auf, die durch die Partikel, welche durch Anlegen der Schallwellen oszillieren, hervorgerufen werden. Diese Scherwellen entstehen aufgrund des Dichteunterschieds zwischen Partikel und Lösungsmittel, da dieser die Bewegung der Partikel hinsichtlich des Lösungsmittels verursacht. Dieser Mechanismus ist dominierend bei kleinen, starren Partikeln ( $< 3 \mu\text{m}$ ) wie Pigmenten, Zement und Metalloxiden.

- Thermische Verluste treten aufgrund von Temperaturgradienten nahe der Partikeloberfläche auf. Dieser Mechanismus spielt vor allem bei weichen Partikeln wie Latex-Kugeln eine große Rolle.
- Streuverluste treten auf, weil die Partikel analog zur Lichtstreuung einen Teil der Schallwellen streuen und dieser Anteil folglich nicht detektiert werden kann. Dies ist wichtig bei größeren Partikeln ( $> 10\mu\text{m}$ ) und hohen Frequenzen ( $> 10\text{ MHz}$ ).
- Intrinsische Verluste treten immer aufgrund von Wechselwirkungen der Schallwelle mit den Partikeln und dem Lösungsmittel auf molekularer Ebene auf.
- Strukturelle Verluste treten nur dann auf, wenn ein Netzwerk aus Partikeln vorliegt. Sie spielen daher nur für solche Systeme eine Rolle.
- Elektrokinetische Verluste werden durch die oszillierenden Partikel hervorgerufen. Dadurch wird ein alternierendes elektrisches Feld erzeugt.

In den meisten Fällen spielen nur Viskositätsverluste ( $\alpha_{\text{vis}}$ ), thermische Verluste ( $\alpha_{\text{th}}$ ), Streuverluste ( $\alpha_{\text{sc}}$ ) und intrinsische Verluste ( $\alpha_{\text{int}}$ ) eine Rolle und tragen zum Dämpfungsspektrum bei. Die Gesamtabschwächung der Schallwelle ergibt sich als Summe aus den vier Dämpfungsmechanismen (**Gleichung 6**):

**Gleichung 6:**  $\alpha = \alpha_{\text{vis}} + \alpha_{\text{th}} + \alpha_{\text{sc}} + \alpha_{\text{int}}$

Um nun eine PSD zu erhalten, muss zunächst ein Dämpfungsspektrum aufgenommen werden. Im zweiten Schritt wird die Probe über mathematische Funktionen in ein Modellkolloid portiert und dann im dritten Schritt die akustische Dämpfung mit den Modellparametern berechnet. Hier findet die so genannte *ECAH-Theorie* (*Epstein, Carhart, Allegra, Hawley*) Anwendung. Sie beschreibt die akustische Dämpfung für monodisperse Systeme, welche ausschließlich aus sphärischen Partikeln bestehen und stark verdünnt vorliegen. Dies bedeutet, dass eine PSD von Partikeln dann am exaktesten über diese Methode bestimmbar ist, wenn die Probe selbst möglichst monodispers und sphärisch ist. Im letzten Schritt wird über einen Analyse-Algorithmus eine PSD berechnet. Diese PSD basiert auf dem berechneten theoretischen Dämpfungsspektrum der in ein Modellkolloid portierten Probe, welches am besten mit den experimentell gewonnenen Daten übereinstimmt. Je größer die Übereinstimmung des theoretisch berechneten Spektrums mit der real gemessenen Probe ist, desto zuverlässiger ist die daraus berechnete PSD. **Abbildung 32** zeigt ein gemessenes Dämpfungsspektrum und das dazugehörige berechnete theoretische Spektrum.



**Abbildung 32:** Akustische Dämpfungsspektren (berechnet und gemessen) [70].

Wie aus **Abbildung 32** gut ersichtlich, ist die Übereinstimmung beider Spektren sehr gut und daher die daraus berechnete PSD zuverlässig [78-80].

### 2.3.2 Dynamische Lichtstreuung

Solvatisierte Partikel führen in einer äußerlich ruhenden Probe aufgrund von Zusammenstößen mit den Lösungsmittelmolekülen eine ungeordnete Eigenbewegung aus [81]. Diese *Brown'sche* Molekularbewegung haben *Stokes* und *Einstein* in der nachfolgenden Formel (**Gleichung 7**) festgehalten (*Stokes-Einstein-Gleichung*):

**Gleichung 7:** 
$$D = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_p}$$

Dabei ist  $D$  die Diffusionskonstante,  $k$  die *Boltzmann-Konstante*,  $\eta$  die Viskosität und  $d_p$  der Partikel- bzw. Polymerdurchmesser.

Danach ist der hydrodynamische Durchmesser  $D_p$  der Partikel invers proportional zur Diffusionskonstante  $D$ . Die Partikel bewegen sich in einem Medium der Viskosität  $\eta$ . Trifft Laserlicht der Wellenlänge  $\lambda$  auf die solvatisierten Partikel in einem Lösungsmittel mit dem Brechungsindex  $n$ , wird es in alle Richtungen gestreut. Falls  $\theta$  der Winkel zwischen

einfallendem und detektiertem Licht ist, kann das Streulichtsignal  $q$  nach **Gleichung 8** wiedergegeben werden:

**Gleichung 8:** 
$$q = \left( \frac{4 \cdot \pi \cdot n}{\lambda} \right) \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

Das Streulicht verschiedener Partikel ergibt ein interferierendes Wellensignal. Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) wird das Streulichtsignal häufig unter einem Winkel von  $90^\circ$  oder nahe  $180^\circ$  auf einem Detektor gesammelt. Die Information über die Größenverteilung kommt von der zeitlichen Analyse des gestreuten Signals im Bereich von  $0,1 \mu\text{sek}$  bis Sekunden. Die *Brown'sche* Bewegung der Partikel im Medium überträgt sich als schnelle Intensitätsfluktuation auf den Detektor. In dieser Zeitabhängigkeit des Streulichtsignals steckt die gewünschte Information über die PSD. Die Diffusionskonstante  $D$  der Partikel wird aus der Fluktuationscharakteristik durch *Fourier-Transformation* (FT) berechnet.

Die Aufbereitung der Daten mündet in ein Frequenzspektrum (Power Spectrum). Aus dem Frequenzspektrum wird über die *Stokes-Einstein-Gleichung* die PSD berechnet. Voraussetzung ist, dass die Probe während der Messung nicht bewegt wird und sich nicht entmischt. Stoffparameter wie Viskosität und optische Konstanten sind in großem Umfang vorgegeben. Die Methode ist nur bei füssigdispersen Stoffen anwendbar. Der Messbereich liegt typischerweise zwischen einigen nm und einigen  $\mu\text{m}$  (max.  $6 \mu\text{m}$ ). **Abbildung 33** zeigt das Fließdiagramm für die Partikelgrößenbestimmung.

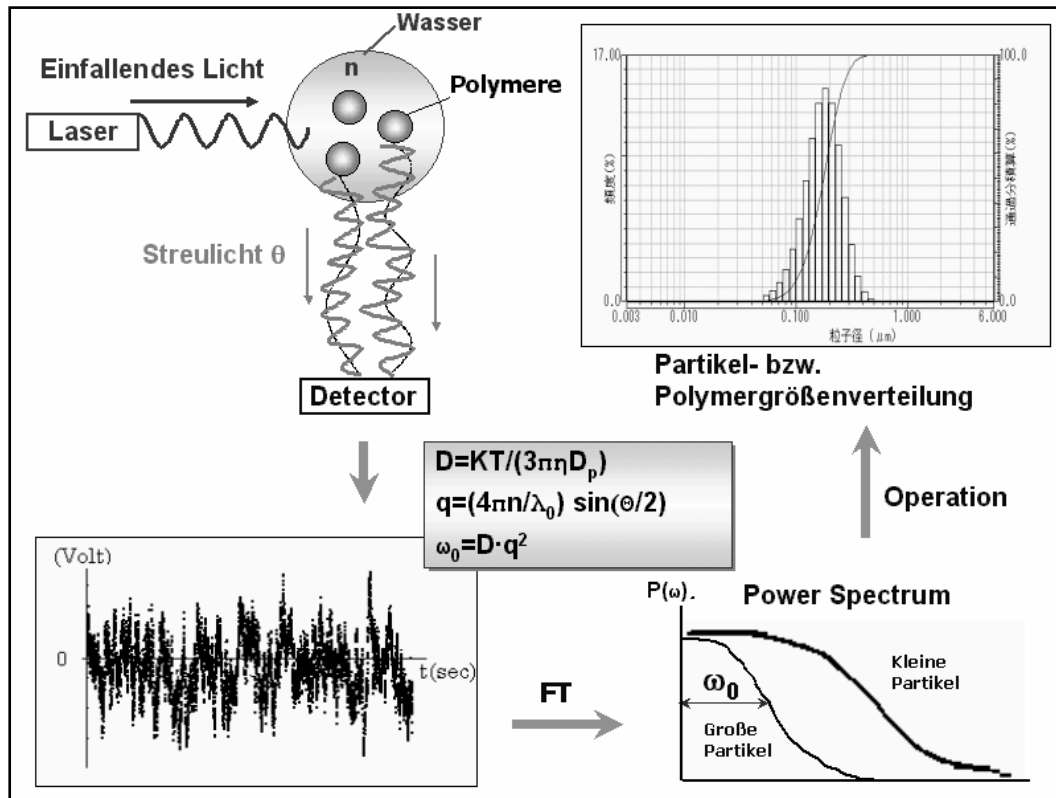


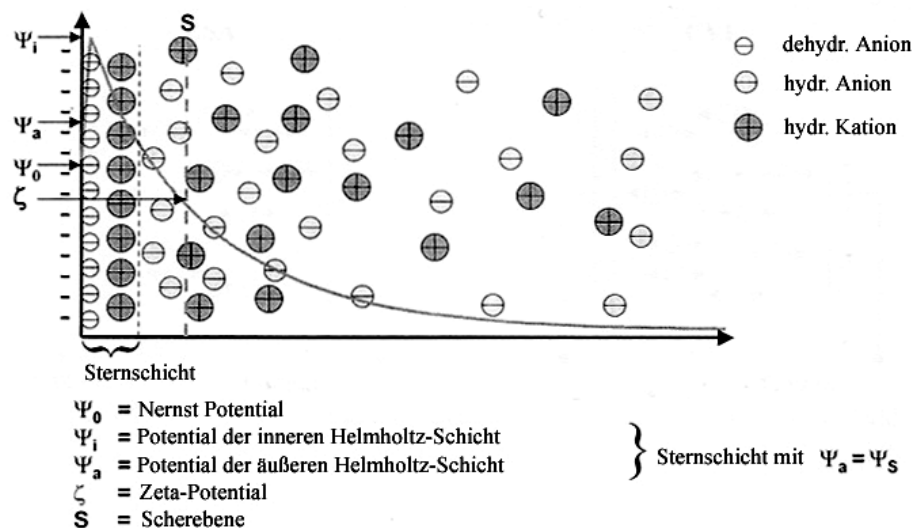
Abbildung 33: Fließdiagramm für die Partikelgrößenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung [81].

### 2.3.3 Bestimmung des Zeta-Potentials

Die meisten Partikel haben eine geladene Oberfläche und sind von einer elektrochemischen Doppelschicht umgeben, wenn sie sich in Suspensionen befinden. Dies wird in den Arbeiten von Gouy, Chapman, Graham und Stern (*GCSG-Modell*) beschrieben. **Abbildung 34** zeigt die negativ geladene Oberfläche eines Partikels in Suspension mit dem zugehörigen Nernst-Potential  $\Psi_0$ . In einer Elektrolytlösung kann die Oberfläche mit einer Monoschicht an Anionen, welche oftmals dehydratisiert sind, bedeckt sein. Diese Schicht bezeichnet man als die innere Helmholtz-Schicht, welche das Potential auf  $\Psi_i$  erhöht. Das auf den ersten Blick unlogisch erscheinende Phänomen, dass Anionen auf einer negativen Oberfläche adsorbiert werden, kann über die *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen der Oberfläche mit dem Anion erklärt werden. Diese Anziehungskräfte sind bei sehr kurzen Distanzen, wie sie bei dehydratisierten Ionen auftreten, größer als die elektrostatischen Abstoßungskräfte. Die nächste Schicht der Hydrathülle besteht aus hydratisierten Kationen. Diese Schicht wird als äußere Helmholtzschicht bezeichnet und das Potential fällt auf  $\Psi_a$ . Man bezeichnet innere und äußere Helmholtzschicht zusammen als Sternschicht. In der Sternschicht fällt das Potential exponentiell ab. Die auf die Sternschicht folgende Schicht wird als diffuse Schicht bezeichnet.

Wenn ein externes Feld so angelegt wird, dass das Partikel sich relativ zu der ungebundenen flüssigen Phase bewegt, wandert der nicht-flexible Teil der Doppelschicht, der durch Adsorptionskräfte fest fixiert ist, zusammen mit dem Partikel. Der flexible Teil der diffusen Schicht bewegt sich zusammen mit der Flüssigkeit. Wenn ein Kräftegleichgewicht zwischen beiden Schichten herrscht, bildet sich eine Scherebene mit einem messbaren Potential aus. Dieses Potential bezeichnet man als Zeta-Potential  $\zeta$ .

In den meisten Fällen liefert das Kräftegleichgewicht einen exakten Abstand für die Scherebene. Das Zeta-Potential stellt deshalb einen Indikator für das Potential der Doppelschicht dar. Wenn sich beispielsweise das Oberflächenpotential durch die Adsorption von Anionen ändert, ändert sich auch das Sternpotential und damit das Zeta-Potential [38, 82].

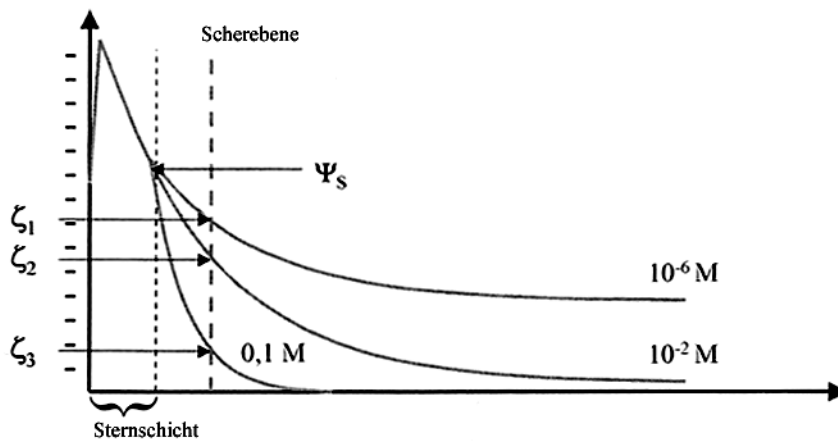


**Abbildung 34:** Modell zum Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht eines Partikels mit negativ geladener Oberfläche nach [38].

Die Elektrolytkonzentration beeinflusst ebenfalls das Zeta-Potential, was in **Abbildung 35** dargestellt ist. Eine höhere Elektrolytkonzentration schirmt das Potential stark ab. Je höher die Ladung der Elektrolytionen ist, umso stärker ist dieser Effekt.

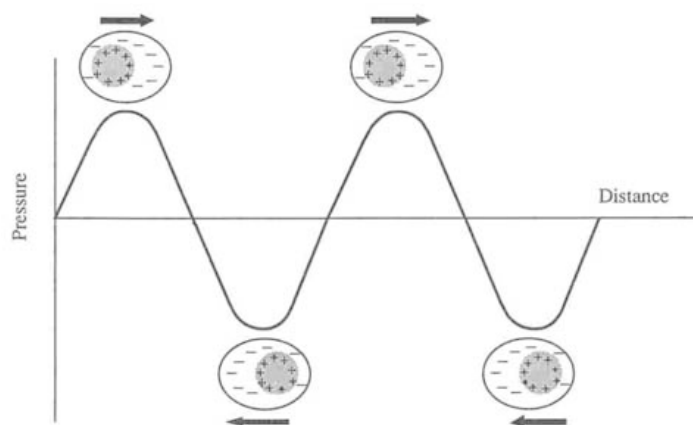
Eine Methode zur Bestimmung des Zeta-Potentials beruht auf dem elektroakustischen Prinzip. Prinzipiell gibt es dabei zwei Messmöglichkeiten: Einmal wird eine akustische Schallwelle durch die Suspension geschickt und das resultierende elektrische Feld oder eine elektrische Spannung gemessen, der als „colloid vibration current“ (CVI) bezeichnet wird. Die andere Möglichkeit ist der umgekehrte Fall, hier wird an die Probe ein elektrisches Wechselfeld

angelegt und die resultierende akustische Schallwelle gemessen, die als „electrokinetic sonic amplitude“ (ESA) bezeichnet wird.



**Abbildung 35:** Abhängigkeit des Zeta-Potentials von der Elektrolytkonzentration nach [38].

Um das CVI Signal messen zu können, muss sich die Dichte der Partikel von der Dichte des Lösungsmittels unterscheiden. Beim Auftreffen der Schallwelle bewegen sich die Partikel relativ zu dem sie umgebenden Lösungsmittel und die diffuse Schicht wird abgestreift. Dies induziert eine Polarisierung der Doppelschicht und führt zu einem induzierten Dipolmoment (**Abbildung 36**). Die Überlagerung aller induzierter Dipole ergibt das Signal, welches als CVI gemessen wird. Ausgehend von dem gemessenen CVI wird das Zeta-Potential berechnet [38, 82].

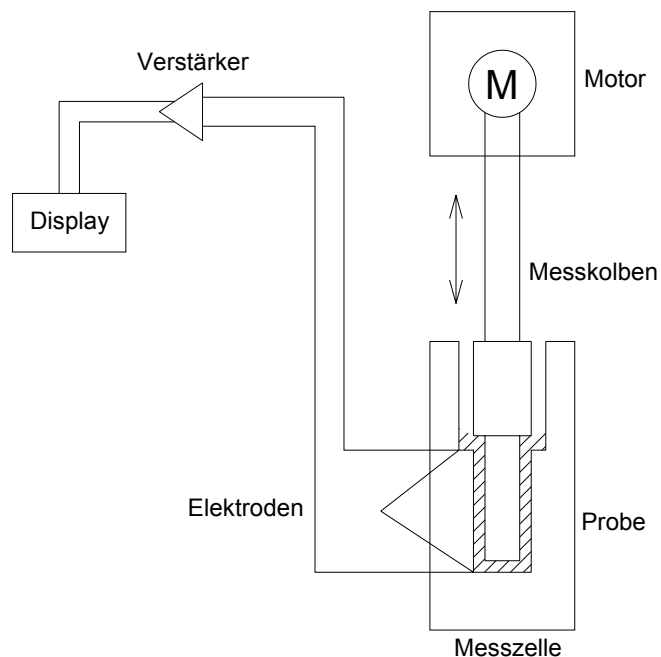


**Abbildung 36:** Entstehung von induzierten Dipolen durch Polarisierung der elektrochemischen Doppelschicht nach Anlegen einer Schallwelle oder eines elektrischen Wechselfeldes [44].



### 2.3.4 Bestimmung des Strömungspotentials mittels Partikelladungsdetektor

Die Bestimmung des Strömungspotentials über einen Partikelladungsdetektor (PCD) erfolgt in einer einseitig geschlossenen Messzelle aus Poly(tetrafluorethylen) (PTFE), in der sich die Probe befindet. In der Messzelle befindet sich ebenfalls ein eingepasster PTFE Verdrängerkolben, welcher mit einer konstanten Frequenz periodisch bewegt wird. Die Kolbenbewegung (ca. 5 mm Hub) induziert zwischen Kolben und Gefäßwand eine oszillierende Flüssigkeitsströmung der Probe, welche den elektrokinetischen Effekt hervorruft. Dieser Effekt wird über zwei Elektroden detektiert, welche sich an beiden Enden des Strömungsbereiches befinden. Das abgegriffene Signal, ein Wechselstrom im  $\mu\text{A}$  Bereich, wird gleichgerichtet, geglättet und verstärkt. Man erhält einen relativen Messwert in Form eines Stroms oder in gewandelter Form als Potential in mV. **Abbildung 37** zeigt schematisch den Aufbau eines solchen Partikelladungsdetektors [83].



**Abbildung 37:** Schematischer Aufbau eines Partikelladungsdetektors nach [83].

Der Messbereich liegt üblicherweise zwischen  $\pm 2000$  mV. Mittels des PCD lassen sich iep, Nullladungspunkt oder auch der Potentialverlauf in Abhängigkeit vom pH-Wert von unterschiedlichsten Proben wie Suspensionen, Dispersionen, Tensid-Lösungen und Polyelektrolytlösungen schnell und unkompliziert detektieren. Im Prinzip wird mittels des PCD ein Potential gemessen, welches in etwa einem unskalierten Zeta-Potential entspricht. Da der PCD Parameter wie Dichte und Partikelgröße nicht berücksichtigt, sind hier nur relative Potentialwerte zu erwarten, während beim Zeta-Potential diese durch Angabe von

zusätzlichen Parametern zu absoluten Werten skaliert werden. Der Vorteil des PCD liegt darin, dass nur eine sehr geringe Probenmenge für die Messung benötigt wird.

Die Signalausbildung bei kolloidalen Partikeln erfolgt nicht wie bei Polymeren oder Tensiden über Abstreifen der Ionenwolke aufgrund der Kolbenbewegung der an der PTFE-Oberfläche der Messzelle über *Van-der-Waals* Kräfte adsorbierten Probe. Bei Partikeln ab einer gewissen Größe basiert die Signalausbildung auf dem Sedimentationspotential. Bei der Sedimentation wird das Partikel durch die Gravitationskräfte relativ zu seiner Ionenhülle schneller beschleunigt, wodurch die sphärische Ionenverteilung um das Partikel gestört wird. Deshalb bilden sich aufgrund des verschobenen Ladungsschwerpunktes Dipole aus. Dieser Effekt wird auch als *Dorn-Effekt* bezeichnet. Die Signale, die sich rein durch die Sedimentation ergeben würden, wären allerdings vom Betrag zu gering, um sie vernünftig detektieren zu können. Bei Verwendung eines PCD wird der *Dorn-Effekt* durch die Kolbenbewegung verstärkt. Durch die oszillierende Bewegung wird so ein Vibrationspotential mit geringer Vibrationsfrequenz generiert, welches detektiert werden kann. Dies entspricht in etwa dem in Abschnitt 2.3.3 geschildertem Messprinzip zur Bestimmung des Zeta-Potentials [38].

### 2.3.5 Elektronenmikroskopische Methoden

Beim REM, welches im Hochvakuum arbeitet, erfolgt die Erzeugung des Bildes durch Detektion von Sekundärelektronen, welche durch Beschuss der Probe mit dem Elektronenstrahl entstehen. Die Sekundärelektronen werden von einem Detektor gesammelt, in eine Spannung gewandelt und verstärkt. Diese Spannung wird an eine Kathodenstrahlröhre überführt und verändert oder sie moduliert die Intensität der Lichtpunkte auf dem Bildschirm. Die Probe wird Punkt für Punkt abgetastet, dadurch entsteht letztendlich das Bild, welches aus vielen Einzelpunkten besteht. Das Höhenprofil der Probe entsteht dadurch, dass Punkte, die sich auf einer Erhebung der Probe befinden, wesentlich mehr Sekundärelektronen emittieren also solche in Senken der Probe. Durch die Intensitätsunterschiede der einzelnen Punkte sind so höher liegende Punkte heller und tiefer liegende Punkte dunkler. Dadurch entsteht dann ein 3D-Bild der Probenoberfläche. Je nach Ausführung des verwendeten REM ist es nötig die Proben vorher mit Kohlenstoff oder Gold zu bedampfen, um eine leitende Oberfläche zu erzeugen, welche Aufladungsartefakte verhindert [84].

Beim TEM wird im Vergleich zum REM kein 3D-Bild der Probe erzeugt. Hier wird ein Durchlicht-Elektronenbild der Probe angefertigt, welches besonders bei Materialien, die aus mehreren Bestandteilen bestehen, über das Kontrastbild wertvolle Informationen über die

Position der einzelnen Bestandteile innerhalb des Materials liefern kann. Beispielsweise kann bei Core-Shell-Partikeln so die Dicke der Hülle visualisiert werden. Beim TEM gelten die Prinzipien der Optik für die Bilderzeugung. Das Auflösungsvermögen des TEM ist abhängig von der Wellenlänge der verwendeten Energiequelle. Die Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt bei ca. 500 nm, die eines Elektrons bei einer Beschleunigungsspannung von 50 kV bei ca. 0,005 nm. D.h. mit dem TEM ist eine 100.000-fache Vergrößerung der Probe ohne weiteres möglich. Durch weitere Erhöhung der Beschleunigungsspannung sinkt die Wellenlänge der Elektronen weiter ab, wodurch noch höhere Auflösungen erzielt werden können [84].

## 2.4 Titandioxid als Photokatalysator

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der Halbleiter-Photokatalyse vorgestellt und näher auf den Halbleiter Titandioxid als Photokatalysator eingegangen. Neben den Reaktionen, die bei der Titandioxid-Photokatalyse auftreten, wird auch die Superhydrophilie auf Titandioxid-Oberflächen näher behandelt, welche bei der Bestrahlung mit UV-Licht auftritt. Darüber hinaus werden einige Anwendungen und Modellsysteme beschrieben, welche auf der Titandioxid-Photokatalyse basieren und auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, um die Effektivität des Katalysators zu bestimmen. Analytische Methoden, die hier zum Tragen kommen sind die UV/Vis-Spektroskopie, die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (TOC) und Untersuchungen in einer so genannten Klimakammer.

### 2.4.1 Grundlagen der Halbleiter-Photokatalyse

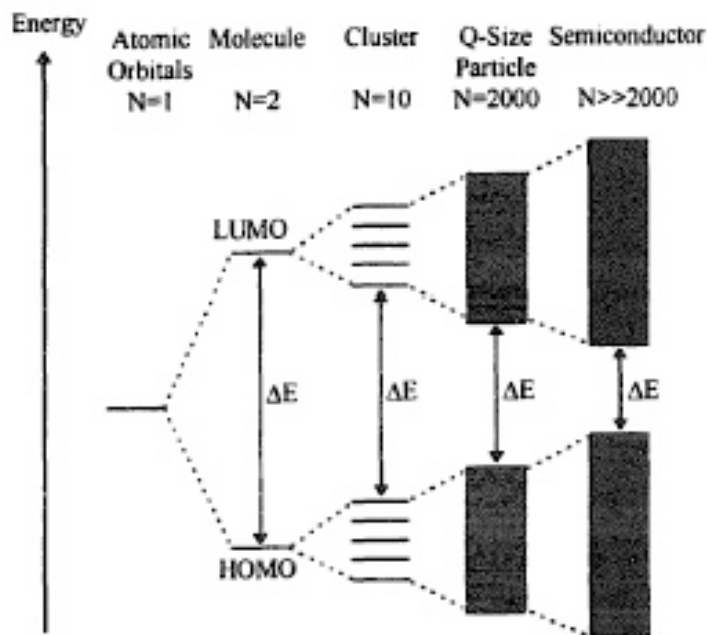
Halbleiter als Photokatalysatoren werden bereits seit Ende der 1960er Jahre intensiv erforscht. Den Anfang machten Arbeiten von *Fujishima* und *Honda* 1972 [11], die die photochemische Zersetzung von Wasser an Titandioxid-Elektroden beschrieben. Die ersten erfolgreichen Arbeiten bezüglich der Zersetzung von organischen Materialien stammen von *Frank* und *Bard* 1977 [12], die erfolgreich Cyanide in wässriger Lösung zersetzen konnten. Seit diesen Pionierarbeiten der 1970er Jahre wuchs das Interesse an den photoaktiven Halbleitern stetig. Es wurden viele Arbeiten publiziert, die sich mit der Zersetzung von organischen Schadstoffen und auch Treibhausgasen durch Halbleiter unter Bestrahlung mit UV-Licht beschäftigen. In den Fällen, in denen es sich bei den Halbleitern meist um kostengünstige und chemisch stabile Materialien handelt, sind diese dazu prädestiniert, um umweltfreundliche Methoden z.B. zur Trink- und Abwasserreinigung zu entwickeln. Zumeist werden als Halbleiter  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  oder  $\text{CdS}$  eingesetzt, wobei  $\text{TiO}_2$  mit Abstand der am meisten für diese Anwendungen verwendete Halbleiter ist, da es zudem nicht toxisch ist.

Die Verwendung des Begriffes „Photokatalyse“ beim Einsatz von Halbleitern zur Zersetzung von Schadstoffen ist sehr kontrovers. Das Licht „reagiert“ aber mit dem Halbleiter, um diesen in einen angeregten Zustand zu versetzen, deshalb ist die Bezeichnung einer photoinduzierten oder photoaktivierten Reaktion eigentlich die korrekte. Da es sich in der Literatur durchgesetzt hat von einer Halbleiter-Photokatalyse zu sprechen, wird dieser Begriff auch hier verwendet. Bei der Halbleiter-Photokatalyse handelt es sich prinzipiell um eine heterogene Katalyse. Es gibt dabei prinzipiell zwei Möglichkeiten. Zum einen kann durch das

eingestrahlt Licht ein an der Katalysatoroberfläche adsorbiertes Molekül angeregt werden, welches dann im angeregten Zustand mit dem Katalysator im Grundzustand reagiert. Dies wird auch als katalysierte Photoreaktion bezeichnet. Zum anderen kann der Katalysator selbst angeregt werden, welcher dann im angeregten Zustand mit dem adsorbierten Molekül im Grundzustand interagiert. Dieser Fall wird auch als sensitivierte Photoreaktion bezeichnet. Beide Fälle werden im Allgemeinen unter dem Begriff „heterogene Photokatalyse“ zusammengefasst [7, 15].

Neben der heterogenen Katalyse kann auch eine homogene Katalyse auftreten, und zwar dann, wenn reaktive Spezies von der Oberfläche des Halbleiters desorbieren und dann in der Gasphase mit ebenfalls in der Gasphase vorhandenen Schadstoffen reagieren. Dieser Fall ist allerdings nur in einer so genannten Klimakammer unter großem Aufwand zu messen [85, 86].

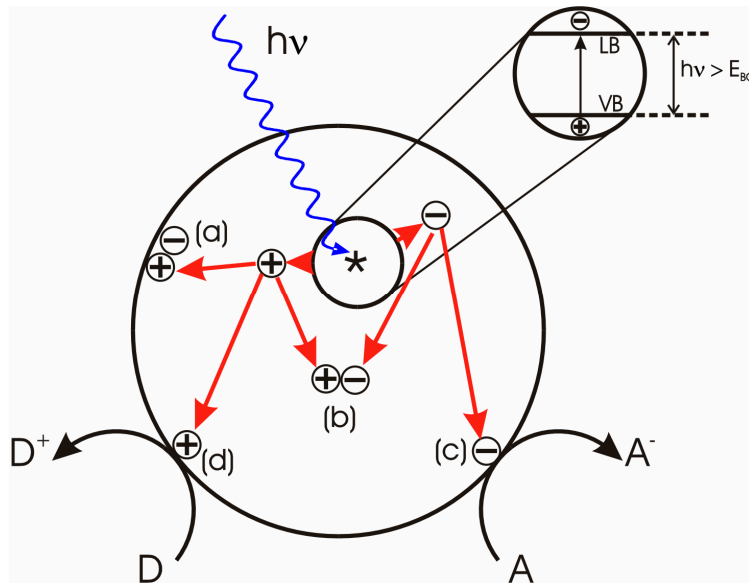
**Abbildung 38** zeigt, dass bei den meisten Materialien die Bandlücke mit steigender Anzahl an monomeren Einheiten  $N$  kleiner wird. Ab  $N > 2000$  kann von einer Halbleiter-Bandstruktur gesprochen werden.



**Abbildung 38:** Abnahme der Bandlücke mit steigender Anzahl an Monomeren  $N$  [7].

Die Aktivierung des Halbleiters erfolgt durch Absorption eines Photons mit einer Energie, die ausreichend ist, um eine Elektron vom Valenzband (VB) in das Leitungsband (LB) zu überführen. Dies ist gegeben, wenn die Energie des eingestrahlt Lichtes, die sich umgekehrt proportional zur Wellenlänge verhält (typischerweise UV-Licht), größer als die Bandlücke

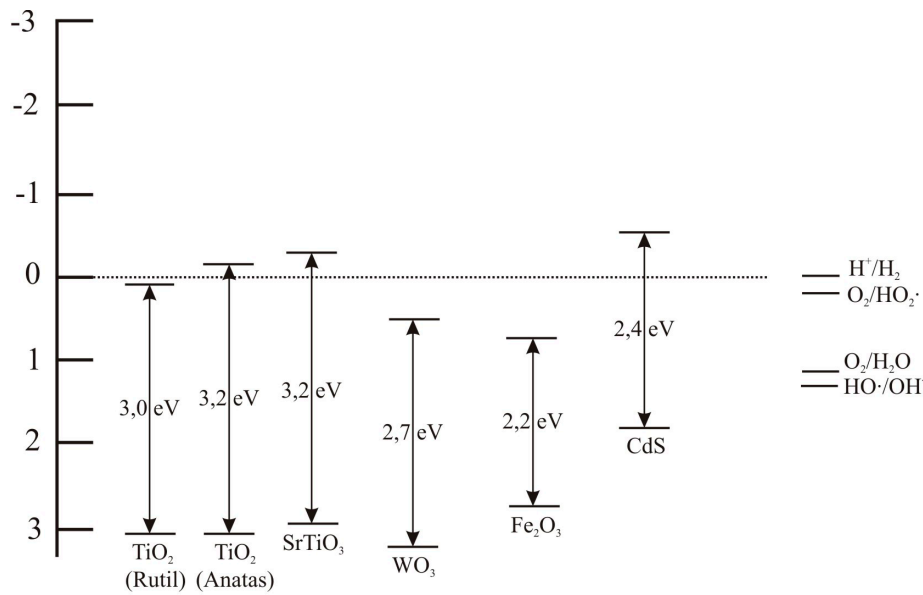
des Titandioxids ist. Die Bandlücke ist als die Energie definiert, die notwendig ist, um ein Elektron vom VB in das LB zu überführen. Dadurch entsteht im VB eine Elektronenlücke ( $h^+$ ) und im LB ein Elektronenüberschuss ( $e^-$ ). Diese Elektronen-Loch Paare können nun entweder im Inneren oder an der Oberfläche des Halbleiters rekombinieren (**Abbildung 39a, b**) oder mit an der Oberfläche adsorbierten Elektronen-Akzeptoren (z.B.  $O_2$ ) (**Abbildung 39c**) oder -Donoren (z.B.  $OH^-$ ) (**Abbildung 39d**) reagieren. Dies ist schematisch in **Abbildung 39** gezeigt [87].



**Abbildung 39:** Schematische Darstellung der Anregung von Halbleitern durch Lichteinstrahlung [87].

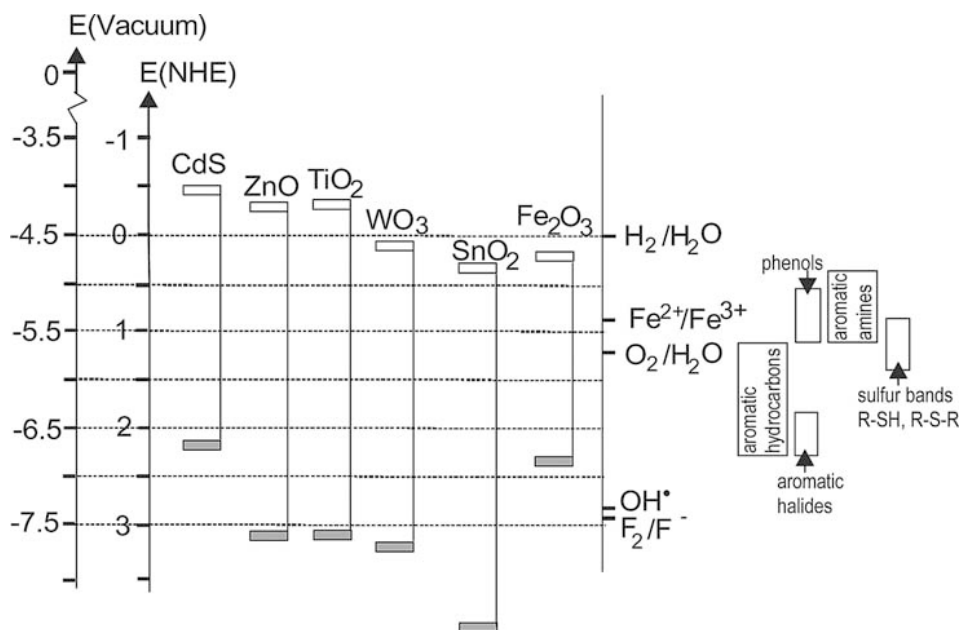
Damit ein Halbleiter eine Spezies photoreduzieren kann, muss das Leitungsband des Halbleiters ein negativeres Potential aufweisen als das Reduktionspotential der Spezies. Für eine Photooxidation muss das Valenzband ein positiveres Potential aufweisen als das Oxidationspotential der zu oxidierenden Spezies. Ein Überblick über die Lage des VB und LB sowie der Bandlücken von Halbleitern gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (NHE) zeigt **Abbildung 40**.

Wie man anhand der Abbildung gut erkennen kann, musste für die Zersetzung von Wasser bei Verwendung einer Rutil-Anode zusätzlich Spannung angelegt werden, da das Potential von Rutil nicht ausreicht, um Protonen zu Wasserstoff zu reduzieren [11]. Bei Verwendung von Anatas, das eine etwas größere Bandlücke aufweist, ist dies ohne weitere Energiezufuhr möglich.



**Abbildung 40:** Lage des VB und LB sowie ihrer Bandlücken für verschiedene Metalloxide im Vergleich zur Normalwasserstoffelektrode nach [7].

Für die Zersetzung von aromatischen Kohlenwasserstoffen sind alle hier gezeigten Halbleiter geeignet. Die Redoxpotentiale dieser Verbindungen liegen in einem Bereich von ca. 2,4-0 im Vergleich zur NHE (**Abbildung 41**) [10].



**Abbildung 41:** Lage des VB und LB verschiedener Halbleiter und ausgewählte Redoxpotentiale gegenüber der Normalwasserstoffelektrode [10].

## 2.4.2 Titandioxid-Photokatalyse

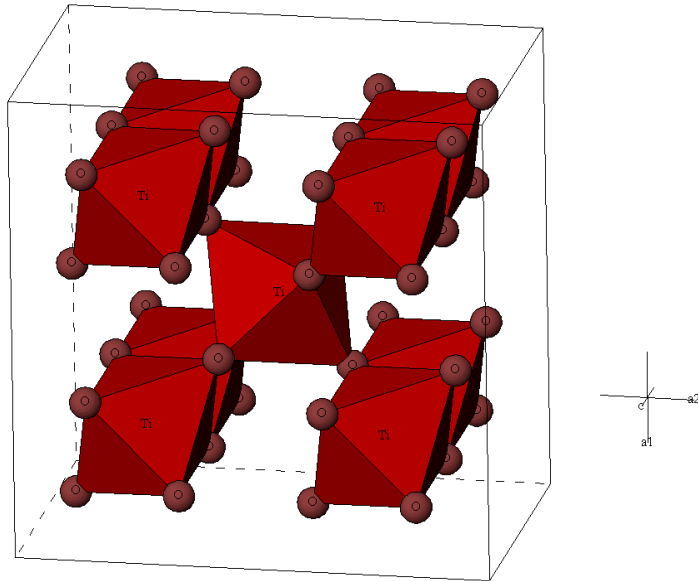
Im letzten Abschnitt wurden die allgemeinen Grundlagen der Halbleiterphotokatalyse beschrieben. Die nächsten Abschnitte widmen sich Titandioxid als Photokatalysator. Neben den Modifikationen des Titandioxids und den Reaktionen, die bei der Anregung von Titandioxid auftreten und zur Ausbildung reaktiver Spezies führen, wird die Superhydrophilie vorgestellt. Dieser besonders für die Beschichtung von Glas oder auch Baustoffen interessante Effekt geht quasi Hand in Hand mit den photokatalytischen Eigenschaften, da er ebenfalls bei der Bestrahlung von Titandioxid mit UV-Licht auftritt. Zum Abschluss werden noch einige Anwendungen von Titandioxid vorgestellt, die sich die photokatalytischen Eigenschaften zunutze machen.

### 2.4.2.1 Modifikationen des Titandioxids

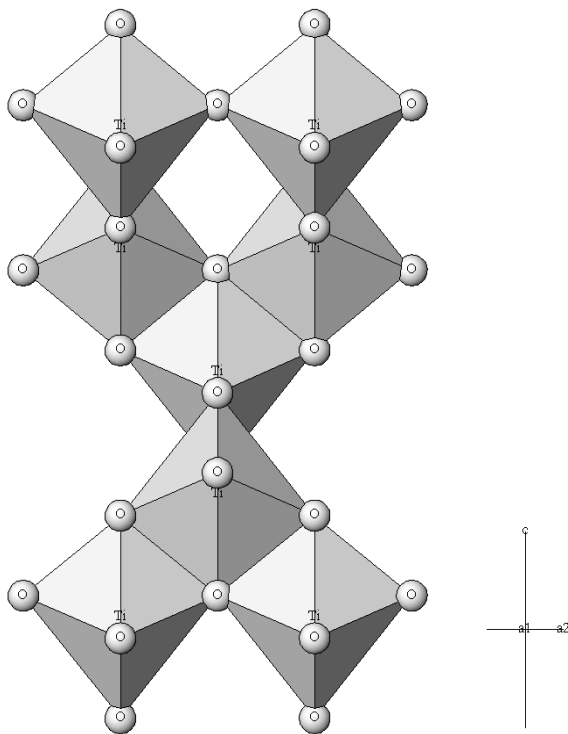
Der Halbleiter Titandioxid kommt in drei Modifikationen mit unterschiedlichen Kristallstrukturen vor, welche verschiedene physikalische Eigenschaften besitzen. Dabei handelt es sich um Anatas, Rutil und Brookit. Rutil stellt die thermodynamisch stabile Modifikation dar, weswegen sich die beiden anderen Modifikationen bei Temperaturen von 750°C (Brookit) bzw. 915°C (Anatas) zu Rutil umlagern. Von technischer Bedeutung sind allerdings nur die Modifikationen Rutil und Anatas, weswegen auf die Darstellung der Kristallstruktur und physikalischen Eigenschaften von Brookit in dieser Arbeit verzichtet wird.

In allen Modifikationen sind die Titanatome verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Beim Rutil tritt eine hexagonal dichteste Kugelpackung der Sauerstoffatome auf, wobei die Hälfte der Oktaeder-Lücken mit Titanatomen besetzt ist. In der Modifikation Anatas tritt eine kubisch dichteste Kugelpackung der Sauerstoffatome auf, bei der die Hälfte der Tetraeder-Lücken mit Titanatomen besetzt ist. **Abbildung 42** zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von Rutil. Wie aus der Kristallstruktur hervorgeht, treten beim Rutil Oktaederketten auf, welche über zwei gemeinsame Kanten miteinander verbrückt sind. Die Oktaederketten wiederum sind über einen weiteren Oktaeder miteinander verknüpft. Beim Anatas (**Abbildung 43**) sind die Oktaeder einer Lage jeweils über vier Ecken miteinander verbunden. Nach oben und unten ist jeder Oktaeder über jeweils zwei Kanten mit den benachbarten Oktaedern verknüpft ist [88].





**Abbildung 42:** Ausschnitt des Kristallgitters von Rutil ([www.aist.go.jp](http://www.aist.go.jp)).



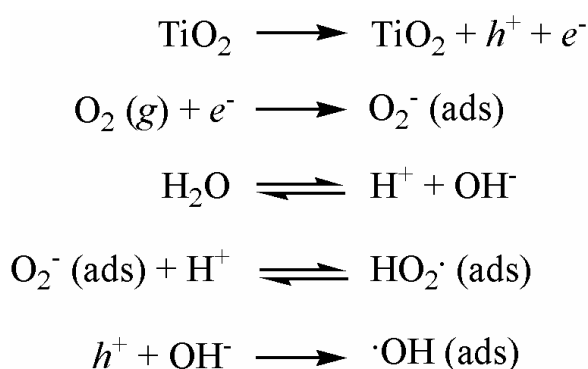
**Abbildung 43:** Ausschnitt des Kristallgitters von Anatas ([www.aist.go.jp](http://www.aist.go.jp)).

Beide Modifikationen besitzen eine hohe Brechzahl (Anatas: 2,55; Rutil: 2,7), die die Grundlage für die Verwendung als Weißpigment (hohe Deckungskraft) darstellt. Da Anatas eine geringere Mohs-Härte besitzt als Rutil wird Anatas hauptsächlich dort als Weißpigment eingesetzt, wo die geringere Abrasivität einen technischen Vorteil bietet (z.B. Papier- und Textilindustrie). Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, wird Rutil hauptsächlich in Dispersionsfarben als Weißpigment eingesetzt, da es im Vergleich zu Anatas eine geringere

photokatalytische Aktivität besitzt. Die geringere photokatalytische Aktivität des Rutil ist in der in den sichtbaren Bereich des Lichts verschobenen Absorptionskante ( $\lambda \approx 397$  nm) begründet. Anatas besitzt eine in den UV-Bereich verschobene Absorptionskante ( $\lambda \approx 350$  nm) und ist daher die photokatalytisch aktivere Modifikation. Durch das unterschiedliche Absorptionsverhalten ergeben sich die unterschiedlichen Bandlücken der beiden Halbleiter-Modifikationen. Rutil besitzt eine Bandlücke von ca. 3,0 eV, während Anatas auf ca. 3,2 eV kommt, was wiederum die höhere Aktivität des Anatas erklärt. Da beide Titandioxid Modifikationen chemisch sehr stabil und nicht toxisch sind, werden sie auch als Füllstoffe und Pigmente in Tabletten, Zahnpasta und Lebensmitteln verwendet [88].

#### 2.4.2.2 Reaktionen bei Anregung von Titandioxid durch UV-Licht

Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 angesprochen, wird der Halbleiter Titandioxid durch Bestrahlung mit Licht ausreichender Energie angeregt, und es können die in **Abbildung 39** vorgestellten Prozesse auftreten. Für die Modifikation Rutil mit einer Bandlücke  $E_g$  von 3,0 eV entspricht dies Licht mit einer Wellenlänge von ca. 410 nm und im Falle von Anatas mit  $E_g = 3,2$  eV ca. 380 nm [10]. Dies bedeutet, dass zur Anregung von beiden Modifikationen UV-Licht notwendig ist. Anatas ist die reaktivere der beiden Modifikationen, da sie eine höhere Bandlücke aufweist. Die Elektronen-Loch Paare können nun mit an der Oberfläche adsorbierten Elektronen-Akzeptoren oder -Donoren reagieren. Im Falle von  $O_2$  als Akzeptor entstehen Superoxid-Ionen  $O_2^-$  und im Falle von  $OH^-$  als Donor Hydroxyl-Radikale  $\cdot OH$ . Beide Spezies sind sehr reaktiv und können bekanntermaßen organisches Material zersetzen [10, 89]. **Abbildung 44** zeigt eine Übersicht über die auftretenden Reaktionen.



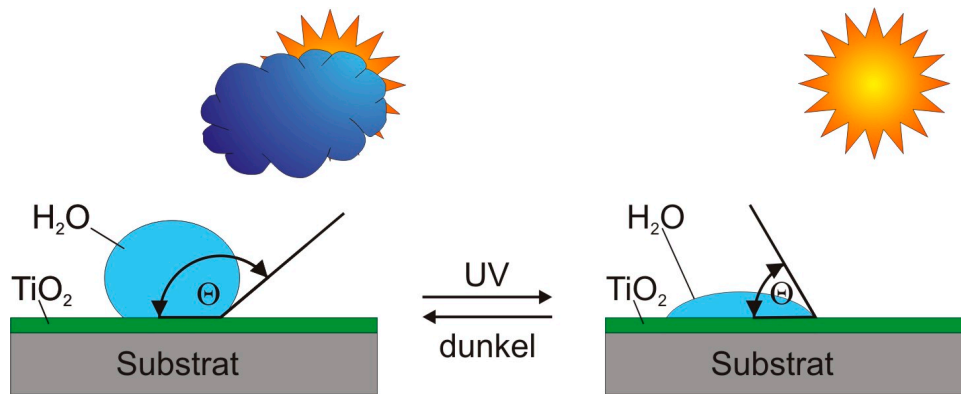
**Abbildung 44:** Bei der Photokatalyse auftretende Reaktionen an der Titandioxidoberfläche [90].

Zur Ausbildung der reaktiven Radikalspezies ist die Anwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff notwendig. Neben der Ausbildung von Hydroxyl-Radikalen und Superoxid-Ionen kann das zu zersetzende Material auch direkt mit dem Titandioxid in seinem Grundzustand

oder angeregten Zustand interagieren, wodurch ebenfalls dessen Zersetzung induziert wird. Ein Beispiel für die Zersetzung eines Farbstoffes als Modellverschmutzung wird in Abschnitt 2.4.2.4 vorgestellt.

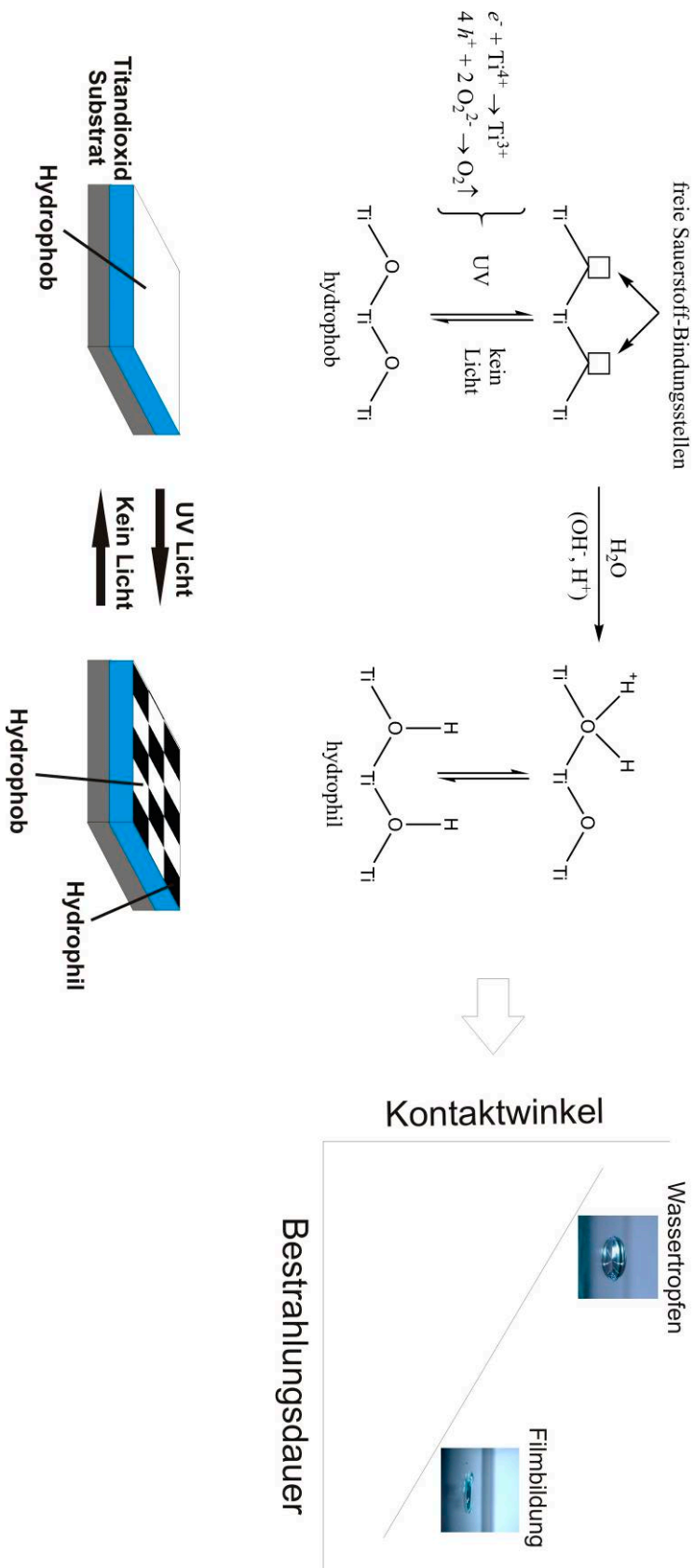
#### 2.4.2.3 Superhydrophilie des Titandioxids

Die Superhydrophilie des Titandioxids tritt wie auch seine photokatalytischen Eigenschaften bei Bestrahlung mit UV-Licht auf. Die Superhydrophilie lässt sich sehr gut anhand des Kontaktwinkels zwischen Substrat und Wassertröpfchen veranschaulichen. Bei hydrophoben Materialien wie Siliconen oder fluorierten Kunststoffen beträgt dieser Winkel  $70-90^\circ$ . Dies bedeutet, dass solche hydrophoben Materialien eine Tröpfchenbildung verursachen. Bei superhydrophilen Materialien beträgt dieser Winkel weniger als  $10^\circ$ , weshalb sich keine Tröpfchen bilden sondern eine Filmbildung auftritt. Dieser Effekt wird sonst üblicherweise nur mit Tensiden erreicht, wobei dann die Superhydrophilie der behandelten Oberfläche nicht besonders lange erhalten bleibt. Auch im Falle des Titandioxids handelt es sich bei der Superhydrophilie um einen reversiblen Effekt, der 24 Stunden nach der Bestrahlung mit UV-Licht wieder abklingt. Durch wiederholte Bestrahlung lässt sich dieser Effekt wieder herstellen. Die ersten Arbeiten, die diesen Effekt bei Titandioxid beschreiben, gehen auf *Wang et al.* zurück. In der Arbeit wird eine Titandioxid-Beschichtung auf einem Glas beschrieben, welche bei Bestrahlung mit UV-Licht die zuvor beschriebene Superhydrophilie aufweist. Gerade bei Gläsern und Spiegeln ist dies ein sehr nützlicher Effekt, da dadurch ein Beschlagen der Oberfläche durch Tröpfchenbildung vermieden wird [16]. Auch bei der Entwicklung selbstreinigender Oberflächen spielt dieser Effekt eine große Rolle, da in Kombination mit den photokatalytischen Eigenschaften auf diese Weise ein Teil der Verschmutzung abgebaut und der nicht abbaubare Teil nur mit Wasser ohne weitere Hilfsmittel abgewaschen werden kann. **Abbildung 45** veranschaulicht die Änderung des Kontaktwinkels bei Bestrahlung einer Titandioxid-beschichteten Oberfläche.



**Abbildung 45:** Änderung des Kontaktwinkels von  $\text{TiO}_2$  aufgrund von Superhydrophilie bei Bestrahlung mit UV-Licht nach [8].

Die Ursache der auftretenden Superhydrophilie bei Titandioxid ist noch nicht gänzlich geklärt. *Fujishima* et al. erklären dieses Phänomen durch das Auftreten von „Sauerstoff-Defektstellen“ an der Oberfläche des Halbleiters. Diese entstehen durch Bestrahlen der Titandioxid-Oberfläche mit UV-Licht. Hierbei werden Sauerstoffatome von der Oberfläche herausgeschlagen, wodurch sich die Oxidationszahl des Titandioxids von +4 auf +3 ändert und es somit einen etwas metallischeren Charakter bekommt. Die Reduktion des Titandioxids erfolgt durch Elektronen, die durch das Bestrahlen mit UV-Licht ins LB übergehen. Gleichzeitig oxidieren die entstandenen positiven Elektronenlöcher  $\text{O}_2^-$  zu  $\text{O}_2$ , welcher von der Oberfläche desorbiert. Dadurch entsteht eine Sauerstoffdefektstelle. An den Defektstellen werden nun im nächsten Schritt dissoziierte Wassermoleküle, die sich an der Titandioxid-Oberfläche befinden, angelagert. Durch die Anlagerung der dissoziierten Wassermoleküle entsteht die hydrophile Oberfläche. Der visuelle Effekt ist der in **Abbildung 45** gezeigte. Die Wassertröpfchen verfilmen durch die Herabsetzung des Kontaktwinkels. Der schematische Ablauf der Entstehung der Superhydrophilie bei Titandioxid ist in **Abbildung 46** gezeigt [8, 9].

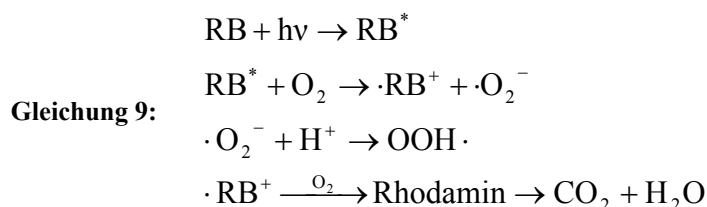


**Abbildung 46:** Schematische Darstellung des Mechanismus, der zur Superhydrophilie führt (links) und Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel Wasser/Substratoberfläche und der Tendenz zu beschlagen (rechts) nach Fujishima et al. [8] (Wassertropfen/Filmbildung aus [91]).

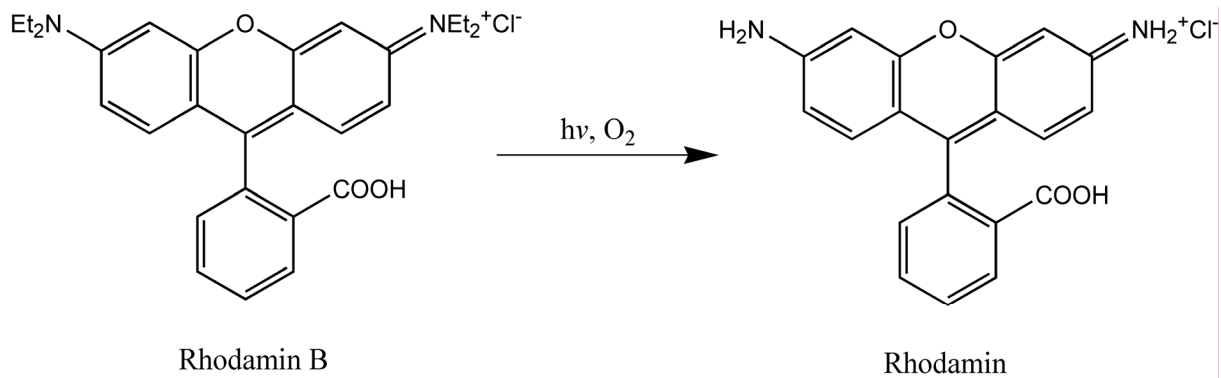
#### 2.4.2.4 Zersetzung der Modellsubstanz Rhodamin B durch Titandioxid-Photokatalyse

Als Referenzsubstanzen für Verschmutzungen werden oftmals organische Farbstoffe herangezogen, da deren Zersetzung rein optisch und durch relativ einfache analytische Methoden nachgewiesen werden kann. Als analytische Methode eignet sich hierbei besonders die UV/Vis-Spektroskopie, da es sich um farbige Substanzen handelt und die Zersetzung gut über die Abnahme der Absorptionsbanden verfolgbar ist. Darüber hinaus eignet sich die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (TOC) um nachzuweisen, dass der Farbstoff nicht nur ausbleicht, also das chromophore Zentrum zerstört wird, sondern tatsächlich komplett abgebaut wird. Üblicherweise werden als Farbstoffe RB oder Methylblau eingesetzt, wobei sich das RB besser für Experimente unter Bestrahlung mit UV-Licht eignet, da es nicht in dem hohen Maße durch UV-Licht abgebaut wird wie das Methylblau. Ein weiterer Grund für das RB ist, dass es sich um den wichtigsten Vertreter der Xanthen-Farbstoffe handelt. Farbstoffe dieser Stoffklasse machen den größten Teil der Umweltverschmutzung aus, den die Textilindustrie verursacht. Zudem ist der Abbaumechanismus des RB bereits intensiv untersucht worden [92-94].

Für die Zersetzung von RB in Abwesenheit des Titandioxid-Photokatalysators und in Anwesenheit von Sauerstoff und Luftfeuchte bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht/UV-Licht ergeben sich folgende mögliche Reaktionen (**Gleichung 9**) [92, 94-96]:



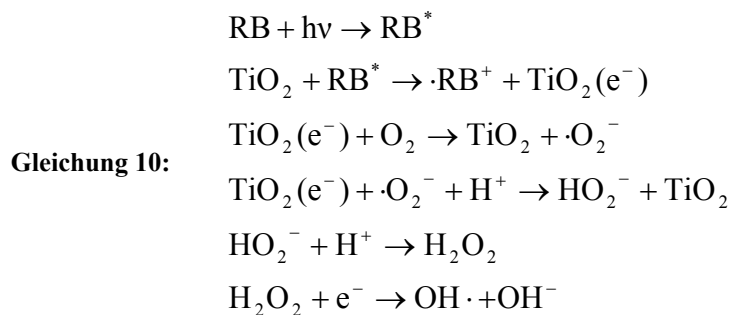
Nach der Anregung des Farbstoffs durch das eingestrahelte Licht reagiert das angeregte Farbstoffmolekül mit Sauerstoff unter Ausbildung von Superoxid-Ionen. Diese reagieren wiederum mit Protonen (aus der Autoprotolyse von Wasser) zu OOH· Radikalen. Durch die Reduktion des Sauerstoffs entsteht aus dem angeregten RB ein RB-Radikal, welches unter Einwirkung von Sauerstoff zu Rhodamin und dann letztendlich zu Wasser und CO<sub>2</sub> zerfällt. Für die Umsetzung von RB zu Rhodamin sind nach *Qu* et al. [94] OH· und OOH· Radikale notwendig. Dieser Prozess wird auch als *N*-Deethylierung bezeichnet und ist schematisch in **Abbildung 47** dargestellt.



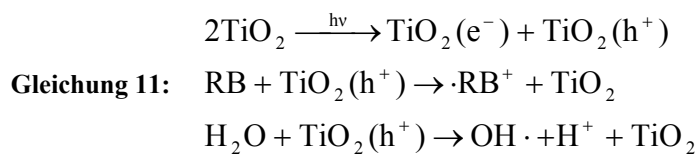
**Abbildung 47:** *N*-Deethylierung von RB zu Rhodamin nach [92].

Bei der Bildung der Superoxid-Ionen und des kationischen RB-Radikals handelt es sich nach *Qu* et al. [94] in Abwesenheit von Titandioxid um eine sehr langsame Reaktion. Der Farbstoff wird nur zu einem geringen Teil durch Bestrahlung mit UV-Licht/sichtbarem Licht abgebaut, da die für die *N*-Deethylierung und damit für den vollständigen Abbau des Farbstoffes notwendigen  $\text{OOH}\cdot$  Radikale nur langsam zu einem geringen Maß gebildet werden.

Bei Anwesenheit von Titandioxid als Photokatalysator, Sauerstoff und Luftfeuchte treten bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht folgende Reaktionen auf (**Gleichung 10**) [92, 94-96]:



Bei Bestrahlung mit UV-Licht wird das Titandioxid selbst angeregt und es treten folgende Reaktionen auf (**Gleichung 11**):



Titandioxid kann also direkt durch UV-Licht oder indirekt durch angeregte RB-Moleküle angeregt werden. Bei der indirekten Anregung führt die Reaktion mit Sauerstoff zur Ausbildung von Superoxid-Ionen, welche in nachfolgenden Reaktionen zur Entstehung von Hydroxyl-Radikalen führen. Die direkte Anregung des Halbleiters führt zusätzlich zu

kationischen RB Radikalen und zu OH·. Damit Wasser und RB mit den Elektronenlöchern des Titandioxids reagieren können, müssen diese an der Oberfläche des Halbleiters adsorbieren. Die auf diesen Reaktionspfaden generierten Hydroxyl-Radikale sind, wie erwähnt, notwendig für die *N*-Deethylierung des RB und damit für den vollständigen Abbau desselben.

Bei der Abbaureaktion handelt es sich um eine Reaktion pseudo 1. Ordnung (**Gleichung 12**) [95]:

$$\text{Gleichung 12: } \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -kt$$

Es ist eine Reaktion pseudo 1. Ordnung, da angenommen werden kann, dass die zur Radikalbildung notwendige Konzentration an Sauerstoff während der Reaktion konstant bleibt und somit auch immer in etwa eine konstante Anzahl an Radikalen zur Zersetzung des Farbstoffs vorliegt.

#### 2.4.2.5 Photokatalytischer Abbau von Kohlenwasserstoffen in der Klimakammer

Eine Klimakammer ist eine Anlage, in der der photochemische Abbau von organischen Stoffen unter Bedingungen, die in der Atmosphäre vorherrschen, simuliert werden kann. **Abbildung 48** zeigt das Photo einer Klimakammer, die sich an der Universität Bayreuth befindet. Neben dieser kleineren Ausführung aus PTFE (FEP 200A, Dupont), befindet sich noch ein größeres Modell aus Glas ebenfalls an der Universität Bayreuth. Alle Experimente zum Abbau von Kohlenwasserstoffen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden in der Klimakammer aus PTFE durchgeführt.

Die verwendete Klimakammer wurde so konzipiert, dass damit sowohl flüchtige als auch nicht flüchtige organische Verbindungen unter troposphärischen Bedingungen hinsichtlich ihres Abbaus und ihrer Verweilzeit untersucht werden können. Die organischen Verbindungen werden dazu auf Aerosolen adsorbiert (Silica, Titandioxid, Latex), welche ebenfalls in die Klimakammer eingebracht werden. Um die Experimente nun unter realen Bedingungen durchführen zu können, können Stärke und Spektren des Lichts variiert werden, mit der die in der Klimakammer vorhandenen Stoffe bestrahlt werden.





**Abbildung 48:** Photo der PTFE-Klimakammer (FEP 200A, Dupont).

Darüber hinaus lässt sich zur Simulation verschiedener Atmosphärenschichten auch die Temperatur in der Kammer steuern. Mittels der Klimakammer ist es möglich, die homogene Zersetzung der organischen Verbindungen durch Hydroxyl-Radikale in der Gasphase zu untersuchen. Dies wird in Abwesenheit von Aerosolen durchgeführt. Die Gleichgewichtskonzentration an Hydroxyl-Radikalen beträgt ca.  $10^7 \text{ cm}^{-3}$ . Bei dieser Abbaureaktion handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion zwischen organischem Material und Hydroxyl-Radikalen. Die Hydroxyl-Radikale stammen aus der Zersetzung von  $\text{NO}_x$ , welches ebenfalls in die Kammer eingebracht wird. Da  $\text{NO}_x$  üblicherweise auch in der Troposphäre vorhanden ist, können dadurch realistische Bedingungen nachgestellt werden. Neben der homogenen Reaktion kann auch die heterogene Zersetzung von organischen Stoffen, welche auf einem Aerosol adsorbiert sind, untersucht werden. Dazu kann ebenfalls  $\text{NO}_x$  zugegeben werden, oder falls die Zersetzung in Abwesenheit von  $\text{NO}_x$  untersucht werden soll, wird etwas Wasser in die Kammer eingespritzt, um verschiedene Luftfeuchten zu simulieren.

Um zwischen heterogenem Anteil und homogenem Anteil der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe unterscheiden zu können, kann die Luftfeuchte eingestellt werden. Bei hoher Luftfeuchte kann davon ausgegangen werden, dass die Aerosoloberfläche vollständig durch eine Monoschicht von Wasser belegt und somit der Zutritt für die Kohlenwasserstoffe

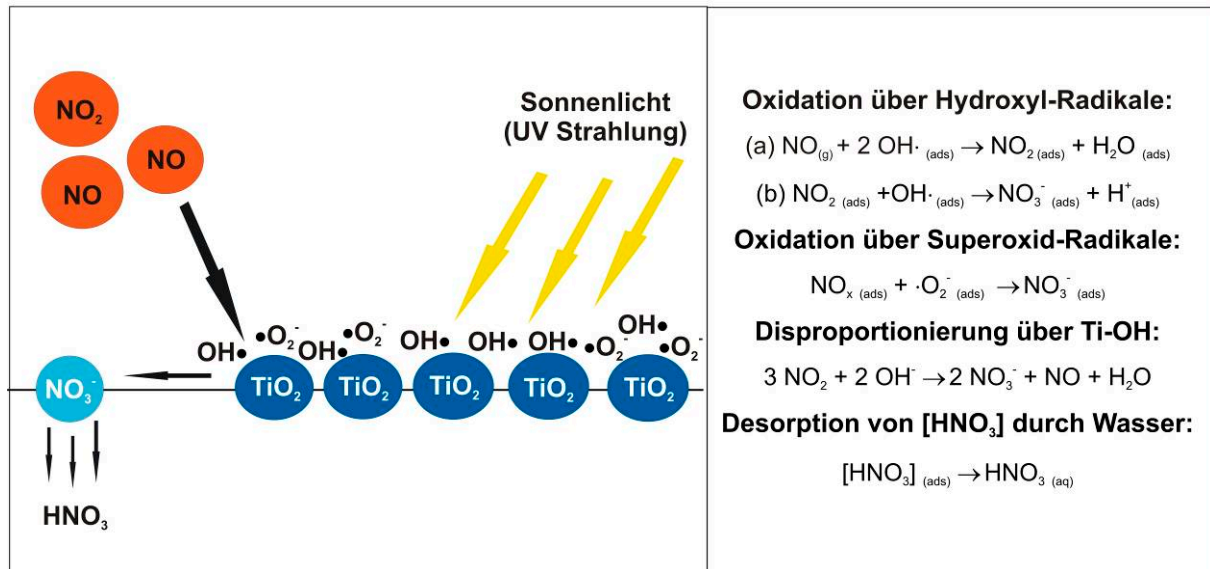
erschwert ist. Dadurch wird die homogene Zersetzung in der Gasphase bevorzugt. Bei niedrigeren Luftfeuchten können die Kohlenwasserstoffe adsorbieren und die heterogene Zersetzung tritt ein. Bei Verwendung von Titandioxid als Aerosol können die in **Abbildung 44** beschriebenen Reaktionen an der Oberfläche auftreten. Bei Desorption der reaktiven Hydroxyl-Radikale wird ihre Konzentration in der Kammer erhöht, was zu einer erhöhtem Stoffumsatz in der homogenen Katalyse führt. Die Detektion der organischen Verbindungen erfolgt in der Klimakammer üblicherweise über Gaschromatographie (GC) (GC/FID, Sichromat, Siemens) und die Betriebstemperatur liegt bei  $300 \pm 3$  K [85, 86, 97].

### 2.4.3 Anwendungsgebiete der Titandioxid-Photokatalyse

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für den Einsatz von Titandioxid und anderen Halbleitern als Photokatalysatoren ist der Bereich des Umweltschutzes. Dieser Bereich gewinnt mehr und mehr an Bedeutung, vor allem der Gewässerschutz und die Aufbereitung von Trink- und Abwasser wird in den nächsten Jahrzehnten eine immer größere Rolle spielen. Neben diesem Aspekt ist die Zersetzung von Luftschadstoffen ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für photoaktive Halbleiter. Im Falle des Titandioxids wurden schon viele Anwendungen beschrieben. Es existieren bereits Testanlagen, um die industrielle Nutzung der Photokatalyse zu untersuchen. Auch im Baubereich kann mittels Titandioxid aktiv Umweltschutz betrieben werden. Photoaktive Fassaden, Gläser, Dachziegel und ähnliche Produkte können neben der Erhaltung der Ästhetik des Bauwerks dazu beitragen, den Schadstoffgehalt in der Luft abzusenken. Im Folgenden werden einige Anwendungen der Halbleiterkatalyse vorgestellt.

Eine wichtige Gruppe der Luftschadstoffe stellen die Stickoxide  $\text{NO}_x$  dar. Diese reichern sich besonders in Städten in Straßenschluchten mit regem Straßenverkehr an. Hier sind beide Seiten der Straße von hohen Häusern flankiert und die Emissionen des Straßenverkehrs reichern sich in der Umgebungsluft an. Mit Hilfe von Titandioxid als Photokatalysator können diese Gase oxidiert und in unschädliche Verbindungen überführt werden. Hierbei eignen sich als Katalysatorfläche die Straßenoberfläche und die Fassaden der Häuser, auf denen das Titandioxid neben der Zerstörung der abgelagerten Verschmutzungen auch  $\text{NO}_x$  oxidieren kann. Die Verwendung von Titandioxid-haltigen Baumaterialien als Photokatalysatoren wurde auch von der Europäischen Union im Rahmen des *Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessment* (PICADA) Projekts ([www.picada-project.com](http://www.picada-project.com)) finanziert. Unter anderem wurde innerhalb dieses Projektes auch der Abbau von Luftschadstoffen in Straßenschluchten untersucht. Im Falle der Oxidation von  $\text{NO}_x$  wird dieses an der Titandioxidoberfläche adsorbiert und durch ebenfalls adsorbierte Superoxid-

und Hydroxyl-Radikale zu Nitrat oxidiert. Das Nitrat wird anschließend als Salpetersäure von der Oberfläche desorbiert bzw. an die basischen Bestandteile der Baustoffe gebunden [98]. Eine Zusammenfassung der ablaufenden Reaktionen zeigt **Abbildung 49**.

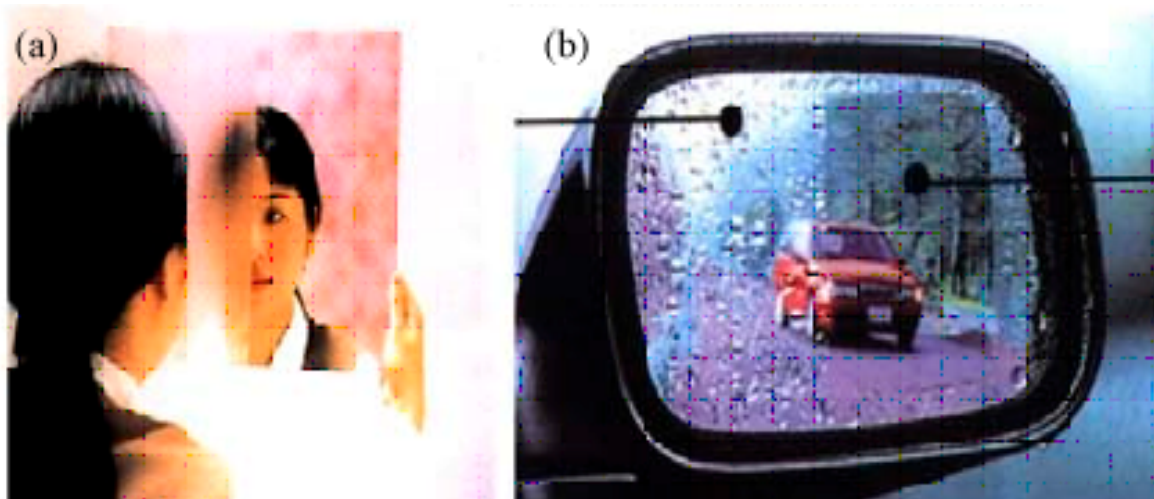


**Abbildung 49:** Schematische Darstellung der Oxidation von  $\text{NO}_x$  durch Titandioxid bei Einstrahlung von Sonnenlicht nach [98].

Analog zur Oxidation von  $\text{NO}_x$  läuft auch die Zersetzung eines weiteren Luftschadstoffes, dem Formaldehyd ab, welcher speziell in Innenräumen zum „Sick-Building-Syndrom“ beiträgt. Die photokatalytische Zersetzung von Formaldehyd läuft analog zu dem eben beschriebenen Prozess ab [99]. Dieses wird ebenfalls an der Halbleiteroberfläche adsorbiert und dort durch Radikale zu den Endprodukten Kohlendioxid und Wasser zersetzt. Im Rahmen des bereits erwähnten PICADA Projektes wurden auch Ergebnisse vorgestellt, bei denen ein Titandioxid-haltiger Baustoff als Photokatalysator bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase wirkt [100]. Eine weitere Gruppe von Luftschadstoffen, die zwar nicht mehr emittiert werden dürfen, aber noch in großen Mengen in der Atmosphäre vorhanden sind, sind die fluorierten Kohlenwasserstoffe. Auch bei diesen Verbindungen konnte Titandioxid erfolgreich für den photokatalytischen Abbau eingesetzt werden [89].

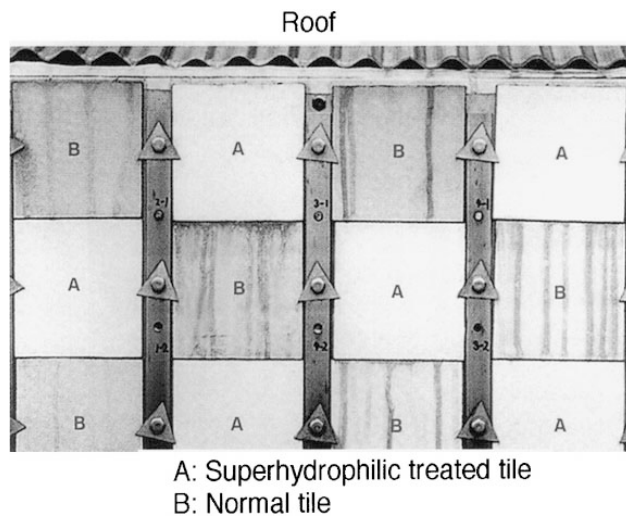
Neben der Zersetzung von Luftschadstoffen in der Gasphase stellt die Aufbereitung von Trink- und Prozesswässern ein weiteres Einsatzgebiet der Titandioxid-Photokatalyse dar. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass mittels Titandioxid verschiedene Schadstoffe in Abwässern [101-103] zersetzt werden können. Auch in der Aufbereitung von Trink- [104-107] und Sickerwässern [108] konnte Titandioxid erfolgreich als Photokatalysator eingesetzt werden. Hierbei wurde nicht nur die Zersetzung von organischen Schadstoffen, sondern auch

der Abbau von Mikroorganismen mittels Titandioxid untersucht. Neben der Zersetzung von Schadstoffen in wässrigen Lösungen und in der Gasphase werden auch die selbstreinigenden Eigenschaften des Titandioxids in diversen Produkten ausgenutzt. Diese selbstreinigenden Oberflächen basieren auf der Superhydrophilie des Titandioxids. Einige Produkte wie zum Beispiel beschichtete Spiegel werden bereits kommerziell vermarktet [8]. Ein Titandioxid-beschichteter Badezimmer- bzw. Außenspiegel eines Automobils wird in den folgenden Abbildungen gezeigt (**Abbildung 50**).



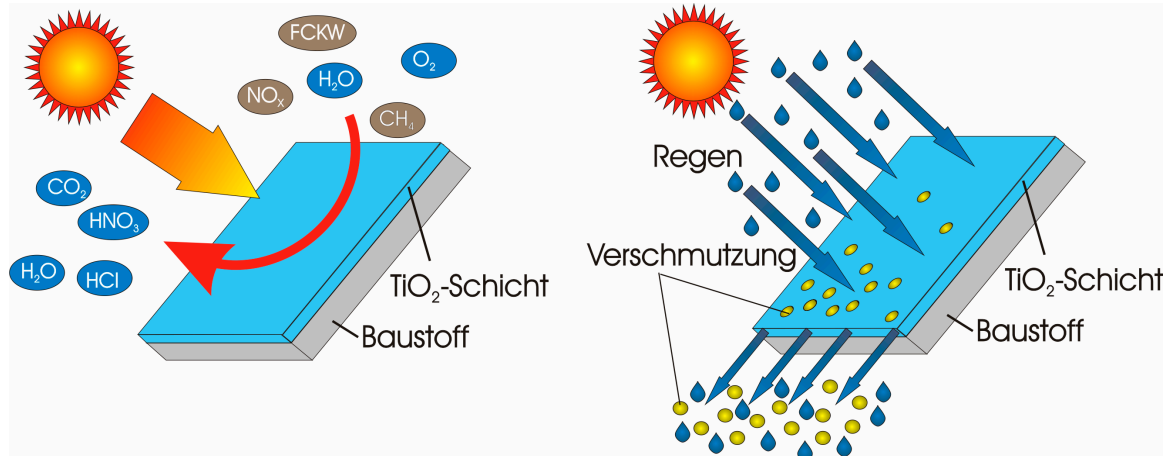
**Abbildung 50:** Nicht beschlagender Badezimmerspiegel (a) und PKW-Außenspiegel (b), der mit Titandioxid beschichtet wurde [8].

Wie in beiden Abbildungen gut erkennbar ist, beschlägt die jeweils mit Titandioxid behandelte Seite des Spiegels aufgrund der Filmbildung nicht, wobei die unbehandelte Fläche aufgrund der Tröpfchenbildung weiterhin beschlägt (siehe **Abbildung 45**). Auch bei Baustoffen werden selbstreinigende Materialien erprobt und bereits von mehreren europäischen Baustoffherstellern vermarktet. Ein Beispiel für die Wirksamkeit eines Titandioxid-beschichteten Baustoffes zeigt **Abbildung 51**.



**Abbildung 51:** Selbstreinigende Betonteile (A) im Vergleich zu herkömmlichen Betonteilen (B) [9].

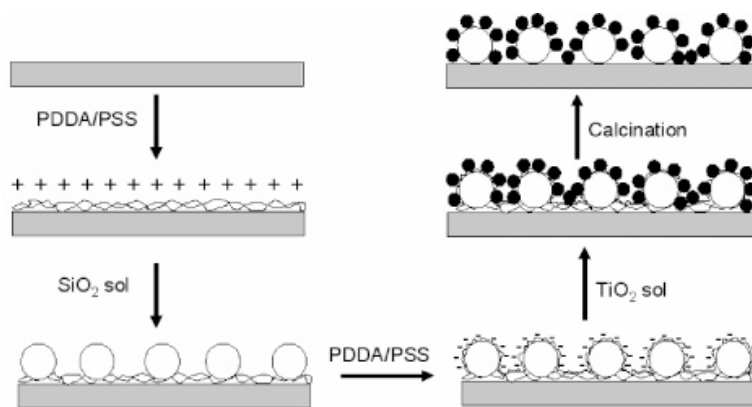
Anhand dieser Abbildung ist gut zu erkennen, dass die behandelten Betonoberflächen ihre ursprüngliche Färbung beibehalten, während die unbehandelten Betonoberflächen stark verschmutzen. Allgemein bietet der Einsatz von Titandioxid in Baustoffen eine Vielzahl von interessanten Möglichkeiten hinsichtlich funktionaler Materialien, die Selbstreinigung aufweisen und Beiträge zum Umweltschutz leisten können (**Abbildung 52**).



**Abbildung 52:** Schematische Darstellung von mit Titandioxid funktionalisierten Baustoffoberflächen. Einerseits werden Luftschadstoffe durch Photokatalyse abgebaut und andererseits werden die Verschmutzungen an der funktionalisierten Baustoffoberfläche aufgrund der Superhydrophilie einfach durch Regen abgewaschen [87].

Auch Core-Shell-Partikel können für die vorgestellten Zwecke eingesetzt werden. Da es sich bei der Photokatalyse um ein Oberflächenphänomen handelt, kann somit ein Kern mit einer Titandioxid-Hülle versehen werden und damit die gleichen positiven Eigenschaften aufweisen wie reines Titandioxid. Wenn nun ein inerter Kern verwendet wird, welcher kostengünstig

und in großen Mengen als industrielles Nebenprodukt (wie z.B. Silica-Staub) erhältlich ist, kann dadurch der Preis des Photokatalysators erheblich gesenkt werden, ohne seine Funktionalität einzuschränken [109]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin einen Kern zu verwenden, der neue Eigenschaften in das System einbringt. Hierbei sind beispielsweise magnetische Eigenschaften wünschenswert, da diese eine verbesserte Abtrennmöglichkeit des Photokatalysators aus der zu reinigenden Prozesslösung bietet. Auch hier gibt es bereits einige erfolgversprechende Ansätze [21-23, 110]. Auch im Bereich der selbstreinigenden Materialien werden Core-Shell-Partikel untersucht und getestet. Beispielsweise wurde von *Zhang et al.* [111] eine selbstreinigende Beschichtung mit entspiegelnden Eigenschaften vorgestellt, die aus Core-Shell-Partikeln besteht. Die schematische Darstellung dieser Beschichtung ist in **Abbildung 53** gezeigt.



**Abbildung 53:** Fließschema zur Herstellung einer selbstreinigenden Beschichtung mit entspiegelnden Eigenschaften [111].

In Abschnitt 2.4 wurde näher auf die Verwendung von Titandioxid als Photokatalysator eingegangen. Wie auch bei anderen Halbleitern ist es möglich, mit Licht ausreichender Energie ein Elektron vom VB in das LB zu überführen. Die dadurch entstehenden Elektronen-Loch-Paare können in Anwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff mit Elektronenakzeptoren und -donoren unter Ausbildung reaktiver Spezies reagieren. Im Fall von Wasser entstehen dadurch Superoxid-Ionen und Hydroxyl-Radikale, welche beide starke Oxidationsmittel darstellen. Am Beispiel von Rhodamin B wurde der Mechanismus, der zur photokatalytischen Zersetzung des Farbstoffs in wässriger Lösung führt näher erläutert (Abschnitt 2.4.2.4). Neben der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen wurde eine Methode vorgestellt, mit deren Hilfe sich der Abbau von Luftschadstoffen in Anwesenheit von Titandioxid unter atmosphärischen Bedingungen simulieren lässt (siehe Abschnitt 2.4.2.5). Über die photokatalytischen Eigenschaften hinaus weist Titandioxid nach UV-Bestrahlung

superhydrophile Eigenschaften auf. Durch diese wird eine Tröpfchenbildung auf dem Titandioxidsubstrat durch Absenken des Kontaktwinkels verhindert, was zu selbstreinigenden Eigenschaften des Materials führt.

Zu den wichtigsten Anwendungsgebieten der Titandioxid-Photokatalyse zählen die Aufbereitung von Ab-, Trink- und Prozesswässern. Daneben können titandioxidhaltige Baustoffe zum Umweltschutz beitragen, da sie Luftschadstoffe wie  $\text{NO}_x$  zersetzen können. Daneben spielen die selbstreinigenden Eigenschaften bei der Entwicklung von modernen Baustoffen eine wichtige Rolle.

In den nächsten Abschnitten werden die Synthese und Charakterisierung der im Rahmen der Arbeit hergestellten photokatalytisch aktiven Core-Shell-Partikel sowie erste Untersuchungen hinsichtlich deren photokatalytischer Aktivität vorgestellt.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Eigenschaften und Charakterisierung der Core-Shell Vorstufen

In den folgenden Abschnitten werden die Eigenschaften und Charakteristika der synthetisierten Nanopartikel vorgestellt, die die Vorstufen für die Core-Shell-Partikel darstellen. Dabei spielt vor allem das Zeta-Potential der Nanopartikel in Abhängigkeit des pH-Wertes eine große Rolle, da eine gegensätzliche Ladung zur Durchführung der Heterokoagulation und der Bildung der Core-Shell-Partikel notwendig ist (siehe Abschnitt 2.2.2). Neben den Zeta-Potential-Untersuchungen wurden auch elektronenmikroskopische Studien durchgeführt, um die Morphologie der Partikel zu ermitteln.

Weiterhin wird das Copolymer MMA-MAPTAC vorgestellt, welches als polymere Zwischenschicht zur Umkehrung der Ladung der Magnetit-Partikel Anwendung findet.

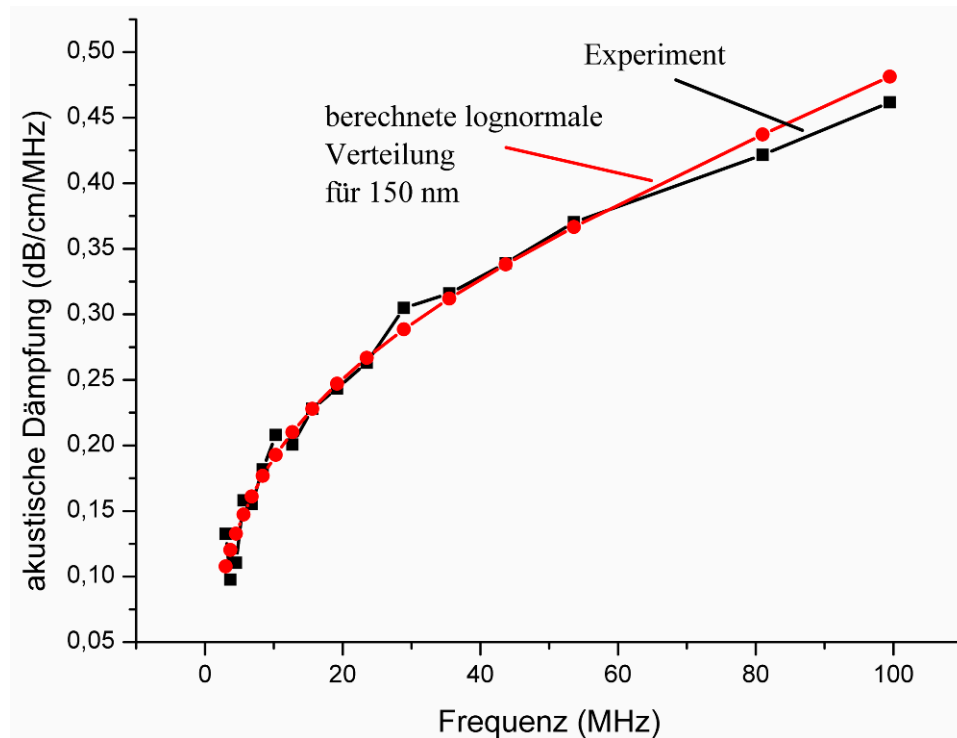
#### 3.1.1 Monodisperse Silica-Partikel nach dem *Stöber-Prozess*

Die Silica-Partikel wurden nach dem *Stöber-Prozess* [6] (siehe Abschnitt 2.1.3.2) hergestellt. Ein besonderes Augenmerk lag auf der Darstellung unterschiedlicher Partikelgrößen, um auf verschiedene Template für die spätere Heterokoagulation zurückgreifen zu können. Dazu wurden die eingesetzten Konzentrationen von TEOS, Ethanol und konzentrierter wässriger Ammoniaklösung, die Temperatur und die Reaktionsdauer variiert. Auf diesem Wege konnten Partikelgrößen zwischen 50-1000 nm ( $d_{50}$  nach DLS) realisiert werden. Zur genaueren Bestimmung der Partikelgröße wurde die akustische Dämpfungsspektroskopie (DT 1200) für einige ausgewählte Partikelgrößen angewendet, welche später als Template für die Heterokoagulation dienen sollten. Hierbei wurde jeweils eine mittlere Partikelgröße von 150, 220, 470 und 590 nm bestimmt. **Abbildung 54** zeigt das Experiment für Silica-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 150 nm. Wie aus der Abbildung hervorgeht, stimmen das experimentell ermittelte und das berechnete Dämpfungsspektrum für eine lognormale Verteilung sehr gut überein. Die lognormale Verteilung wird in diesem Fall verwendet, weil die Partikelgrößenverteilung sehr eng ist, wie es auch durch die Synthese beabsichtigt wurde. Eine bimodale Verteilung wird nur verwendet, wenn zwei stark unterschiedliche Partikelgrößen in der zu vermessenden Probe vorliegen.

Die aus dem Dämpfungsspektrum abgeleitete Partikelgröße beträgt in diesem Experiment 150 nm. Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgte über die implementierte Software des DT



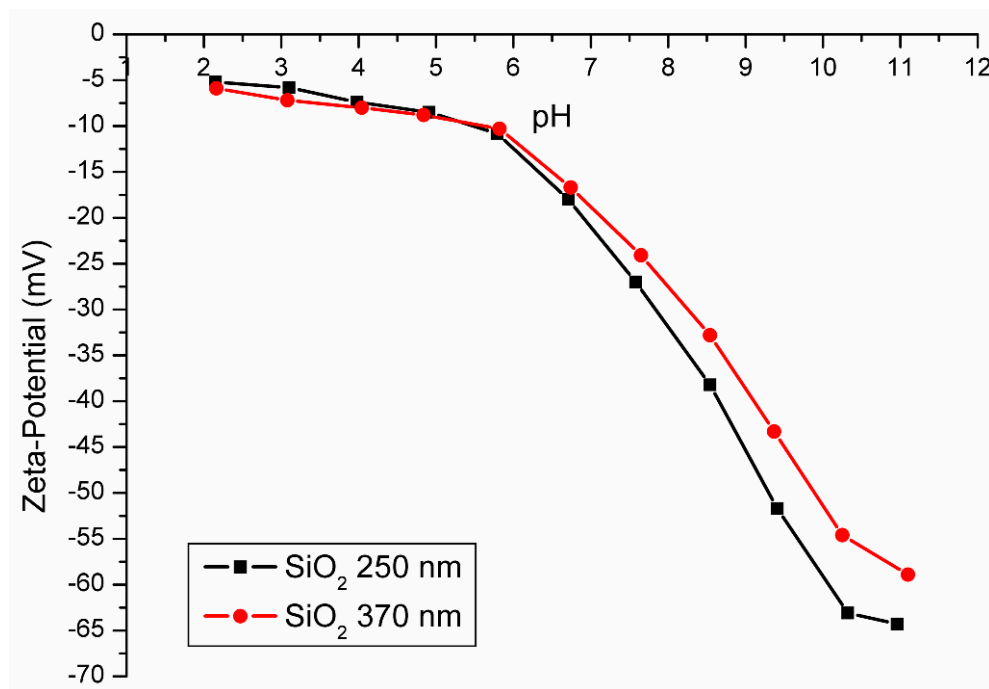
1200. Sie basiert auf einem berechneten Spektrum, welches die beste Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt. Die weiteren Partikelgrößen zeigen eine ähnlich gute Übereinstimmung von Experiment und berechnetem Spektrum, sind aber in dieser Arbeit nicht dargestellt. Neben der Partikelgröße konnte auf diesem Wege auch gezeigt werden, dass die hergestellten Partikel eine monodisperse PSD besitzen.



**Abbildung 54:** Vergleich zwischen experimentell bestimmtem und berechnetem Dämpfungsspektrum von 150 nm großen Silica-Partikeln.

Um die Stabilität und die Ladung der Partikel zu untersuchen, wurden Zeta-Potential-Messungen nach dem elektroakustischen Prinzip durchgeführt. Dazu wurde das Zeta-Potential in Abhängigkeit des pH-Wertes vermessen, um Aufschluss über die Ladungsabhängigkeit der Silica-Partikel vom pH-Wert zu gewinnen. Dies ist neben Information über die höchste Stabilität der Partikel bei einem bestimmten pH-Wert besonders wichtig für die spätere Verwendung als Templat für die Heterokoagulation. Dort müssen die verwendeten Partikel eine gegensätzliche Ladung aufweisen, damit die Heterokoagulation erfolgreich durchgeführt werden kann. Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der Zeta-Potential-Messungen in Abhängigkeit vom pH-Wert für einige ausgewählte Partikelgrößen (250 nm, 370 nm (**Abbildung 55**) und 890 nm (**Abbildung 56**) große Silica-Partikel). Wie aus den Abbildungen hervorgeht, besitzen alle vermessenen Silica-Partikel eine negative Ladung in dem untersuchten pH-Bereich (pH 2-11). Die höchste Stabilität besitzen die Partikel im Basischen (pH 10-11), hier steigt das Zeta-Potential auf Werte von bis zu -65 mV an. In

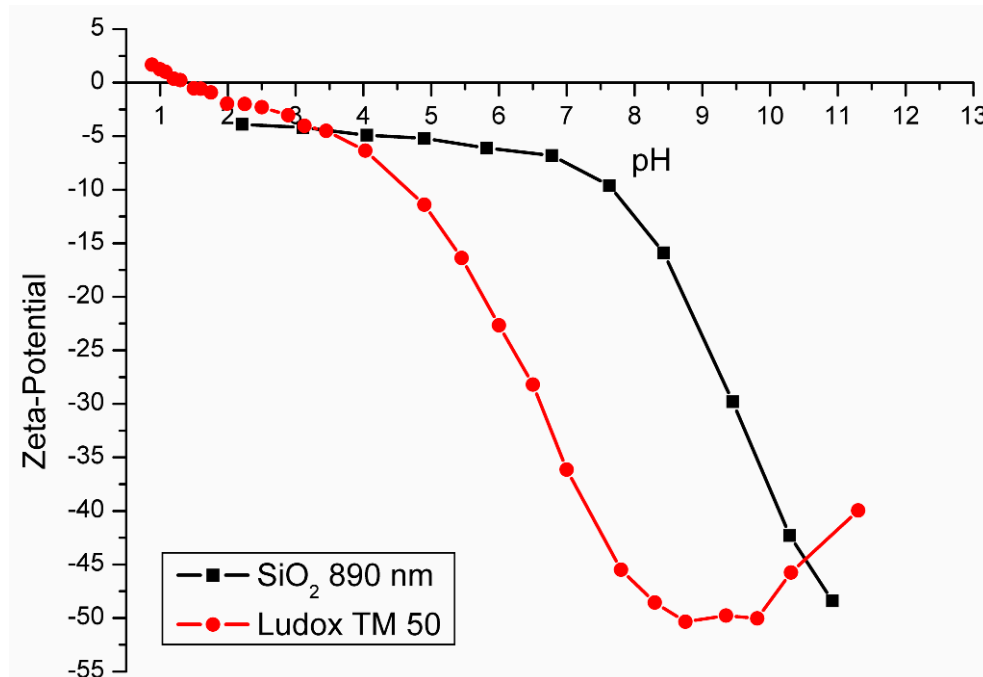
stärker basischen Medien steigt das Zeta-Potential wieder an, da sich die Silica-Partikel bei  $\text{pH} > 11$  aufzulösen beginnen [112]. Bei niedrigeren pH-Werten nimmt das Zeta-Potential für alle vermessenen Partikel kontinuierlich ab. Der iep wurde bei diesen Partikeln nicht bestimmt, üblicherweise besitzen Silica-Partikel aber einen iep im Bereich von pH 1-2 [112]. Obwohl das Potential bei pH 2 nur noch wenige mV beträgt, ist die Stabilität der Silica-Partikel im Bereich des iep nicht am geringsten, so wie es bei anderen Metalloxid-Solen üblich ist.



**Abbildung 55:** Zeta-Potential der synthetisierten Silica-Partikel in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Silica ist im stark sauren pH-Bereich metastabil. Dies liegt daran, dass für die Ausbildung von Siloxan-Bindungen zwischen Silica-Partikeln in diesem pH-Bereich die notwendige Menge an Hydroxyl-Ionen, die diese Reaktion katalysieren, nicht vorhanden ist [112]. Somit ist es möglich, die Partikel auch im Sauren einzusetzen, ohne dass eine Gelbildung oder Agglomeration dieser Partikel auftritt. Die pH-Abhängigkeit eines kommerziell hergestellten Silica-Sols (Ludox TM 50, *Grace Davison*) mit einer mittleren Partikelgröße von 28 nm verläuft analog zu den synthetisierten Partikeln (iep bei pH 1,5). Sie ist in **Abbildung 56** im Vergleich zu den synthetisierten 890 nm großen Silica-Partikeln dargestellt. Die synthetisierten Partikel sind vollständig röntgenamorph und erlauben keine Röntgen-Pulver-Diffraktogramme zur Ermittlung der mineralogischen Zusammensetzung. Deshalb wurden die Partikel mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht. Die Untersuchungen ergaben, dass die Partikel aus reinem Silica bestehen mit geringen Mengen an Natrium und Chlorid. Die RFA-Untersuchungen und die Analogie des Ladungsverlauf zum Industrieprodukt

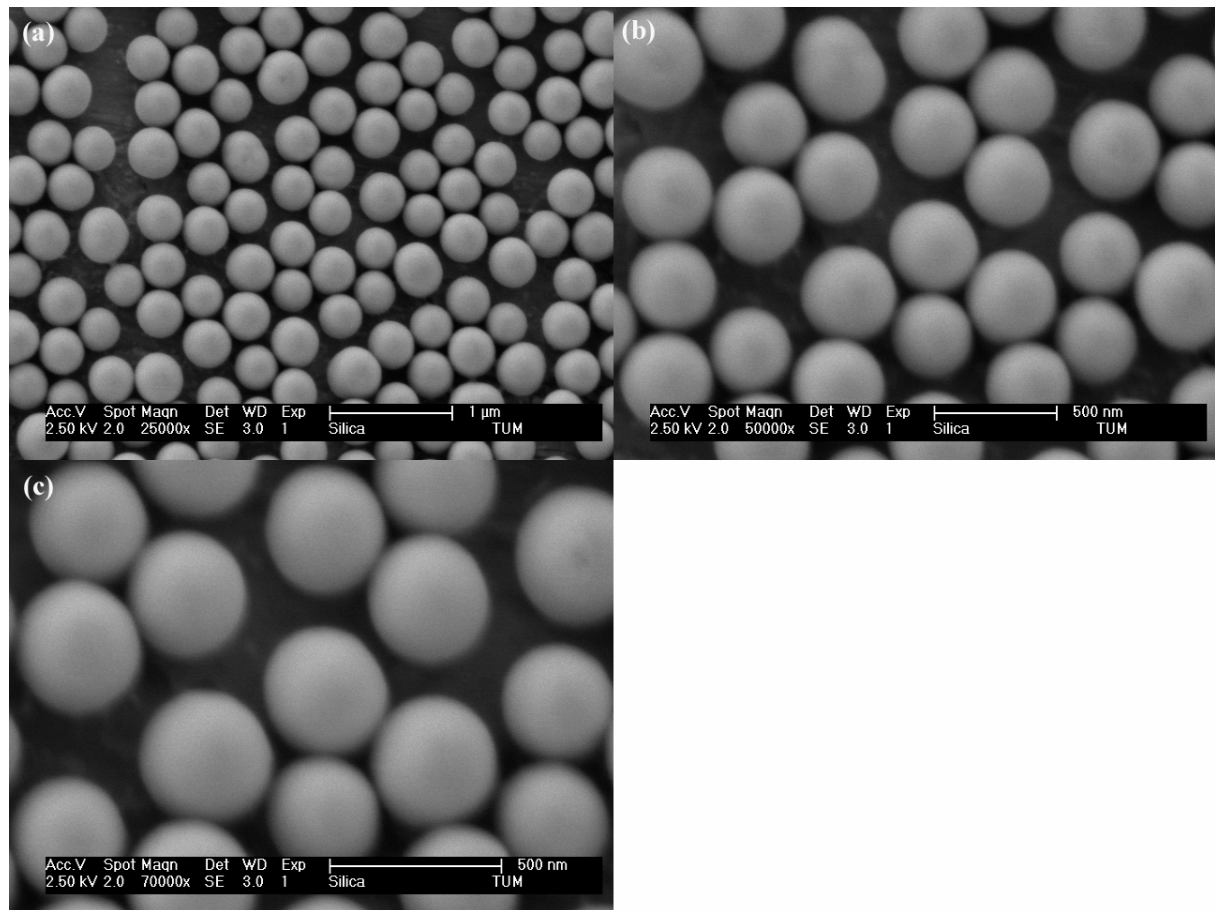
belegen, dass über die Synthese nach *Stöber* erfolgreich Silica-Partikel hergestellt werden konnten.



**Abbildung 56:** Zeta-Potential für 890 nm große Silica-Partikel und Ludox TM 50 in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Der einzige Unterschied zwischen den kommerziellen und synthetisierten Partikeln besteht in der Stabilität im basischen pH-Bereich. Die Abweichung des Industrieproduktes rührt daher, dass zum Einstellen sehr hoher pH-Werte eine große Menge an Elektrolyt verwendet werden musste, so dass das Zeta-Potential deshalb bei hohen pH-Werten wieder etwas abfällt.

Die Zeta-Potential-Untersuchungen zeigen, dass erfolgreich Silica-Partikel mit einer hohen Ladung hergestellt werden konnten. Um nun Aufschluss über die Morphologie der Partikel zu gewinnen, wurden REM-Aufnahmen gemacht. Nach der Synthesevorschrift von *Stöber* et al. [6] sollten monodisperse, sphärische Partikel entstehen. Die Monodispersität konnte bereits durch die Partikelgrößenbestimmung mittels akustischer Dämpfungsspektroskopie nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der REM-Studien sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.



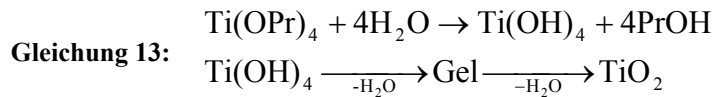
**Abbildung 57:** REM-Aufnahme der synthetisierten Silica-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 250 nm bei unterschiedlichen Vergrößerungen (a, b, c).

Die Abbildung zeigt 250 nm große Silica-Partikel bei unterschiedlichen Vergrößerungen (**Abbildung 57**). Wie aus den Aufnahmen deutlich hervorgeht, handelt es sich jeweils um sphärische Partikel mit einer sehr engen PSD (quasi monodispers) und einer glatten Oberfläche.

Es konnte gezeigt werden, dass mittels des *Stöber-Prozesses* [6] Silica-Partikel in unterschiedlichsten Partikelgrößen reproduzierbar hergestellt werden können. Die Partikel besitzen eine monodisperse PSD, eine hohe negative Ladung im basischen pH Bereich und sind sphärischer Gestalt. Diese Eigenschaften machen sie zu einem idealen Templat zur Darstellung von Core-Shell-Partikeln, worauf in Abschnitt 3.2 näher eingegangen wird.

### 3.1.2 Titandioxid-Nanosol

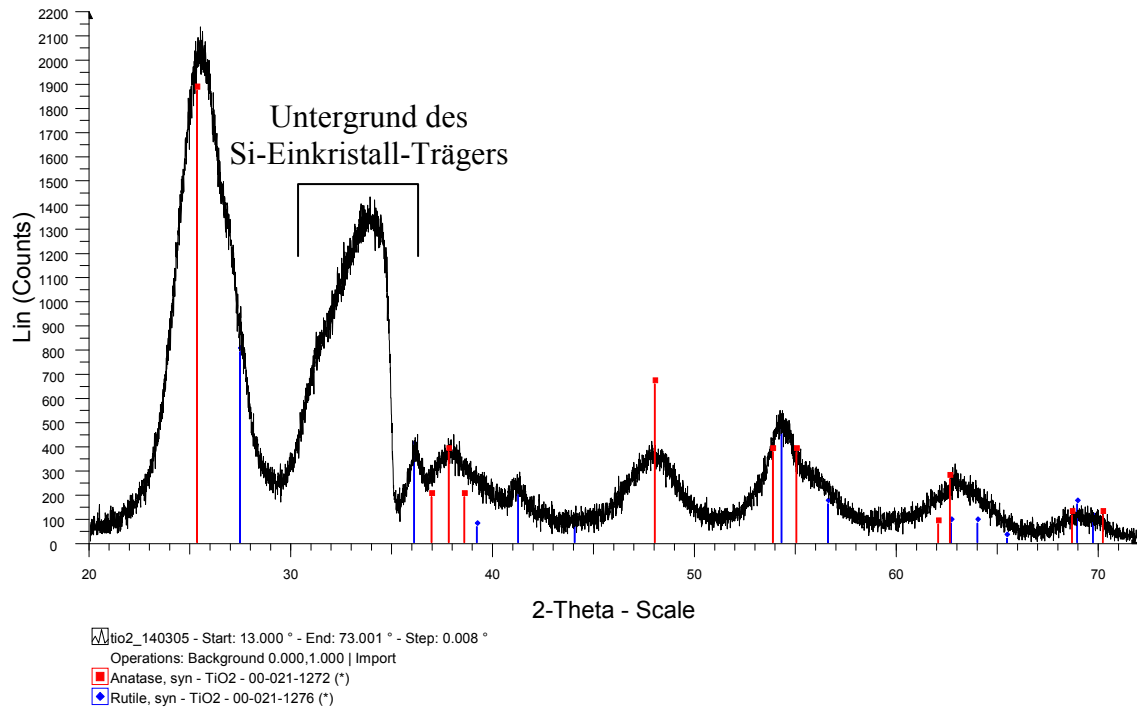
Die Synthese des Titandioxid-Nanosols erfolgt über eine Hydrolyse-Kondensationsreaktion, die folgende Schritte beinhaltet (Gleichung 13):



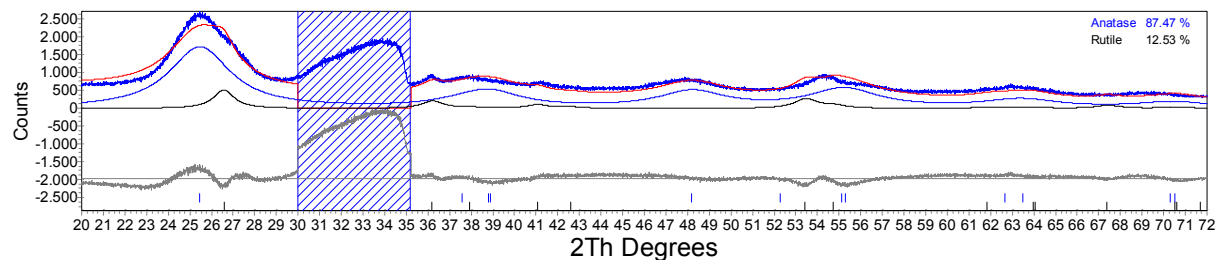
Nach der Hydrolyse des TPOT zu Tetrahydroxoorthotitanat polykondensiert dieses über einen intermediären Gelzustand zu Titandioxid. Dieses Gel wird durch die zugegebene Säure peptisiert, wodurch wieder diskrete Partikel entstehen. Zur Bestimmung der mittleren Partikelgröße wurden die akustische Dämpfungsspektroskopie und die DLS herangezogen. Als Partikelgröße wurden 10 nm im Falle der akustischen Dämpfungsspektroskopie und 20 nm im Falle der DLS ermittelt. Der Unterschied beider Methoden ergibt sich aus dem Messprinzip. Während bei der DLS auch lose Agglomerate als ein Partikel angesehen werden, werden bei der akustischen Dämpfungsspektroskopie nur die diskreten Partikel erfasst, und die ermittelte Partikelgröße ist immer geringer als die mittels DLS bestimmte.

Um die mineralogische Zusammensetzung der synthetisierten Partikel zu untersuchen, wurde ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen (**Abbildung 58**). Die genaue Zusammensetzung wurde mittels Rietveld-Berechnungen ermittelt.

Nach Rietveld-Berechnung bestehen die  $\text{TiO}_2$ -Partikel zu 87 M.-% aus Anatas und zu 13 M.-% aus Rutil. Diese Ergebnisse können jedoch nur als grobe Anhaltswerte betrachtet werden, da bei der Auswertung der Reflexionsbereich des Probenträgers ausgeblendet werden musste (siehe **Abbildung 59**). Aufgrund der Breite der  $\text{TiO}_2$ -Reflexe (sehr geringe Kristallitgröße, ca. 5 nm) ergeben sich starke Überlagerungen, die eine exakte Auswertung erschweren.



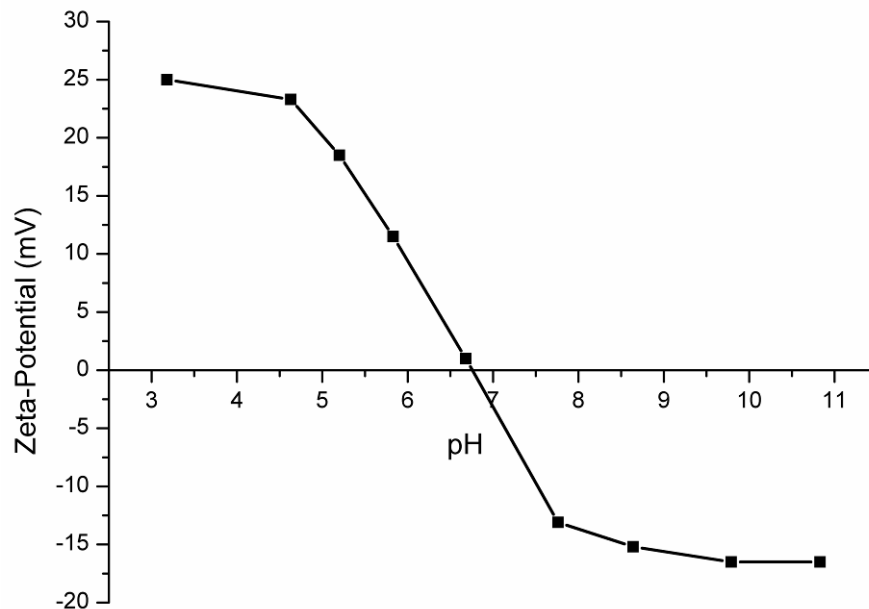
**Abbildung 58:** Röntgen-Diffraktogramm des synthetisierten Titandioxid-Nanosols auf einem Si-Einkristall-Träger (Untergrund im Bereich  $30\text{-}35^\circ 2\theta$ ).



**Abbildung 59:** Rietveld-Verfeinerung des in Abbildung 58 dargestellten Röntgen-Diffraktogramms. Die schraffierten Bereiche wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Bemerkenswert ist, dass bei der Synthese auch Rutil entsteht, das normalerweise erst bei Temperaturen  $> 850^\circ\text{C}$  gebildet wird. Die Bildung von Anatas entspricht ansonsten den Erwartungen [88, 113]. Dass ein kleiner Anteil an Rutil neben Anatas vorhanden ist, wirkt sich nach neueren Erkenntnissen sogar positiv auf die photokatalytische Aktivität des Materials aus [5, 114].

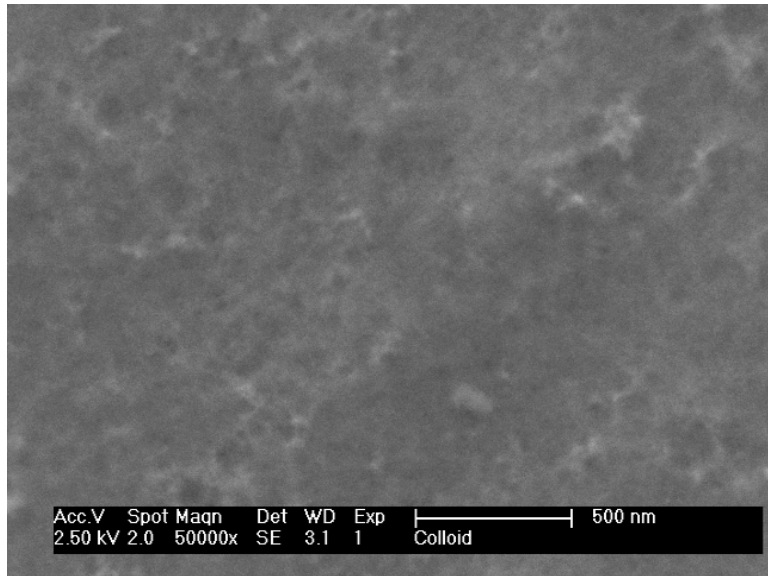
Nach der Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung des synthetisierten Titandioxid-Sols und dessen mittlerer Partikelgröße wurde wie bei den Silica-Partikeln die Ladung und Stabilität der Partikel mittels Zeta-Potential-Messung untersucht. Es wurde die Veränderung des Zeta-Potentials mit dem pH-Wert untersucht. Dies ist in **Abbildung 60** dargestellt.



**Abbildung 60:** Zeta-Potential des synthetisierten  $\text{TiO}_2$ -Nanosols in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Wie aus der Abbildung hervorgeht, liegt der iep für das Nanosol bei einem pH von ca. 6,7. Hier ist das Sol am instabilsten und agglomeriert sofort zu größeren Partikelverbänden. Im Sauren oder schwach Basischen hingegen ist es relativ stabil. Bei hohen pH-Werten neigt das Sol allerdings zum Agglomerieren, wodurch der Einsatz auf den sauren pH-Bereich limitiert ist. Das Problem der starken Agglomerationsneigung des Materials ist in der geringen Partikelgröße begründet. Durch die geringe Partikelgröße ist das Sol extrem reaktiv, weil es einen sehr hohen Anteil an Oberflächenatomen besitzt. Daher lässt es sich auch nicht mit den gängigen Komplexbildnern stabilisieren, da es mit diesen zu neuen Verbindungen reagiert und diese nicht an der Oberfläche anlagert.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die Partikel noch im REM untersucht. Trotz eines Auflösungsvermögens des Mikroskops von wenigen Nanometern konnten keine diskreten Partikel aufgelöst werden. Durch das Eintrocknen des Sols auf dem Probenträger entsteht ein durchgängiger Titandioxid-Film, was wiederum für die hohe Reaktivität des Sols spricht. Eine REM-Aufnahme des Films ist in **Abbildung 61** gezeigt.



**Abbildung 61:** REM-Aufnahme des eingetrockneten TiO<sub>2</sub>-Nanosols.

In dieser Abbildung sind keine diskreten Partikel mehr erkennbar. Die Probe ist vollständig verfilmt, ein Verhalten, das üblicherweise bei Latex-Partikeln auftritt. Durchgeführte TEM-Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse der REM-Untersuchungen. Auch unter dem TEM konnten keine diskreten Partikel nachgewiesen werden.

Über die beschriebene Hydrolyse-Kondensationsreaktion ist es möglich, ein hochreaktives Titandioxid-Nanosol herzustellen, welches eine extrem kleine mittlere Partikelgröße besitzt. Dieses hochreaktive Titandioxid wird als Hülle für die Darstellung von Core-Shell-Partikeln verwendet, worauf im Abschnitt 3.2 näher eingegangen wird.

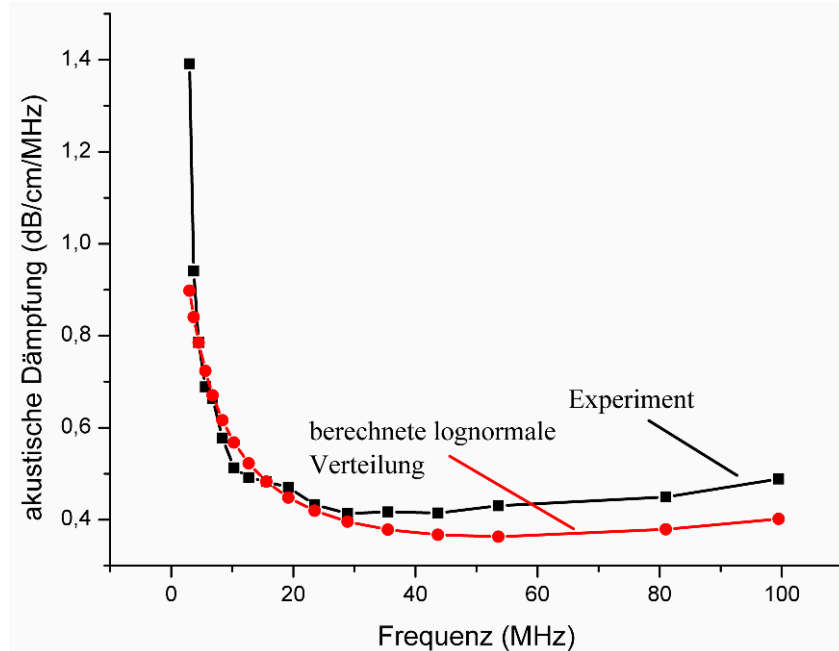
### 3.1.3 Magnetit-Partikel

Die Magnetit-Partikel wurden nach der von *Matijevic* et al. entwickelten Methode synthetisiert, welche in Abschnitt 2.1.3.2 vorgestellt wurde [24]. Da die synthetisierten Partikel relativ groß sind (ca. 800 nm), konnte die dynamische Lichtstreuung aus messtechnischen Gründen nicht zur Partikelgrößenbestimmung herangezogen werden. Die Bestimmung der mittleren Partikelgröße erfolgte hier allein über die akustische Dämpfungsspektroskopie. Die Übereinstimmung des akustischen Dämpfungsspektrums zwischen Experiment und berechneter lognormalen PSD ist im Falle von Magnetit nicht so gut wie im Falle von Silica-Partikeln (

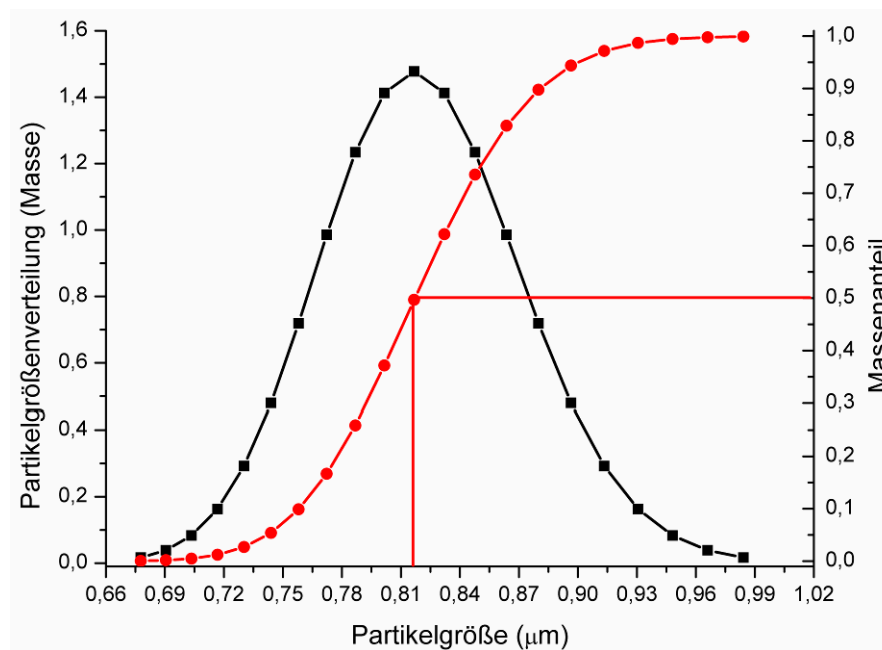
**Abbildung 62**). Die Abweichung zwischen den beiden Spektren ergibt einen Fehler in der mittleren Partikelgröße von 10,2 %. Die zugehörige PSD basierend auf der berechneten lognormalen Verteilung ist in **Abbildung 63** dargestellt. Die mittlere Partikelgröße, die sich



aus diesem Experiment für die synthetisierten Magnetit-Partikel ergibt, beträgt ca. 820 nm. Über diese Syntheseroute konnte eine relativ enge PSD mit Partikelgrößen zwischen ca. 675-990 nm erreicht werden.



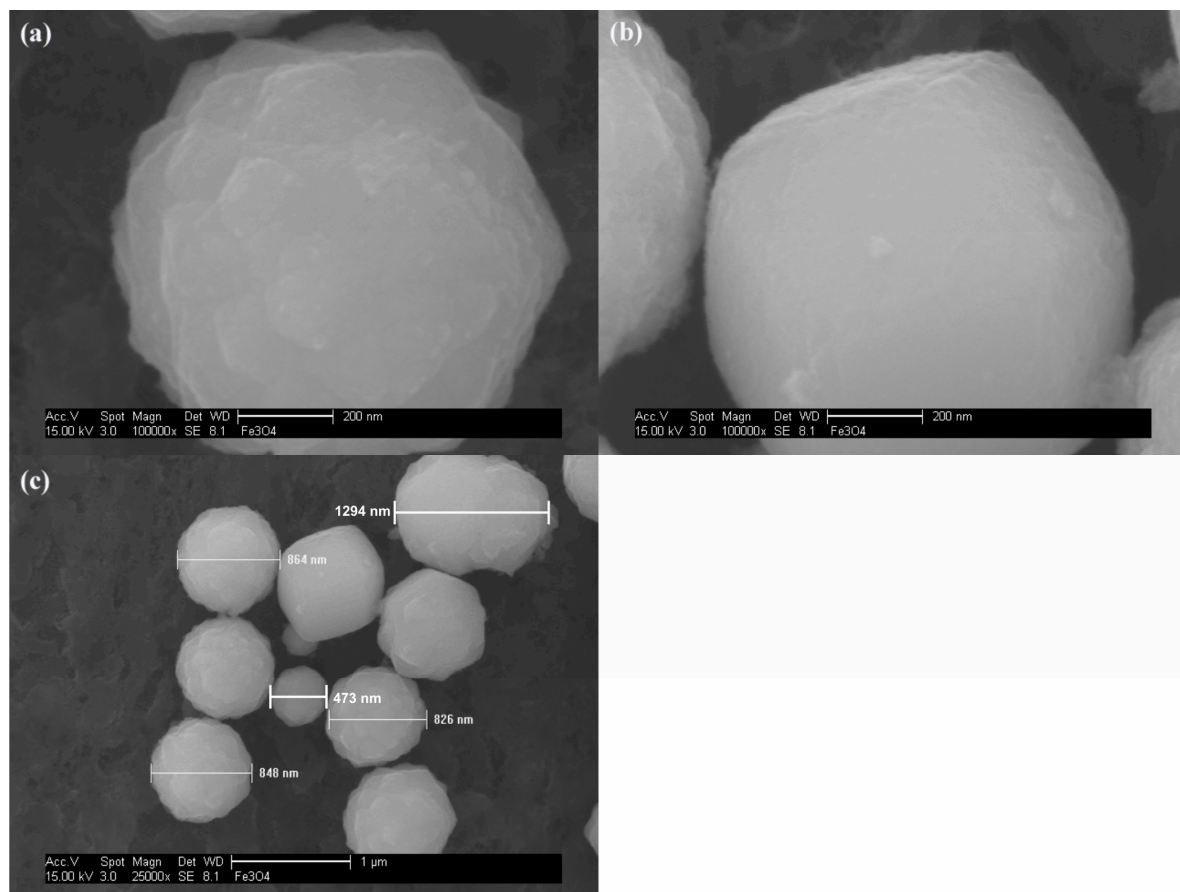
**Abbildung 62:** Vergleich zwischen experimentell bestimmtem und berechnetem Dämpfungsspektrum von 820 nm großen Magnetit-Partikeln.



**Abbildung 63:** PSD bezogen auf die Masse und zugehörige Summenkurve für 820 nm große Magnetit-Partikel.

Dies entspricht den in Abschnitt 2.1.3.2 vorgestellten Ergebnissen von *Matijevic* et al. [24]. Mit steigender Partikelgröße ist es bei dieser Syntheseroute möglich, eine engere PSD zu erzielen, was die nachfolgenden Untersuchungen wesentlich erleichtert. Dazu müssen die experimentellen Rahmenbedingungen jedoch besonders präzise eingehalten werden. Ein weiterer Grund, die Synthese in diese Richtung zu lenken war, dass unter diesen Synthesebedingungen, welche genauer in Abschnitt 5.3 beschrieben werden, Partikel entstehen, welche eine annähernd sphärische Gestalt besitzen. Dies wiederum wirkt sich positiv auf die Verwendung als Templat zur Herstellung von Core-Shell-Partikeln aus, da sich sphärische Partikel in der Regel besser beschichten und anschließend charakterisieren lassen als andere Geometrien.

Um die Morphologie der Partikel zu untersuchen und zu überprüfen, ob über diese Synthese tatsächlich annähernd sphärische Partikel erhalten werden, wurden REM-Studien durchgeführt. Die folgenden Abbildungen zeigen einige Ergebnisse.



**Abbildung 64:** REM-Aufnahmen der synthetisierten Magnetit-Partikel. Die über die REM-Aufnahmen bestimmten Partikelgrößen sind in (c) dargestellt.

**Abbildung 64** zeigt jeweils REM-Aufnahmen eines synthetisierten Magnetit-Partikels (a, b). Wie aus den Aufnahmen hervorgeht, konnten über diese Syntheseroute tatsächlich annähernd

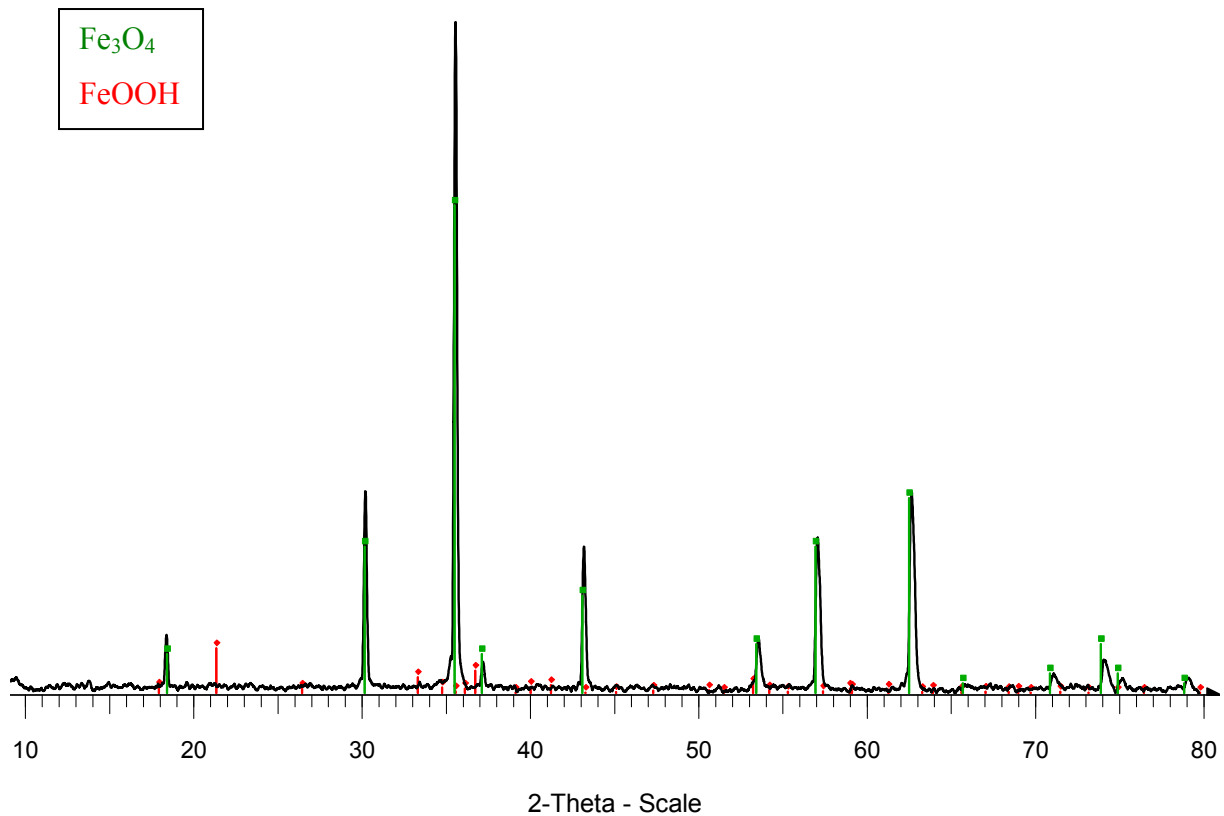
sphärische Partikel erzielt werden. Der Unterschied zwischen beiden Partikeln besteht in der Rauigkeit der Oberfläche. Während das in **Abbildung 64a** dargestellte Partikel zwar eine annähernd sphärische Form besitzt, ist seine Oberfläche deutlich rauer als die des etwas kantigeren Partikels, welches in **Abbildung 64b** dargestellt ist. Dass die Partikel leicht kantig sind, liegt daran, dass Magnetit kubisch kristallisiert und die sphärische Form wahrscheinlich erst durch das Zusammenwachsen vieler kubischer Kristalle entsteht. Dies würde die raue, von scharfen Kanten übersäte Oberfläche des Partikels in **Abbildung 64a** und die noch ansatzweise sichtbare kubische Form des Partikels in **Abbildung 64b** erklären.

In **Abbildung 64c** sind nun mehrere Magnetit-Partikel dargestellt. Um die Ergebnisse der akustischen Dämpfungsspektroskopie zu verifizieren, wurden diese im REM vermessen. Es zeigt sich, dass die beiden Methoden im Mittel übereinstimmen. Der für die akustische Dämpfungsspektroskopie ermittelte Fehler von 10,2% ist eher zu niedrig. Ebenso geht aus der Abbildung hervor, dass es mit dieser Methode nicht möglich ist eine monodisperse PSD zu erreichen. Neben Partikeln die im Bereich von ca. 840 nm liegen, existieren auch wenige, wesentlich kleinere und auch größere Partikel, wobei der Hauptanteil der Partikel eine mittlere Partikelgröße um 840 nm besitzt.

Um die tatsächliche mineralogische Zusammensetzung der synthetisierten Partikel zu ermitteln, wurde von den Proben jeweils ein Röntgen-Pulver-Diffraktogramm aufgenommen. Dies ist in **Abbildung 65** gezeigt.

Wie anhand des Diffraktogramms ersichtlich ist, enthält das synthetisierte Material nur Magnetit und keine weiteren kristallinen Nebenphasen. Das bei Luftzutritt während der Synthese entstehende, unerwünschte Nebenprodukt Goethit ( $\text{FeOOH}$ ), welches durch vollständige Oxidation des  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  entsteht, konnte anhand der Zuordnung der Reflexe nicht nachgewiesen werden. Mittels der durchgeführten Synthese konnten demnach reine Magnetit-Partikel synthetisiert werden.

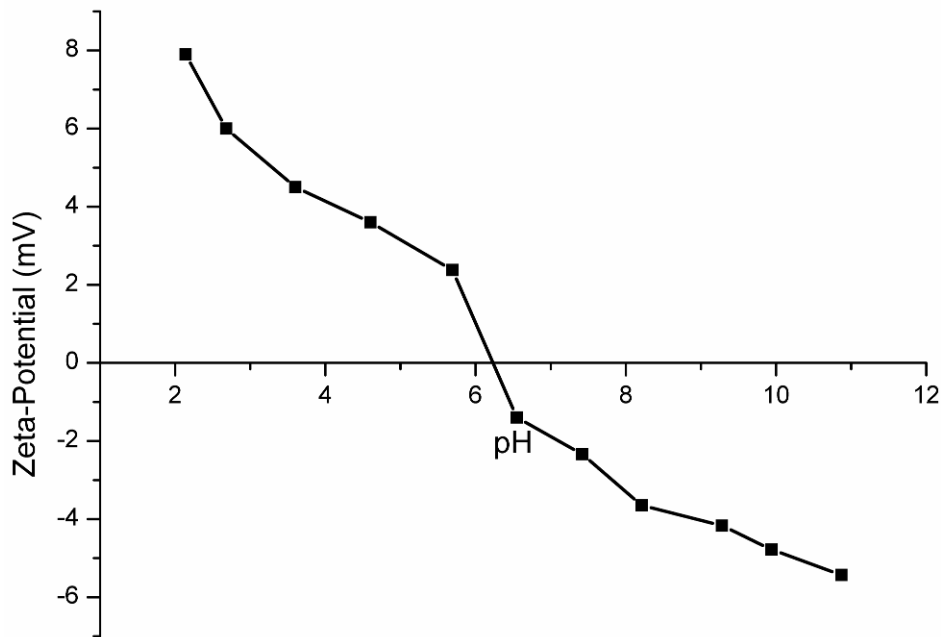
Um Aufschluss über Ladung und Stabilität der Partikel zu erhalten, wurden auch hier Zeta-Potential-Untersuchungen durchgeführt. Neben den Zeta-Potential-Messungen wurde zusätzlich das Strömungspotential mit dem Partikelladungsdetektor bestimmt, um die Messergebnisse miteinander zu vergleichen. Da bei den späteren Beschichtungsexperimenten keine für eine Zeta-Potential-Messung ausreichende Menge an Partikeln zur Verfügung steht, wird dort zur Ladungsbestimmung das Strömungspotential herangezogen. Deshalb ist es wichtig zu sehen, ob Zeta-Potential und Strömungspotential in etwa übereinstimmen.



**Abbildung 65:** Röntgen-Pulver-Diffraktogramm der synthetisierten Magnetit-Partikel.

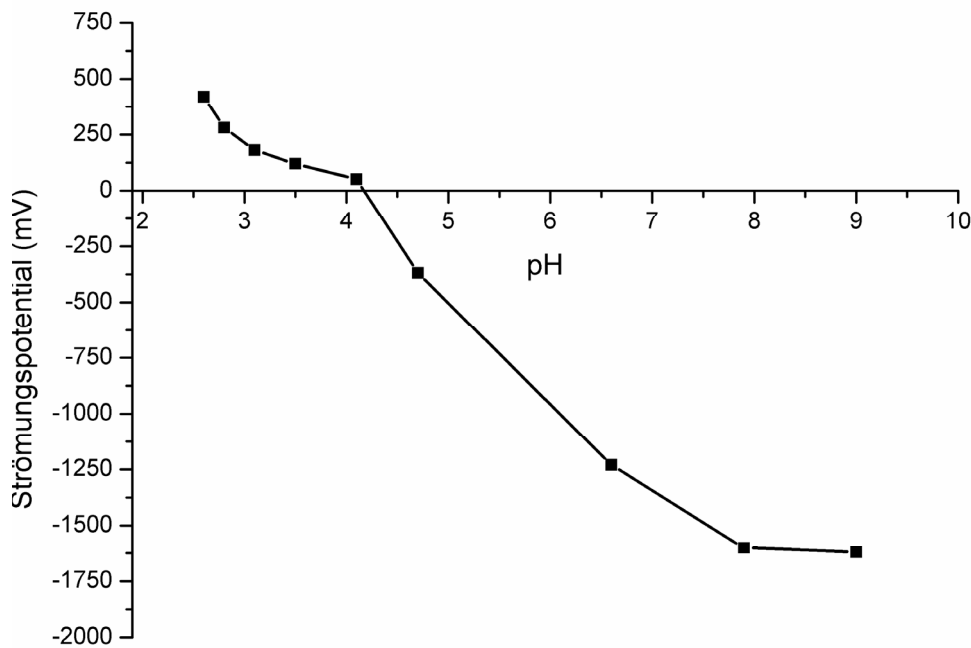
Das Zeta-Potential wurde wiederum in Abhängigkeit vom pH-Wert gemessen, um Informationen über die Ladungsabhängigkeit des synthetisierten Magnetits zu erhalten, welche für die weitere Verwendung als Templat in der Heterokoagulation sehr wichtig ist. Die Ergebnisse der Messung sind in **Abbildung 66** dargestellt.

Der iep der synthetisierten 820 nm großen Magnetit-Partikel liegt bei ca. pH 6,1. Im sauren pH-Bereich ist es positiv geladen, im Basischen negativ. Dies entspricht der allgemeinen Tendenz für Metalloxide und wurde in Abschnitt 2.1.2 angesprochen. Ebenfalls ersichtlich ist, dass die Magnetit-Partikel im Vergleich zu Silica oder Titandioxid eine relativ geringe Ladung besitzen. Dies macht eine direkte Beschichtung des Materials über eine Heterokoagulation schwierig, da die elektrostatischen Anziehungskräfte nicht ausreichend stark ausgeprägt sind.



**Abbildung 66:** Zeta-Potential in Abhängigkeit vom pH-Wert für 820 nm große Magnetit-Partikel.

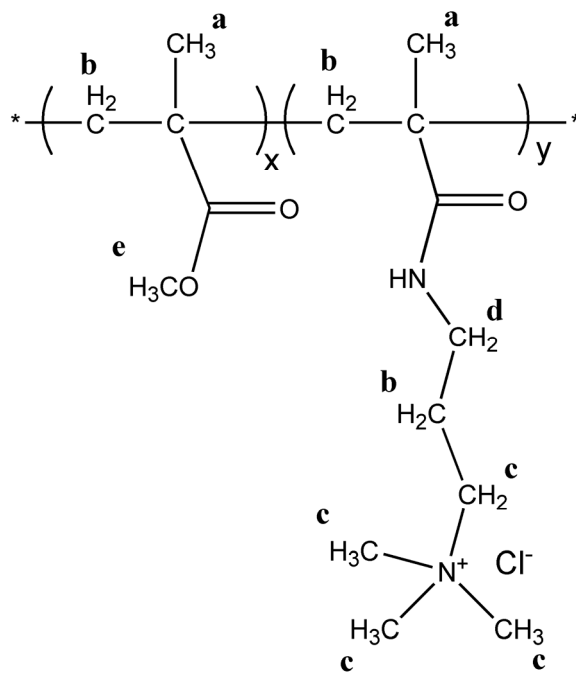
Zur Ergänzung der Zeta-Potential-Messung wurde eine Bestimmung des Strömungspotentials mit dem Partikelladungsdetektor durchgeführt (**Abbildung 67**). Der Theorie nach sollten die Messungen tendenziell das gleiche Ergebnis liefern, wobei das Potential im Falle des Partikelladungsdetektors nicht skaliert ist. Die beiden Messungen korrelieren leider jedoch nicht im gewünschten Maße, was aus **Abbildung 67** deutlich hervorgeht. Das größte Problem bei der Bestimmung des Strömungspotentials war, dass keine besonders stabilen Messwerte für den pH-Bereich 4-7 erhalten werden konnten, da hier das Potential sehr empfindlich auf kleinste Änderungen des pH-Wertes reagierte. Die Werte in **Abbildung 67** sind Mittelwerte aus einer Mehrfachbestimmung. Auch wenn der Ladungsnullpunkt gegenüber der Zeta-Potential-Messung deutlich in den sauren pH-Bereich verschoben ist, ist dennoch eine ähnliche Tendenz zu erkennen. Vor allem die niedrige positive Ladung im Sauren wird durch beide Messungen bestätigt. Aus der Messung des Zeta-Potentials geht allerdings schon hervor, dass aufgrund einer fast analogen pH-Abhängigkeit im Vergleich zu Titandioxid keine direkte Beschichtung beider Materialien möglich ist.



**Abbildung 67:** Strömungspotential in Abhängigkeit vom pH-Wert für 820 nm große Magnetit-Partikel.

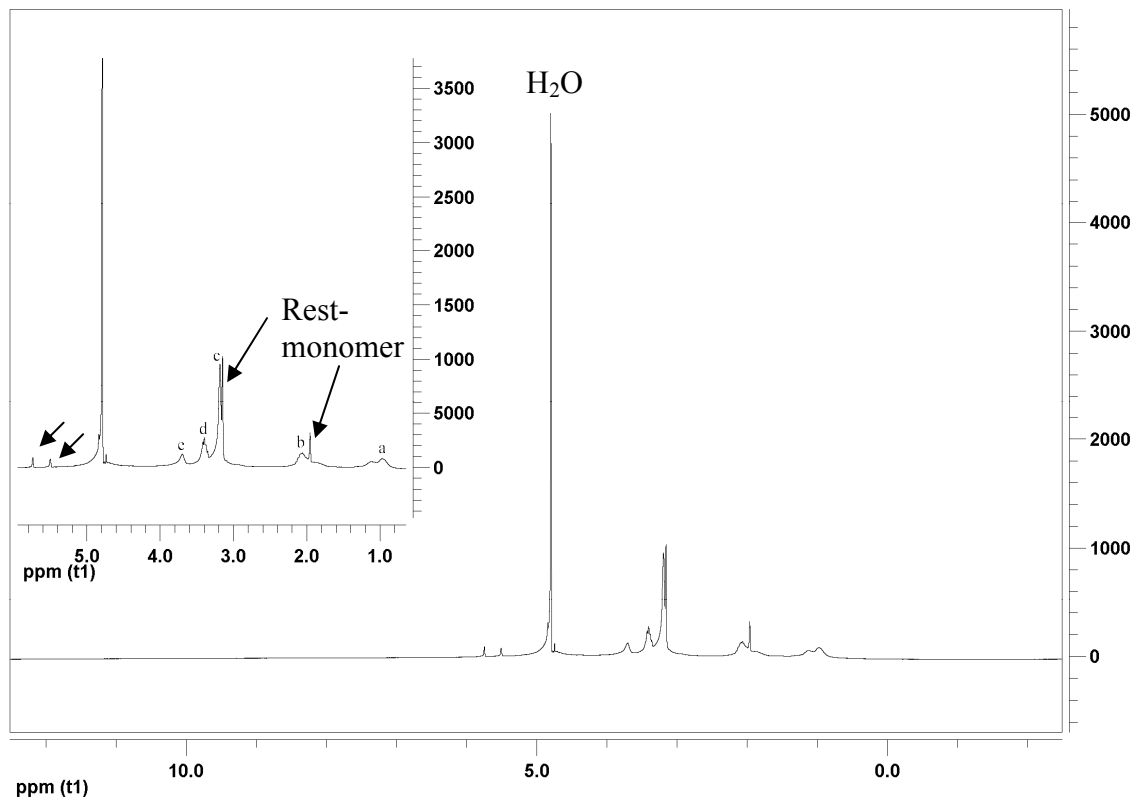
### 3.1.4 Charakterisierung des MMA-MAPTAC-Copolymers

Das Copolymer aus Methylmethacrylat (MMA) und (3-(Methacryloylamino)propyl)-trimethylammoniumchlorid (MAPTAC), welches Anwendung als Zwischenschicht bei der Herstellung von Core-Shell-Partikeln findet, wird über eine freie radikalische Polymerisation synthetisiert [115]. Das Polymer ist als Zwischenschicht geeignet, da es eine sehr hohe positive Ladung besitzt. Auf diesem Weg ist es möglich, ein ursprünglich negativ geladenes Templat umzuladen. Die Struktur des Polymers ist in **Abbildung 68** dargestellt. Zur Charakterisierung des synthetisierten Polymers wurden Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) und die Bestimmung der spezifischen Ladungsmenge mittels Polyelektrolyt-Titration herangezogen. Zunächst wurde direkt nach der Synthese ein  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des synthetisierten Polymers in  $\text{D}_2\text{O}$  gemessen, um festzustellen, ob die Synthese erfolgreich war (**Abbildung 69**).

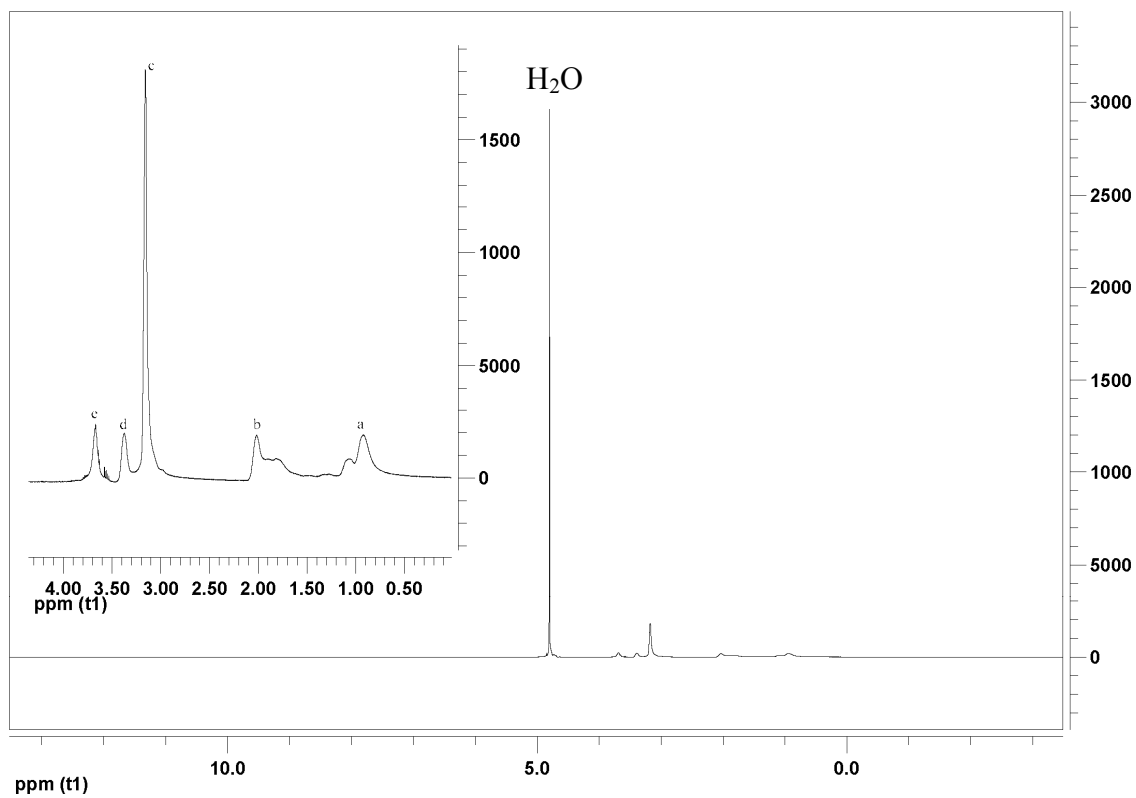


**Abbildung 68:** Struktur des MMA-MAPTAC-Copolymers.

Das NMR-Spektrum zeigt, dass die Synthese erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zugeordneten chemischen Verschiebungen der Protonen beziehen sich auf die in **Abbildung 68** markierten Protonen des Polymers [115]. Weiterhin kann dem Spektrum entnommen werden, dass noch Verunreinigungen durch nicht umgesetzte Monomere vorhanden sind. Um das Polymer zu reinigen, wurde eine Dialyse durchgeführt und im Anschluss der Erfolg dieser Maßnahme mittels NMR-Spektroskopie überprüft (**Abbildung 70**). Die im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum markierten Protonen entsprechen wiederum den in **Abbildung 68** markierten [115]. Wie im Vergleich zu **Abbildung 69** ersichtlich ist, konnten die Verunreinigungen durch die Dialyse vollständig entfernt werden.



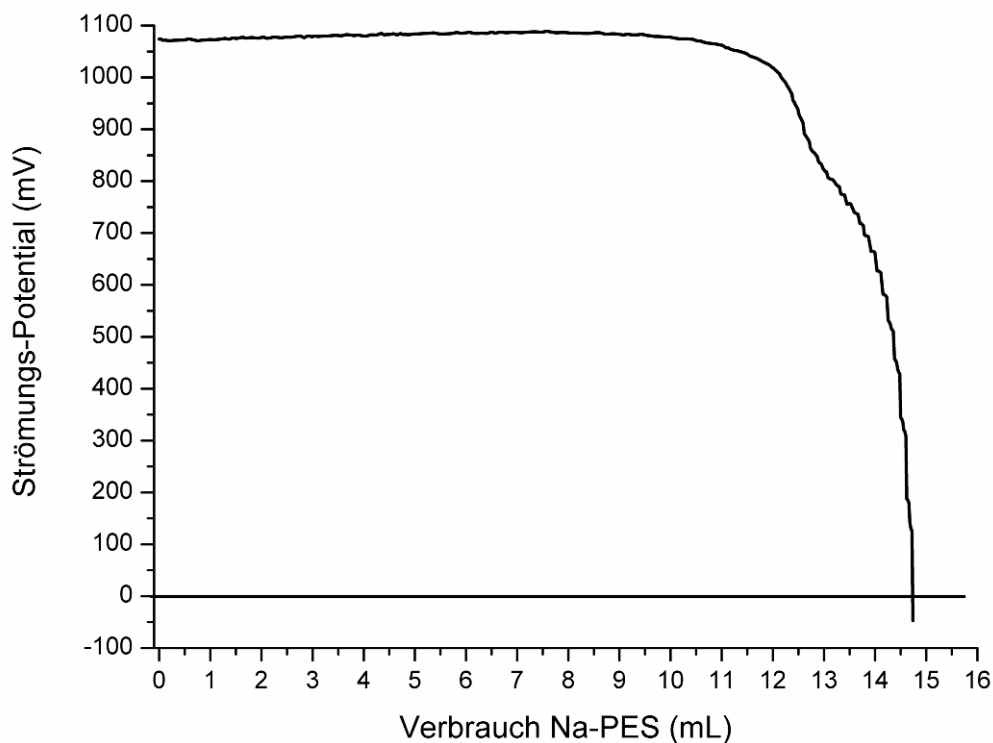
**Abbildung 69:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des ungereinigten MMA-MAPTAC-Copolymers (a-e beziehen sich auf die in **Abbildung 68** markierten Protonen).



**Abbildung 70:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des gereinigten MMA-MAPTAC-Copolymers (a-e beziehen sich auf die in **Abbildung 68** markierten Protonen).



Um die Ladung des synthetisierten Polymers zu bestimmen, wurde eine Polyelektrolyttitration durchgeführt. Dazu wird zu der Probenlösung so lange Natrium-Polyethylensulfonat (Na-PES) zutitriert, bis der Ladungsnullpunkt erreicht wird. Die Ladungsmenge wird hierbei mit dem Partikelladungsdetektor ermittelt. Dabei wurde ein Verbrauch an Na-PES ( $10^{-3}$  mol/L) von 14,72 mL bis zum Ladungsnullpunkt ermittelt, was einer spezifischen kationischen Ladungsmenge des Polymers (25,8 mg) von ca. 48041 C/g entspricht. Der Verlauf der Titration ist in **Abbildung 71** dargestellt. Wie anhand der Abbildung deutlich wird, verändert sich das Strömungspotential des MMA-MAPTAC-Copolymers erst merklich in der Nähe des Titrationsendpunktes. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das synthetisierte Polymer eine sehr hohe positive Ladung besitzt und demnach eine große Menge an anionischem Na-PES notwendig ist, um diese Ladung zu neutralisieren. Erst wenn der Großteil der positiven Ladung neutralisiert ist, fällt das Potential sehr steil ab, da vorher die Menge an zugegebenen Na-PES nicht ausreicht, um das Potential des Copolymers merklich zu beeinflussen. Wenn allerdings alle Ladungsträger des Copolymers neutralisiert sind, fällt das Potential sehr schnell ab, weil die negativen Ladungen des Na-PES überwiegen.



**Abbildung 71:** Veränderung des Strömungspotentials durch Zugabe von  $10^{-3}$  mol/L Na-PES zu 25,8 mg MMA-MAPTAC-Copolymerlösung.

Das synthetisierte Polymer besitzt eine hohe spezifische kationische Ladungsmenge von ca. 48041 C/g, wodurch es sich sehr gut als Zwischenschicht zur Umladung von anionischen Partikeln bei der Herstellung mehrschichtiger Core-Shell-Partikel eignet.

Die vorgestellten Partikel dienen als Vorstufen für die nachfolgend beschriebenen Synthesen von Core-Shell-Partikeln. Die Vorstufen sind gut zugänglich und in verschiedenen Partikelgrößen herstellbar, was für die spätere Verwendung als Kern-Partikel sehr nützlich ist. Das Titandioxid-Nanosol, welches die Eigenschaften der Core-Shell-Partikel als reaktive Hülle prägt, ist über eine dem *Stöber-Prozess* analoge Reaktion ebenfalls gut zugänglich und weist aufgrund seiner kleinen Partikelgröße von wenigen Nanometern eine sehr hohe Reaktivität auf. Die synthetisierten Magnetit-Partikel dienen ebenfalls als Kern-Partikel in Core-Shell-Partikelverbänden. Sie werden über eine Fällungsreaktion nach *Matijevic* et al. synthetisiert und dienen dazu, dem Core-Shell-Partikel zusätzlich magnetische Eigenschaften zu verleihen. Das zuletzt vorgestellte kationische Copolymer MMA-MAPTAC dient als Zwischenschicht, um Partikel umzuladen. Diese Umladung ist notwendig, um Partikel mit gleicher pH-Abhängigkeit ihrer Ladung miteinander zu verknüpfen. Die Eigenschaften und Charakteristika der aus den Vorstufen resultierenden Core-Shell-Partikel werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

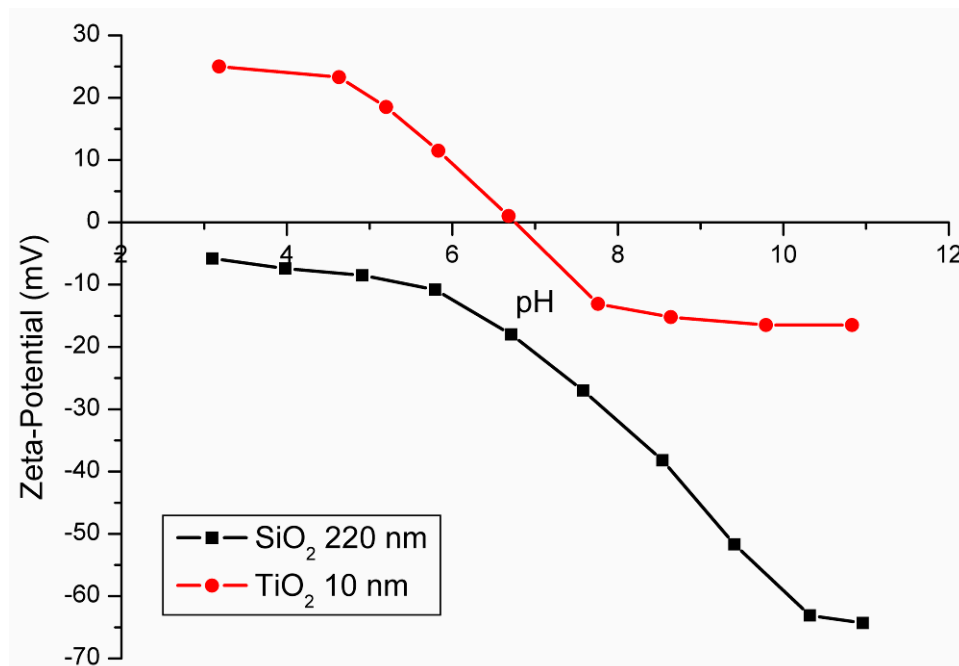
## 3.2 Eigenschaften und Charakterisierung der Core-Shell-Partikel

In diesem Abschnitt wird auf Herstellung, Eigenschaften und Charakteristika der in dieser Arbeit synthetisierten Core-Shell-Partikel eingegangen. Dazu werden die in Abschnitt 3.1 vorgestellten Partikel herangezogen, welche entweder als Kern oder als Hülle der zu synthetisierenden Core-Shell-Partikel verwendet werden. Hier spielt wiederum die pH-Abhängigkeit der Ladung der Template und synthetisierten Core-Shell-Partikel eine große Rolle, da auf diesem Wege ermittelt werden kann, ob die Synthese der Core-Shell-Partikel über die Heterokoagulation erfolgreich durchgeführt werden konnte. Zur Ladungsbestimmung werden die Messung des Zeta-Potentials und die Daten des Partikelladungsdetektors herangezogen. Um zu untersuchen, ob sich die Morphologie der Core-Shell-Partikel im Vergleich zu den als Template verwendeten Kern-Partikeln ändert, wurden elektronenmikroskopische Studien durchgeführt.

### 3.2.1 Titandioxid-beschichtete Silica-Partikel

Die Synthese der Titandioxid-beschichteten Silica-Partikel ( $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ) erfolgt über eine Heterokoagulation, welche bereits in **Abbildung 29** vorgestellt wurde. Die Beschichtung von Silica mit Titandioxid stellt keine neue Synthese dar, sie wurde unter anderem bereits 1993 von *Matijevic* et al. beschrieben [116]. Dabei wurden die kleineren Partikel des Titandioxids physikalisch oder chemisch – eine genaue Bestimmung ist nicht möglich – an die Oberfläche

der Silica-Partikel gebunden. Dies geschieht allerdings nur dann, wenn sich beide Partikelarten weit genug einander annähern. Dies ist möglich, wenn die absolute Ladung der Teilchen entweder sehr gering ist oder noch wesentlich effektiver, wenn sich die Teilchen gegenseitig elektrostatisch anziehen, d.h. sie müssen ein entgegengesetztes Vorzeichen bezüglich der Partikelladung besitzen (siehe Abschnitt 2.2.2). Da Metalloxide eine Partikelladung besitzen, welche sehr stark pH-abhängig ist, ist die Wahl des pH-Wertes für die Heterokoagulation von größter Wichtigkeit. **Abbildung 72** zeigt die pH-Abhängigkeit des Zeta-Potentials für 220 nm große Silica-Partikeln und als Vergleich dazu das Titandioxid-Sol. Wie aus dem Kurvenverlauf hervorgeht, sind beide Partikelarten im basischen pH-Bereich negativ geladen, daher ist eine Heterokoagulation in diesem pH-Bereich nicht möglich. Ein weiterer Punkt, welcher zu berücksichtigen ist, ist die Stabilität der kolloidalen Partikel. Das Titandioxid-Sol ist im pH-Bereich zwischen 6,4 und 7,0 nicht sonderlich stabil, da der Betrag der Ladung in der Nähe des iep sehr gering ist (**Abbildung 72**). Nach *Iler* [112] besitzen Silica-Partikel in Abwesenheit von Salzen ihre geringste Stabilität im Bereich von pH 5,0-6,0. In Anwesenheit von Natriumsalzen liegt die geringste Stabilität oberhalb von pH 7,0 [112].

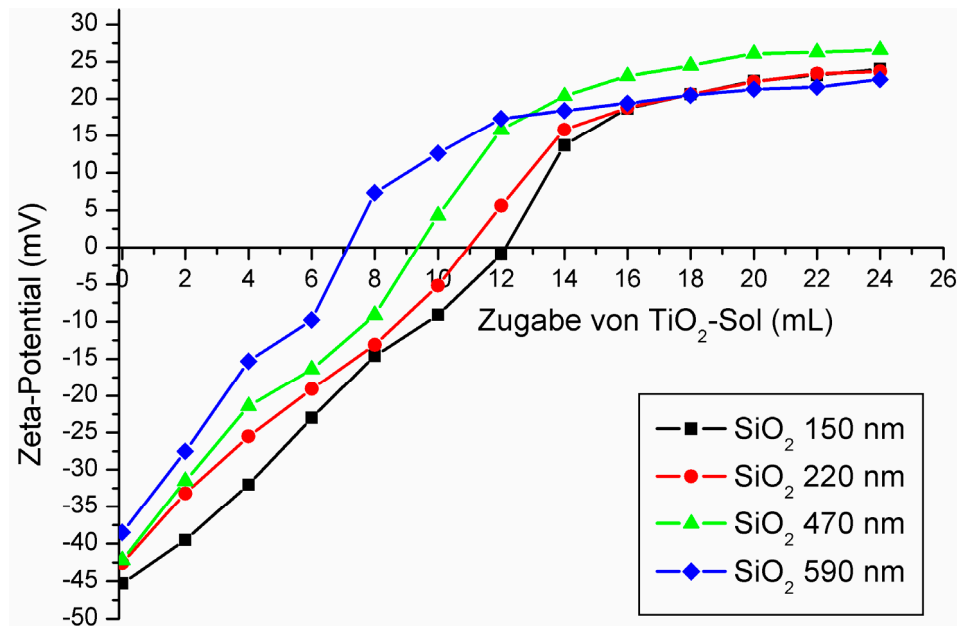


**Abbildung 72:** Vergleich der pH-Abhängigkeit des Zeta-Potentials von 220 nm großen Silica-Partikeln und 10 nm großen Titandioxid-Partikeln.

Daraus ergibt sich als passende pH-Werte für die Heterokoagulation von Silica und Titandioxid ein pH von 7,5 für die Silica-Partikel und ein pH von 2,0 für das Titandioxid-Sol. Dies stellt einen guten Kompromiss zwischen Stabilität der Partikel und ausreichendem Unterschied in ihrer Ladung dar. Die Heterokoagulation selbst wurde durch eine Titration des

Titandioxid-Sols zu den Silica-Partikeln vollzogen. Dadurch ergab sich gleichzeitig die Möglichkeit, die Beschichtung erstmals in Echtzeit über Zeta-Potential-Messungen zu verfolgen. Das Zeta-Potential wurde nach jeder Zugabe des Sols zu der Silica-Dispersion gemessen. Neben dem Zeta-Potential wurde auch die Veränderung des pH-Wertes gemessen. Dieser verringerte sich von 7,5 am Anfang der Titration auf 2,5-3,0 nach der letzten Zugabe des Titandioxid-Sols. Die Ergebnisse des Titrationsexperimentes sind in **Abbildung 73** gezeigt. Als Kern-Partikel wurden Silica-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 150, 220, 470 und 590 nm verwendet. Das Zeta-Potential steigt bei allen verwendeten Silica-Partikeln im Verlaufe der Titration stetig an. Dies hängt einerseits mit der Beschichtung der Silica-Partikel mit Titandioxid zusammen und andererseits damit, dass der pH-Wert im Verlauf des Experiments stetig abnimmt. Für Titandioxid und Silica gilt, dass das Zeta-Potential mit fallendem pH-Wert immer positiver wird (**Abbildung 72**), aber nur Titandioxid weist ein deutlich positives Potential im sauren pH-Bereich auf. Das Ende des Beschichtungsprozesses ist erreicht, wenn die Steigung der Graphen abnimmt und das Zeta-Potential ein Plateau erreicht. Die Steigung fällt bei dem gezeigten Experiment nicht auf den Wert Null ab, da sich der pH-Wert bei jeder Zugabe von Titandioxid verändert und die Partikel sehr sensitiv auf pH-Änderungen reagieren (**Abbildung 73**). Somit ist auch über die vollständige Beschichtung mit Titandioxid hinaus ein leichter Anstieg des Zeta-Potentials zu beobachten, da der pH-Wert auch gegen Ende des Experiments noch leicht abnimmt.

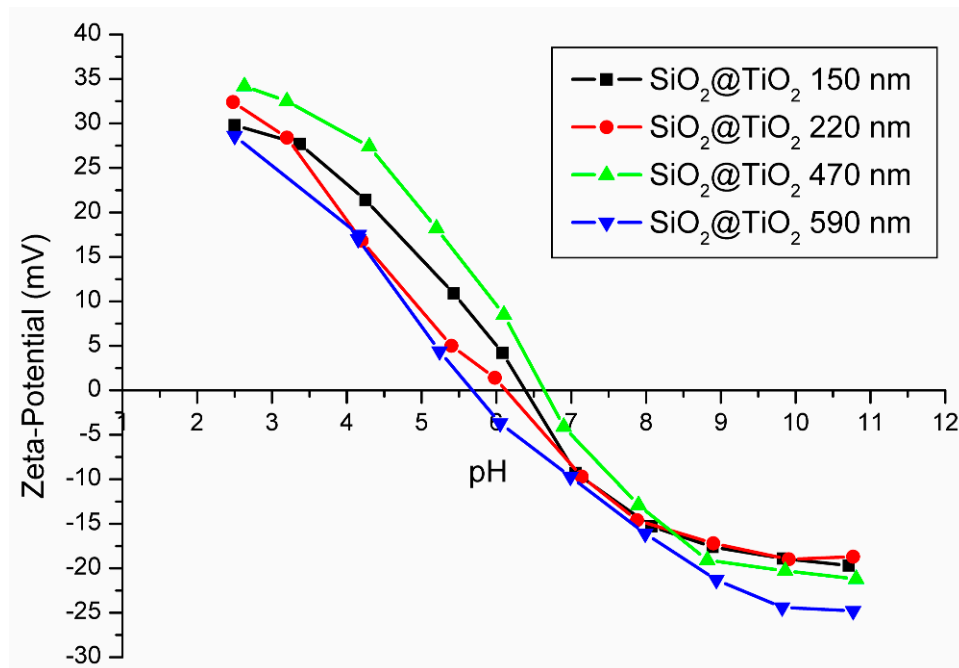
Der Verbrauch an Titandioxid für die Heterokoagulation ist abhängig von der jeweiligen Silica-Oberfläche und damit auch von der Partikelgröße der als Templat verwendeten Silica-Partikel. Je größer die Partikel sind, desto niedriger ist ihre spezifische Oberfläche und daher wird mit steigender Partikelgröße weniger Titandioxid zu Beschichtung der Silica-Partikel verbraucht. Im Falle der 590 nm großen Silica-Partikel werden 12 mL Titandioxid-Sol verbraucht, während die 470 nm großen Partikel etwas mehr Titandioxid benötigen (14 mL). Die kleineren Partikelgrößen – 150 und 220 nm – weisen in etwa den gleichen Verbrauch an Titandioxid-Sol auf, ca. 16 mL. Dies bedeutet, dass beide Größen in etwa die gleiche spezifische Oberfläche besitzen. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die 220 nm großen Partikel eine etwas rauere Oberfläche besitzen und deshalb der Verbrauch an Titandioxid-Sol etwas höher als erwartet ist.



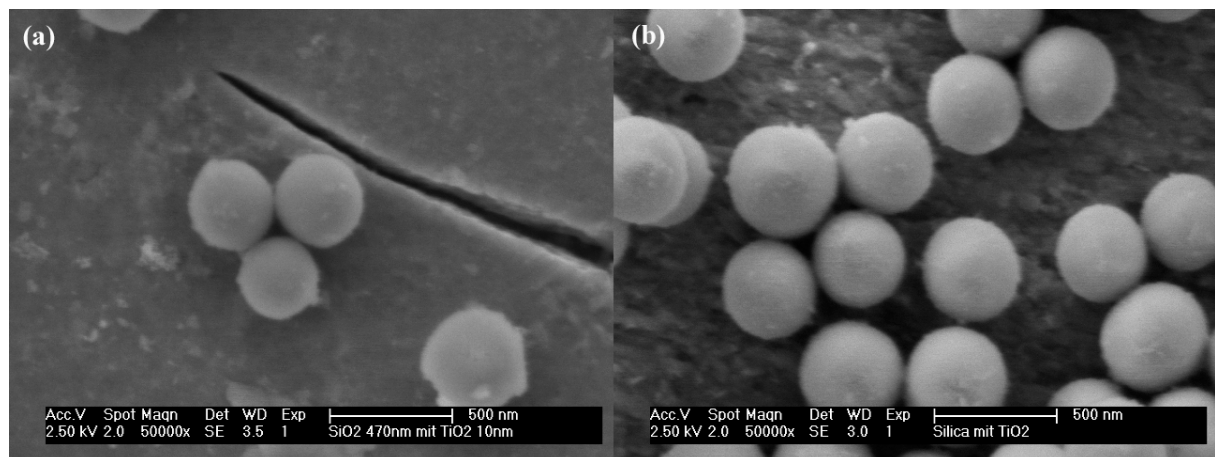
**Abbildung 73:** Änderung des Zeta-Potentials verschiedener Silica-Partikel bei Zugabe von Titandioxid-Sol (5,8 M.-%).

Um eindeutig nachzuweisen, dass die Beschichtung der Silica-Partikel mit Titandioxid erfolgreich vollzogen wurde, wurden die Oberflächeneigenschaften der Core-Shell-Partikel bestimmt. Dazu wurde für alle beschichteten Partikel das Zeta-Potential in Abhängigkeit des pH-Wertes bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in **Abbildung 74** dargestellt. Die Messungen zeigen, dass alle beschichteten Partikel eine dem reinem Titandioxid analoge pH-Abhängigkeit aufweisen. Die iep liegen im Bereich von pH 5,7-6,7, der des reinen Titandioxids liegt bei 6,7. Über diese Messreihe konnte eindeutig gezeigt werden, dass alle Silica-Partikel erfolgreich mit Titandioxid beschichtet werden konnten und dass eine Echtzeit Verfolgung des Prozesses mittels Zeta-Potential-Messungen möglich ist.

Um die Beschichtung der Silica-Partikel mit einer weiteren, unabhängigen Methode nachzuweisen, wurden REM-Studien sowie eine Analyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt. Die beschichteten Partikel haben ihre sphärische Form beibehalten, die zuvor glatte Oberfläche wurde jedoch geringfügig rauer. Die raue Oberfläche hängt wahrscheinlich mit der Beschichtung mit Titandioxid zusammen. Die Ergebnisse der REM-Studien sind in **Abbildung 75** dargestellt.



**Abbildung 74:** Veränderung des Zeta-Potentials in Abhängigkeit vom pH-Wert der beschichteten Silica-Partikel.



**Abbildung 75:** REM-Aufnahmen von SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-Partikeln (470 nm).

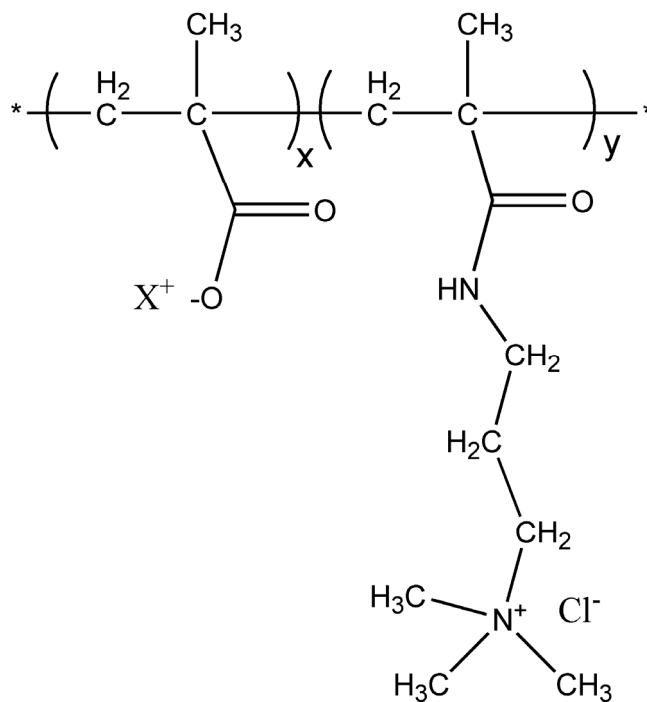
Die Ergebnisse der RFA zeigten, dass die beschichteten Partikel zu 86 M.-% aus Silica und zu 12 M.-% aus Titandioxid bestehen. Die übrigen 2 M.-% bestanden aus Natrium und Chlor, welche aufgrund der pH-Titration vorhanden sind, da hier Salzsäure und Natronlauge als Titranten verwendet wurden. Die RFA bestätigt nochmals als unabhängige Methode die REM-Aufnahmen und Zeta-Potential-Messungen.

Titandioxid-beschichtete Silica-Partikel in verschiedenen Größen können erfolgreich über eine Heterokoagulation von Silica-Partikeln mit Titandioxid-Sol hergestellt werden. Der Prozess der Beschichtung lässt sich in Echtzeit über Zeta-Potential-Messung verfolgen. Der

Erfolg der Beschichtung konnte mittels Zeta-Potential-Messungen, REM-Aufnahmen und RFA-Untersuchungen nachgewiesen werden. Die synthetisierten Partikel werden hinsichtlich deren Eignung als Photokatalysator untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Abschnitt 3.3.1.2 vorgestellt.

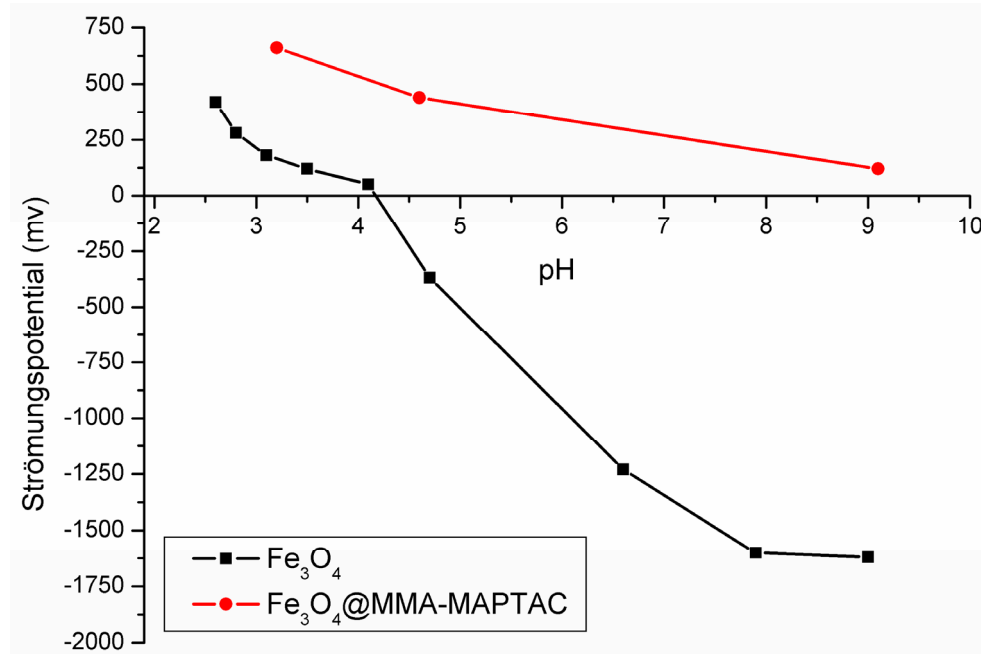
### 3.2.2 MMA-MAPTAC beschichtete Magnetit-Partikel

Die Synthese der mit MMA-MAPTAC-Copolymer beschichteten Magnetit-Partikel ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MMA-MAPTAC) erfolgte über eine Polymeradsorption, was einer Heterokoagulation entspricht, nur dass hier keine Partikel sondern ein Polymer physikalisch oder chemisch an die Oberfläche gebunden werden (siehe Abschnitt 2.2.2). Als Polymer wird das kationische Copolymer MMA-MAPTAC verwendet, welches eine hohe spezifische kationische Ladungsmenge besitzt und in Abschnitt 3.1.4 näher charakterisiert wurde. Da das Polymer eine Esterfunktionalität besitzt, welche im basischen pH-Bereich leicht hydrolysiert werden kann, kann die Polymeradsorption nicht im Basischen durchgeführt werden. Die Hydrolyse der Esterfunktionalität im Basischen führt zu einer drastischen Absenkung der spezifischen kationischen Ladungsmenge, da nach der Hydrolyse des Methylmethacrylats (MMA) neben der positiv geladenen quaternären Ammoniumgruppe eine deprotonierte Carboxylgruppe der freien Methacrylsäure (MA) vorliegt (**Abbildung 76**).



**Abbildung 76:** Nach Hydrolyse des Methylmethacrylats im Basischen vorliegende Betain-Struktur des MMA-MAPTAC-Copolymers.

Die Polymeradsorption wurde beim nativen pH-Wert der Magnetit-Partikel in Wasser durchgeführt (ca. pH 5,7). Der Erfolg der Polymeradsorption wurde mittels Bestimmung des Strömungspotentials überprüft. Die Ergebnisse der Messung sind in **Abbildung 77** dargestellt.



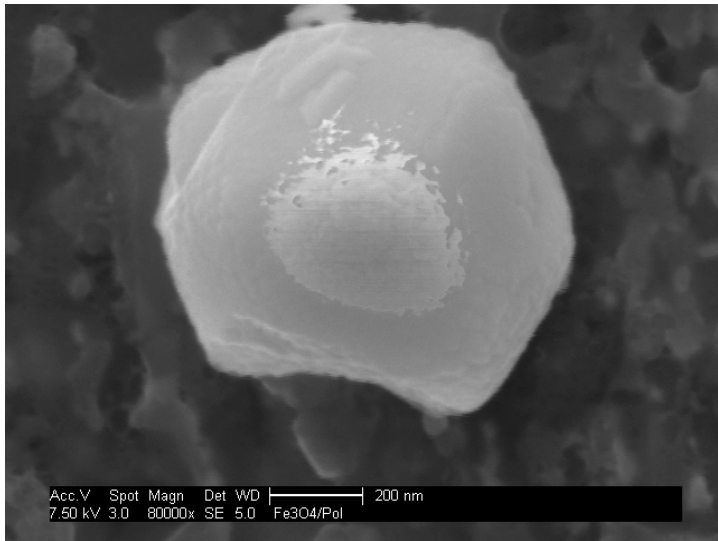
**Abbildung 77:** Strömungspotential von reinem und Polymer-beschichtetem Magnetit als Funktion des pH-Werts.

Die Abbildung zeigt den Verlauf des Strömungspotentials vor und nach der Beschichtung mit dem Copolymer. Wie ersichtlich ist, ist nach der Beschichtung mit dem MMA-MAPTAC-Copolymer das Vorzeichen des Strömungspotentials im gesamten pH-Bereich positiv, was bedeutet, dass der Magnetit erfolgreich umgeladen werden konnte. Das Abfallen des Potentials im basischen pH-Bereich hängt mit der zuvor beschriebenen Hydrolyse der Esterfunktionalität des Copolymers zusammen. Wie aus der Graphik hervorgeht war eine genauere Bestimmung des Potentials im pH-Bereich zwischen 5-9 nicht möglich. Die Stabilität des mit MMA-MAPTAC beschichteten Magnetits ist sehr stark pH-abhängig. Geringste Mengen an Elektrolyt reichen aus um den pH-Wert sehr stark zu verändern. Dieses Verhalten ist möglicherweise darin begründet, dass der Magnetit nicht vollständig mit dem Polymer beschichtet werden konnte, da er eine sehr raue Oberfläche mit geringer Ladung besitzt.

Zur weiteren Charakterisierung des beschichteten Magnetits wurden elektronenmikroskopische Studien durchgeführt, um mit einer zweiten unabhängigen Methode zu überprüfen, ob der Magnetit tatsächlich mit dem Polymer beschichtet werden konnte.

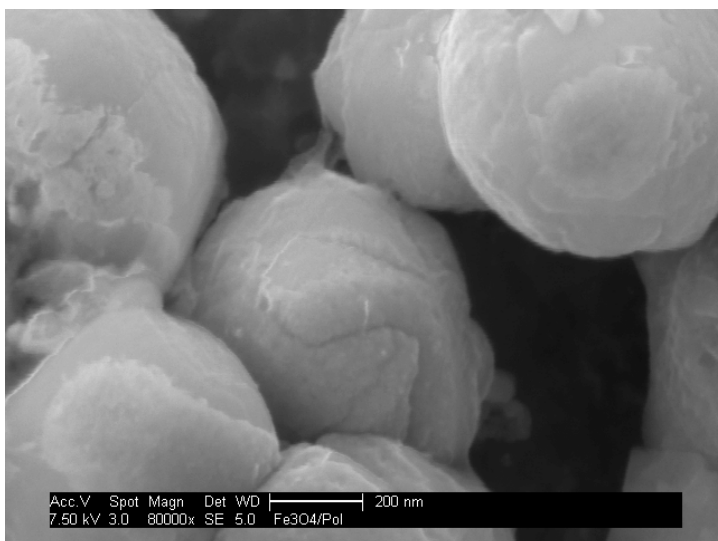


**Abbildung 78** und **Abbildung 79** zeigen REM-Aufnahmen der beschichteten Magnetit-Partikel.



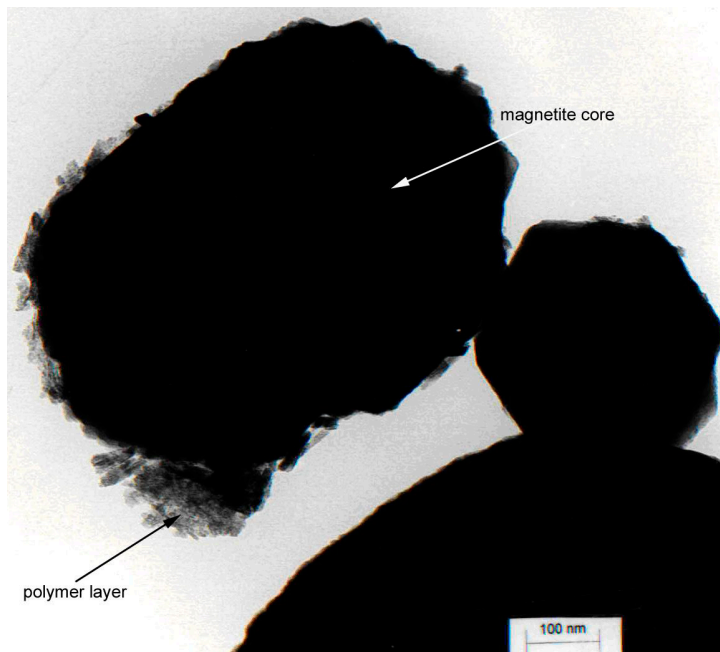
**Abbildung 78:** REM-Aufnahme eines mit MMA-MAPTAC-Copolymer beschichteten Magnetit-Partikel.

Wie anhand **Abbildung 78** zu erkennen ist, scheinen die Magnetit-Partikel nur teilweise mit dem Polymer beschichtet zu sein. Das Polymer liegt in Nestern auf dem Partikel vor, welche auf der Stirnseite und der linken Seite des Partikels zu erkennen sind. Auch in diesem Fall kann ein durch die Probenpräparation bedingtes Aufreißen der Polymerschicht nicht ausgeschlossen werden, so dass eine abschließende Bewertung der Vollständigkeit der Beschichtung nicht möglich ist. Anhand der Aufnahmen liegt jedoch der Verdacht nahe, dass die Beschichtung nicht vollständig ist, was auch das Ergebnis der Messung des Strömungspotentials erklären würde.



**Abbildung 79:** REM-Aufnahme agglomerierter, Polymer-beschichteter Magnetit-Partikeln.

**Abbildung 79** zeigt einige Magnetit-Partikel, welche z.B. aufgrund der ungleichmäßigen Beschichtung mit dem Polymer zu einem Agglomerat verwachsen sind. Auch hier lässt sich nicht ausschließen, dass das Zusammenwachsen der Partikel erst durch die Probenpräparation, insbesondere des Trocknungsschritts, für die REM-Aufnahmen hervorgerufen wurde. Auch in dieser Aufnahme ist gut erkennbar, dass das Polymer die Partikel wiederum in Nestern und nur teilweise bedeckt. Um weiteren Aufschluss über die Vollständigkeit der Beschichtung zu erhalten, wurden TEM-Untersuchungen der beschichteten Probe durchgeführt. **Abbildung 80** zeigt die TEM-Aufnahme des mit MMA-MAPTAC-Copolymer beschichteten Magnetits. In dieser Aufnahme entspricht die Beschichtung aus Copolymer dem kontrastärmeren Schleier um die kontrastreichen Magnetit-Partikel. Während das große Partikel im oberen Bereich der Aufnahme einen solchen Polymerschleier aufweist, ist dieser Schleier bei dem Partikel im unteren Bereich der Aufnahme nicht zu erkennen. Dies muss jedoch nicht bedeuten, dass dieses Partikel gänzlich unbeschichtet ist. Aus den elektronenmikroskopischen Studien lässt sich folgern, dass zumindest ein Teil der Partikel nicht vollständig beschichtet ist. Endgültige Beweise liefern die Aufnahmen jedoch nicht, da ein Abreißen der Polymerschicht bei der Probenpräparation nicht ausgeschlossen werden kann.



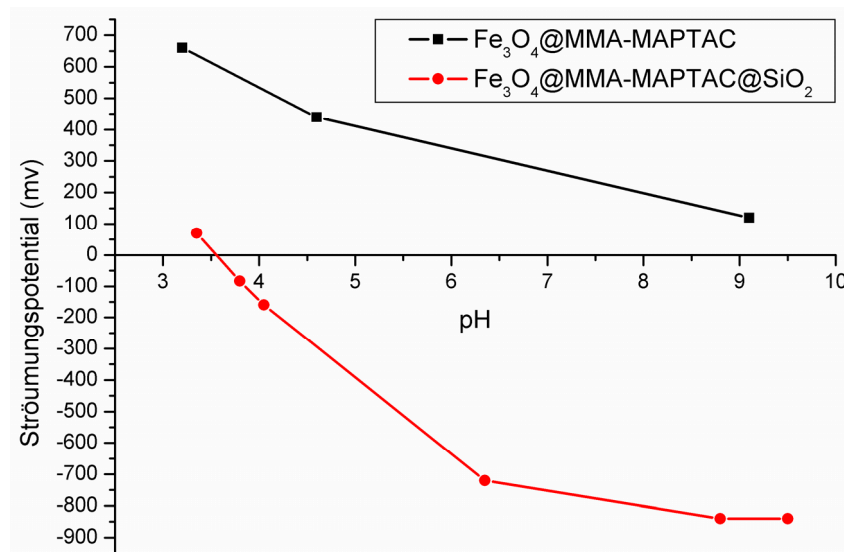
**Abbildung 80:** TEM-Aufnahme des mit MMA-MAPTAC-Copolymer beschichteten Magnetits.

Über eine Polymeradsorption ist es möglich, die synthetisierten Magnetit-Partikel erfolgreich umzuladen, was durch die pH-Abhängigkeit des Strömungspotentials bewiesen werden konnte. Eine Aussage über die Vollständigkeit der Beschichtung ist anhand der eingesetzten analytischen Methoden jedoch nicht möglich. Die MMA-MAPTAC beschichteten Magnetit-

Partikel werden im nächsten Schritt mit Silica-Beschichtet, was im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

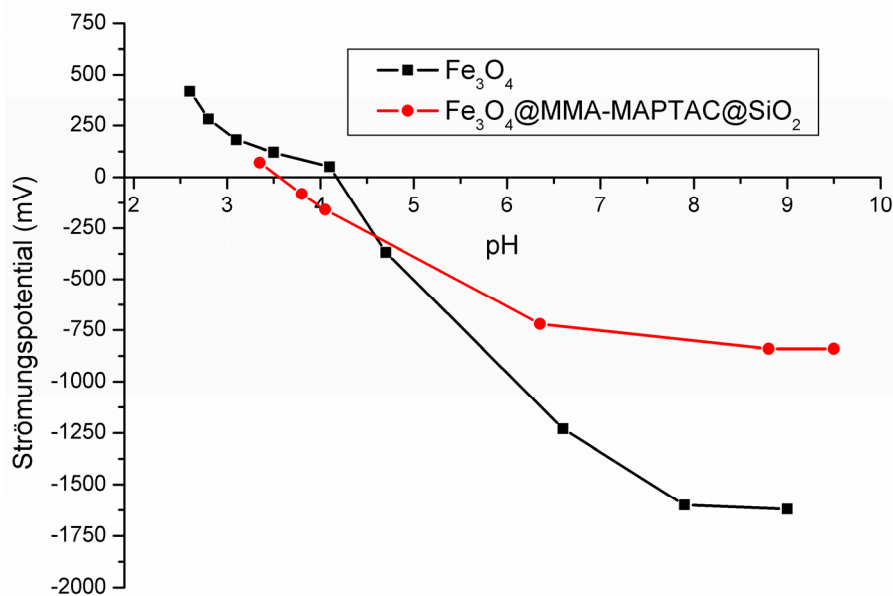
### 3.2.3 Silica-beschichtete $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MMA-MAPTAC Partikel

Die Beschichtung der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MMA-MAPTAC-Partikel mit Silica erfolgt über einen abgewandelten *Stöber-Prozess*. Hierbei werden keine diskreten Silica-Partikel über eine Heterokoagulation auf der Oberfläche adsorbiert, sondern ein Sol-Gel-Prozess verwendet. Das TEOS wird direkt in der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /MMA-MAPTAC-Partikel-Dispersion hydrolysiert. Dies wird durchgeführt, um eine durchgängige Schicht an Silica um das mit Polymer beschichtete Partikel zu erzeugen (siehe Abschnitt 2.2.2). Um zu überprüfen, ob die Silica-Schicht erfolgreich über den beschriebenen Sol-Gel-Prozess auf die Substrat-Partikel aufgebracht werden konnte, wurde das Strömungspotential über einen weiten pH-Bereich bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messung sind in **Abbildung 81** dargestellt. Die Messung zeigt das Strömungspotential vor und nach der Beschichtung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MMA-MAPTAC mit Silica. Wie aus der Abbildung hervorgeht, ändert sich die pH-Abhängigkeit grundlegend. Der Verlauf der pH-Abhängigkeit für die Silica-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MMA-MAPTAC Partikel entspricht weitestgehend der Abhängigkeit für reines Silica, der iep ist jedoch leicht von pH 2,0 auf 3,5 verschoben. Dies hängt möglicherweise mit der unvollständigen Beschichtung der Magnetit-Partikel mit dem Polymer zusammen, die sich in einer unvollständigen Beschichtung mit Silica fortsetzt.

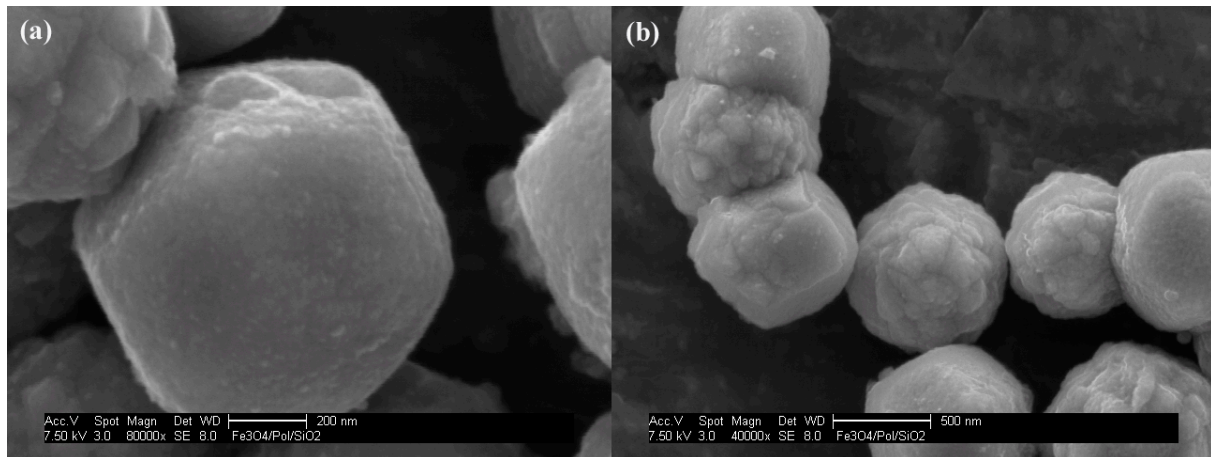


**Abbildung 81:** Strömungspotentials von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MMA-MAPTAC und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MMA-MAPTAC@SiO<sub>2</sub> als Funktion des pH-Werts.

Um zu überprüfen, ob sich die pH-Abhängigkeit des Strömungspotentials durch die Beschichtung mit Silica geändert hat, sind die Messungen des Strömungspotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert für beide Partikelarten in **Abbildung 82** dargestellt. Demnach ist der Verlauf des Strömungspotentials für beide Partikelarten vollkommen unterschiedlich. Der iep hat sich von pH 4,2 bei reinem Magnetit nach pH 3,5 für  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2$  verschoben. Auch besitzt der reine Magnetit im sauren pH-Bereich eine deutlich ausgeprägte positive Ladung, was bei  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2$  nicht zu beobachten ist. Daraus folgt, dass die Silica-Schicht erfolgreich aufgebracht werden konnte, aber möglicherweise unvollständig ist. Dies lässt sich mit dieser Methode nicht endgültig bestimmen. Um zu überprüfen, ob sich die Morphologie der Partikel nach der Beschichtung verändert hat, wurden REM-Studien durchgeführt. **Abbildung 83** zeigt REM-Aufnahmen der  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2$  Partikel.



**Abbildung 82:** Strömungspotentials von reinem Magnetit und  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2$  als Funktion des pH-Werts.



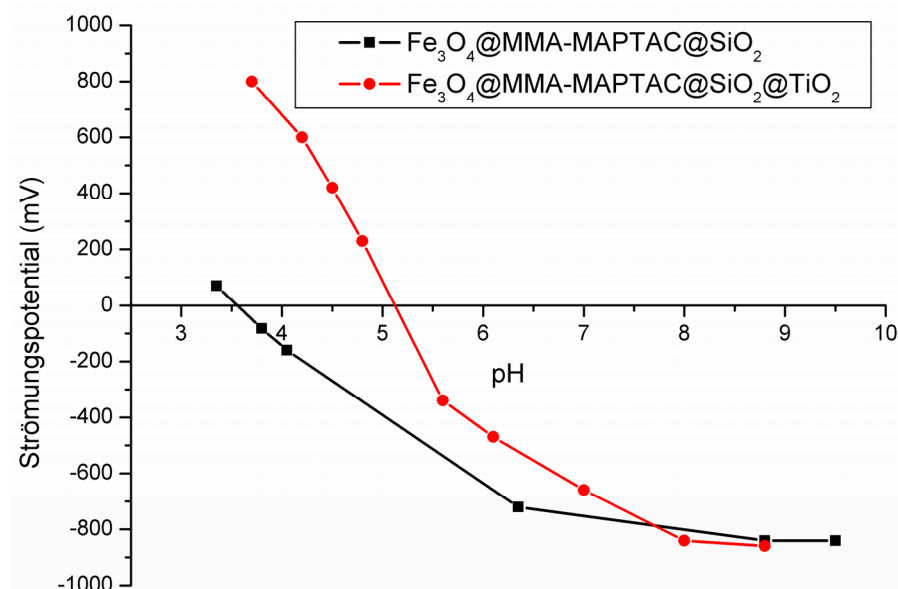
**Abbildung 83:** REM-Aufnahmen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2$ -Partikeln.

Im Vergleich zu den Polymer-beschichteten Magnetit-Partikeln (siehe **Abbildung 78** und **Abbildung 79**) ist bei den Aufnahmen der  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2$  Partikel kein Polymerschleier beziehungsweise keine Polymer-Nester auf der Oberfläche zu erkennen. Vielmehr ist die Oberfläche sehr einheitlich ohne Nester und Schleier. Dies ist ein deutliches Indiz dafür, dass die Beschichtung mit Silica zumindest an den Stellen mit Polymerbelag erfolgreich durchgeführt werden konnte. Da das Silica über einen Sol-Gel-Prozess in einer zusammenhängenden Schicht aufgebracht wurde, sollte sich die Morphologie im Vergleich zu den ursprünglichen Partikeln nicht verändern. Die Schicht vergrößert lediglich die Partikel, beeinflusst ihre Gestalt jedoch nicht.

Die Beschichtung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}$ -Partikeln mit Silica konnte über einen Sol-Gel-Prozess erfolgreich durchgeführt werden. Dies wird durch REM-Aufnahmen und Messung des Strömungspotentials bestätigt. Ob die aufgebrachte Schicht die Partikel vollständig umhüllt ließ sich nicht endgültig klären. Da die Silica-Schicht sehr dünn ist, ist es im REM nicht möglich einen beschichteten Teil der Partikel von einem unbeschichteten zu unterscheiden. Auch TEM-Aufnahmen helfen hier nicht weiter, da sich der Kontrast von Silica und Polymer auf dem Kohlenstoff-Probenträger zu wenig unterscheidet. Somit ist auch mittels TEM keine Unterscheidung zwischen Polymer und Silica möglich. Nachdem auf den REM-Aufnahmen kein Polymerbelag mehr zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, dass zumindest die Polymer-beschichteten Teile der Magnetit-Partikel mit Silica überzogen sind. Die  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2$  Partikel werden in einem letzten Schritt mit einer Hülle aus Titandioxid versehen. Dies wird im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

### 3.2.4 Titandioxid-beschichtete $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@SiO_2$ -Partikel

Die Beschichtung der  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@SiO_2$  Partikel mit Titandioxid erfolgt über einen Sol-Gel-Prozess. Hierbei wird analog zu dem abgewandelten *Stöber-Prozess* das TPOT direkt in der  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@SiO_2$ -Dispersion hydrolysiert. Es kondensiert entweder als durchgängige Schicht auf die äußere Silica-Schicht auf (siehe Abschnitt 2.2.2) oder bildet eine dünne Schicht aus Titandioxid-Nanopartikeln. Auch bei diesem Prozess wurde der Erfolg mittels Bestimmung des Strömungspotentials überprüft. Später kann der Erfolg zusätzlich und unabhängig von dieser Methode durch Bestimmung der photokatalytischen Aktivität überprüft werden. Die Ergebnisse der Messung sind in **Abbildung 84** dargestellt.

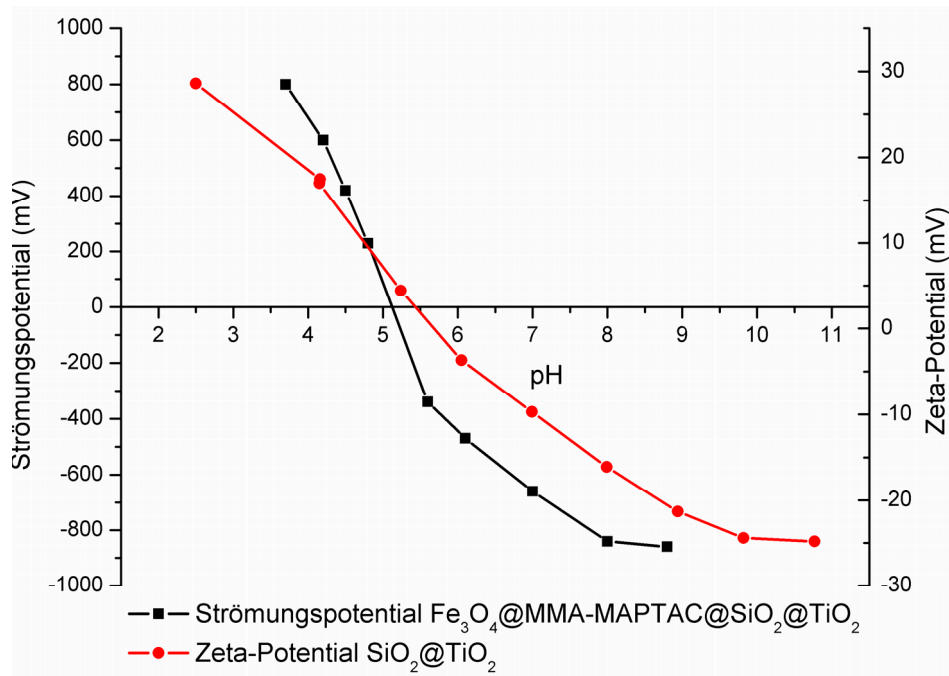


**Abbildung 84:** Strömungspotentials von  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@SiO_2$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@SiO_2@TiO_2$  als Funktion des pH-Werts.

Die Abbildung zeigt den Vergleich des Strömungspotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert vor und nach der Beschichtung mit Titandioxid. Der iep verschiebt sich deutlich von pH 3,5 vor der Beschichtung auf pH 5,2 nach der Beschichtung. Der iep von pH 5,2 nach der Beschichtung mit Titandioxid ist im Einklang mit Literaturangaben, in denen für den iep ein pH-Bereich zwischen 5,0-7,0 für Titandioxid angegeben wird [88]. Auch der starke Anstieg zu positiven Potentialwerten für das Titandioxid-beschichtete Produkt ist ein deutliches Indiz für die erfolgreiche Beschichtung. Im Vergleich zu den in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Ergebnissen der Zeta-Potential-Messungen für  $SiO_2@TiO_2$ -Partikel ergibt sich eine gute Übereinstimmung des Potentialverlaufs in Abhängigkeit vom pH-Wert (**Abbildung 85**). Die beiden Potentialkurven verlaufen analog zueinander, das Strömungspotential ist lediglich

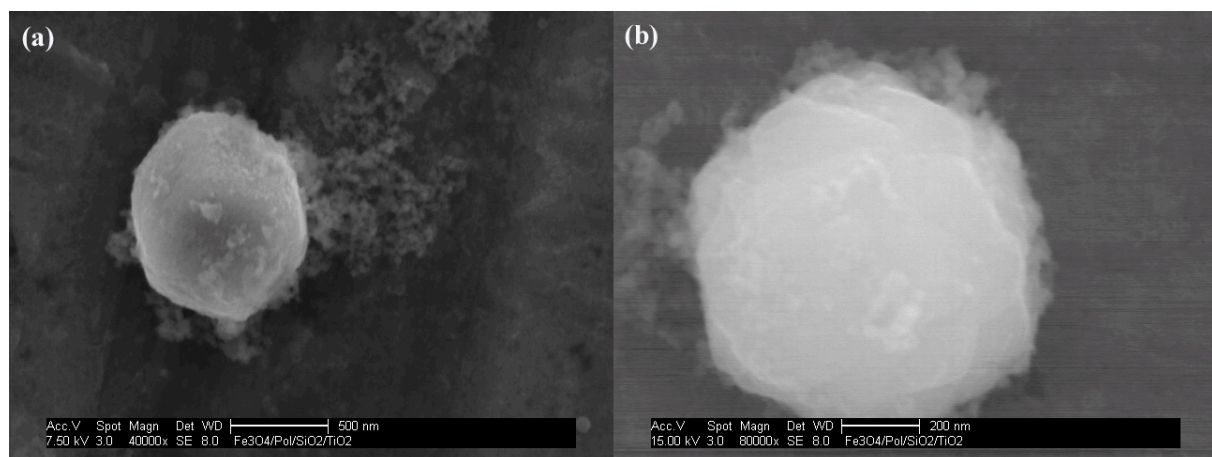


etwas weiter in den sauren pH-Bereich verschoben. Auch diese Übereinstimmung der beiden Potentialkurven von Partikeln, die jeweils Titandioxid als äußere Hülle besitzen ist ein Nachweis für die erfolgreiche Beschichtung des magnetischen Core-Shell-Partikels mit Titandioxid.



**Abbildung 85:** Zeta-Potentialsverlauf von  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  und Strömungspotentialsverlauf von  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  als Funktion des pH-Werts.

Zusätzlich zu den Messungen des Strömungspotentials wurden wiederum REM-Aufnahmen angefertigt, um eine Veränderung der Partikelmorphologie zu untersuchen, die sich aus der Beschichtung mit Titandioxid ergibt. **Abbildung 86** zeigt REM-Aufnahmen der mit Titandioxid-beschichteten  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2$ -Partikel.



**Abbildung 86:** REM-Aufnahmen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikeln.

Im Vergleich zu den  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2$ -Partikeln besitzen die mit Titandioxid beschichteten Partikel keine glatte Oberfläche mehr. Diese Veränderung der Oberflächenmorphologie konnte auch bei den mit Titandioxid beschichteten Silica-Partikeln beobachtet werden. Sie trat bei allen Partikeln, die mit Titandioxid beschichtet wurden, auf. Die Beschichtung reißt möglicherweise durch den Trocknungsprozess bei der Probenpräparation ein, wodurch keine durchgängige Schicht mehr auf den Partikeln erkennbar ist. Bei diesen REM-Aufnahmen ist zusätzliches Titandioxid neben dem Partikel auf dem Probenträger und auch in Schleiern um das Partikel zu erkennen. Dieses überschüssige Titandioxid kann solches sein, welches sich durch die Probenpräparation vom Partikel teilweise abgelöst hat.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass Titandioxid erfolgreich über einen Sol-Gel-Prozess auf die  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2$ -Partikel aufgebracht werden konnte. Die Messungen des Strömungspotentials und die REM-Aufnahmen bestätigen die erfolgreiche Beschichtung. Auch der Vergleich der Potentialverläufe mit  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  Partikeln zeigt, dass die Beschichtung mit Titandioxid erfolgreich auf die Partikel aufgebracht werden konnte. Die synthetisierten mehrschichtigen Core-Shell-Partikel werden hinsichtlich ihrer Eignung als Photokatalysator untersucht und die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Abschnitt 3.3.1.3 vorgestellt.

In diesem Abschnitt wurden die Eigenschaften der Core-Shell-Partikel näher beschrieben, die aus den Templaten Silica und Magnetit aus Abschnitt 3.1 hergestellt wurden. Die Synthesen umfassten klassische Sol-Gel-Prozesse, Polymeradsorption und Heterokoagulation. Über diese Methoden konnten magnetische ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ) und nicht magnetische ( $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ) mit Titandioxid beschichtete Core-Shell-Partikel hergestellt werden, welche über Zeta-Potential- und Strömungspotentialmessungen sowie elektronenmikroskopische Studien charakterisiert wurden. Ebenso wurde im Falle der  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikel ein Verfahren vorgestellt, welches es ermöglicht, den Beschichtungsprozess in Echtzeit zu verfolgen. Die Beschichtung mit Titandioxid erfolgte jeweils, um zusätzlich zu den Eigenschaften des Kern-Partikels (Größe, Morphologie, magnetische Eigenschaften) eine photokatalytische Funktionalität in das Core-Shell-Partikel einzubringen. In welchem Umfang die photokatalytischen Eigenschaften der Core-Shell-Partikel dabei nutzbar sind, soll in den nächsten Abschnitten vorgestellt werden.

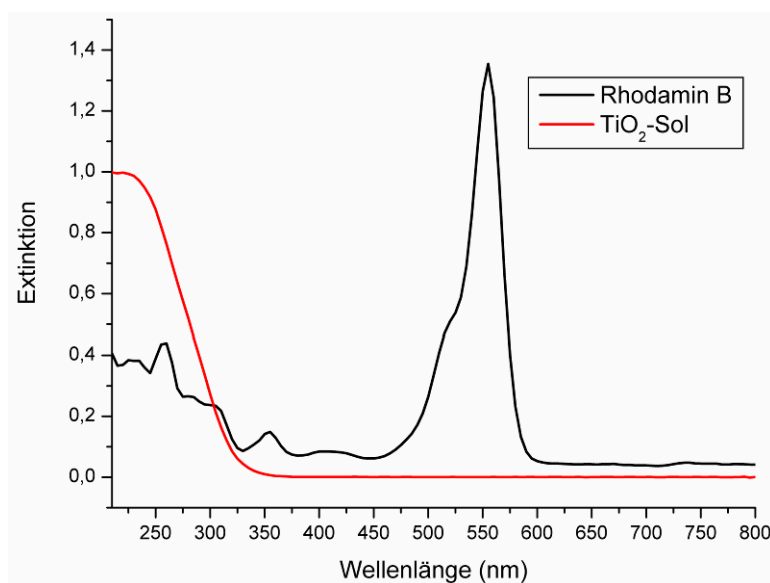


### 3.3 Photokatalytische Aktivität der Core-Shell-Partikel

Die Untersuchungen der photokatalytischen Aktivität der synthetisierten Core-Shell-Partikel werden in diesem Abschnitt präsentiert. Diese umfassen zunächst die Zersetzung von Rhodamin B (RB) als Modellsubstanz für organische Stoffe in wässriger Lösung (siehe Abschnitt 2.4.2.4). Die Untersuchungen wurden mit reinem Titandioxid-Sol,  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikeln und magnetische  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikeln durchgeführt, um ihre photokatalytische Aktivität vergleichen zu können. Darüber hinaus werden Untersuchungen an Modelloberflächen vorgestellt, an denen anhand der Zersetzung von RB auch die Eignung des Materials für Oberflächenbeschichtungen nachgewiesen wird. Zum Abschluss werden Ergebnisse einer Untersuchungsreihe präsentiert, die sich mit der photokatalytischen Aktivität der  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikel als Aerosole in der Atmosphäre beschäftigen. Diese Untersuchung wurde in einer Klimakammer durchgeführt, welche in Abschnitt 2.4.2.5 vorgestellt wurde.

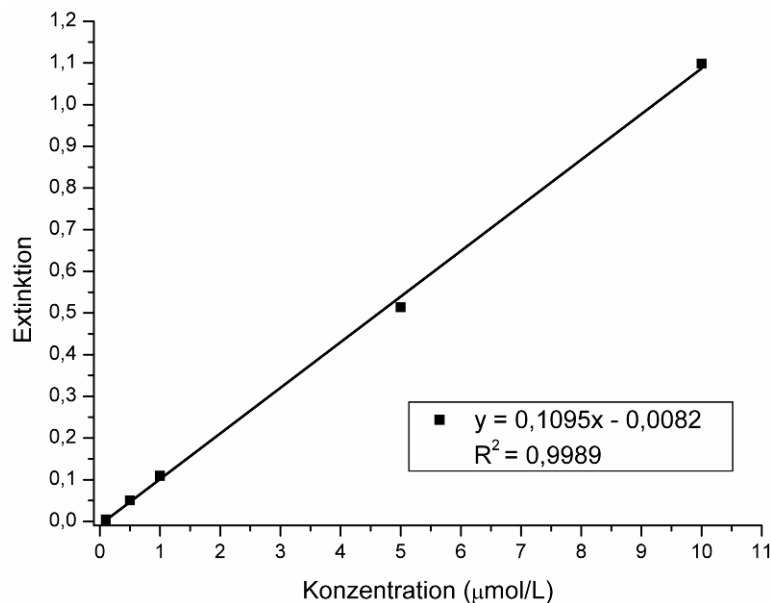
#### 3.3.1 Photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B in wässriger Lösung

Die photokatalytischen Untersuchungen in wässriger Lösung bzw. Dispersion von verschiedenen potentiellen Katalysatoren hinsichtlich der Zersetzung des Farbstoffs Rhodamin B (RB) wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie (Varian Cary 50 Scan) untersucht. **Abbildung 87** zeigt das UV/Vis-Spektrum einer wässrigen Lösung von RB bei einer Konzentration von  $10^{-5}$  mol/L.



**Abbildung 87:** UV/Vis-Spektrum von RB ( $10^{-5}$  mol/L) und Titandioxid-Sol ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  M.-%) in wässriger Lösung.

Wie aus dem Spektrum hervorgeht, liegt das Absorptionsmaximum des Farbstoffs bei einer Wellenlänge von 554 nm. Um die in Lösung vorliegende Konzentration des Farbstoffs quantitativ bestimmen zu können, wurde das Gerät im Konzentrationsbereich von  $10^{-7}$  bis  $10^{-5}$  mol/l auf das Absorptionsmaximum des Farbstoffs kalibriert. Die zugehörige lineare Kalibrierfunktion ist in **Abbildung 88** dargestellt.



**Abbildung 88:** Kalibrierungsfunktion für RB im Konzentrationsbereich von  $10^{-7}$  bis  $10^{-5}$  mol/L.

Der eingesetzte Photokatalysator Titandioxid (in wässriger Lösung,  $10^{-3}$  M.-%) zeigt ein völlig anders Absorptionsverhalten als der Farbstoff (**Abbildung 87**). Die Absorptionskante von Titandioxid liegt im Bereich von ca. 240-340 nm. Damit liegen auch keine Überschneidungen zwischen dem Photokatalysator und dem Farbstoff bezüglich ihres Absorptionsverhaltens vor. Ebenfalls aus dem Spektrum ersichtlich ist, dass zur Anregung des Photokatalysators UV-Licht notwendig ist. In dem Experiment dient ein Suntest CPS+ (Atlas Material Testing Solutions) als Quelle für künstliches Sonnenlicht (**Abbildung 89**). Ein dem Sonnenlicht analoges Spektrum wird durch Einsatz eines Quarzglasfilters gewährleistet, der für kurzwelliges UV-Licht ( $\lambda < 310$  nm) nicht durchlässig ist. Die verwendete Strahlungsintensität von  $550 \text{ W/m}^2$  entspricht in etwa der Intensität der Sonnenstrahlung am Äquator um 12 Uhr mittags. Damit ist die Lichteinstrahlung in diesem Testaufbau höher als an einem typischen mitteleuropäischen Sommertag, also nicht direkt mit Vergleichsmessungen in Außenbewitterungsanlagen in unseren Breitengraden vergleichbar.



**Abbildung 89:** Suntest CPS+ ([www.atlas-mts.com](http://www.atlas-mts.com)).

Die zu untersuchende Probe wird mit dem Suntest CPS+ bestrahlt und die Veränderung des Absorptionsspektrums des Farbstoffs in bestimmten Zeitintervallen mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht.

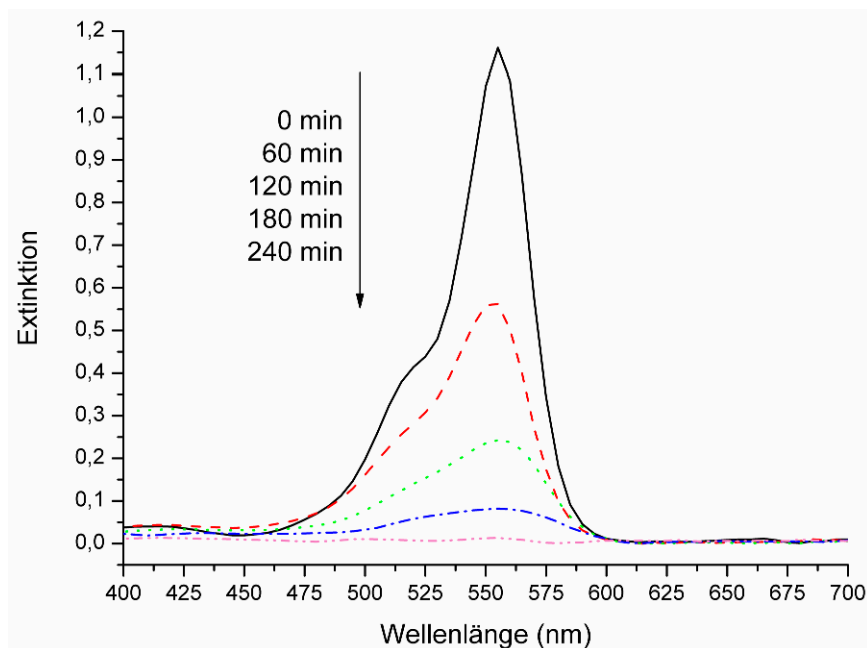
Zusätzlich zu den UV/Vis-Untersuchungen wurde der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC, highTOC II, Elementar Analysensysteme GmbH) einer Probe bestimmt. Diese Untersuchung diente hauptsächlich zur Verifizierung des in Abschnitt 2.4.2.4 vorgestellten Abbaumechanismus von RB. Falls der TOC-Wert der Lösung im Laufe des Experiments nicht abnehmen würde, läge ausschließlich eine Entfärbung und kein vollständiger photokatalytischer Abbau des Farbstoffs vor.

Als Photokatalysatoren für diese Experimente wurden reines Titandioxid-Sol, Titandioxid-beschichtete Silica-Partikel ( $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ) und Titandioxid-beschichtete magnetische Core-Shell-Partikel ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ ) eingesetzt. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt. Zusätzlich wurde die Zersetzung von RB in Abwesenheit eines Katalysators unter Einstrahlung von künstlichem Sonnenlicht (UV-Licht) als Referenz untersucht.

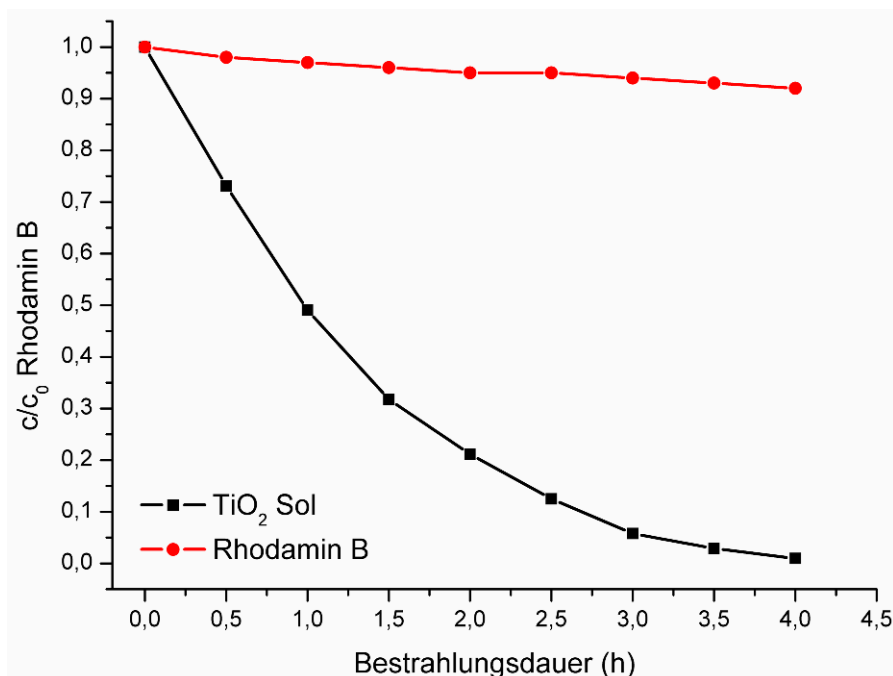
#### 3.3.1.1 Titandioxid-Sol

Der Abbau von RB bei der eingesetzten Konzentration (Anfangskonzentration  $10^{-5}$  mol/L) erfolgte durch Photokatalyse an Titandioxid ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  M.-%) gemäß den UV/Vis-Messungen sehr rasch (**Abbildung 90**). Bereits nach einer Bestrahlungsdauer von 4 Stunden lag die Konzentration des Farbstoffs unterhalb der Nachweisgrenze der UV/Vis-Spektroskopie. Im gleichen Zeitraum wurde die Referenzprobe, die nur den Farbstoff enthielt, kaum abgebaut.

Eine Auftragung der Veränderung der normalisierten Konzentration ( $c/c_0$ ) gegen die Bestrahlungsdauer zeigt dies sehr deutlich (**Abbildung 91**).



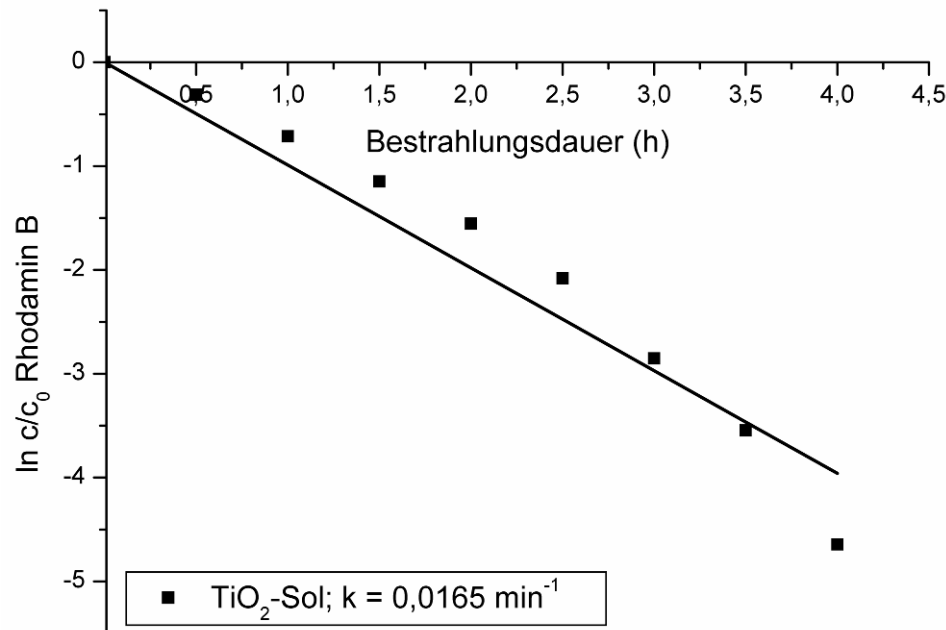
**Abbildung 90:** Veränderung der Absorption von RB in Anwesenheit von Titandioxid-Sol bei Bestrahlung mit künstlichem Sonnenlicht.



**Abbildung 91:** Konzentrationsabnahme von RB als Funktion der Bestrahlungsdauer in An- und Abwesenheit von Titandioxid.

Die Konzentration von RB in Abwesenheit des Photokatalysators nimmt innerhalb von 4 Stunden um ca. 5% ab, während der Farbstoff bei Anwesenheit von Titandioxid am Ende des

Experiments vollständig zersetzt ist. Wie deutlich zu erkennen ist, erfolgt die Konzentrationsabnahme des Farbstoffs in Anwesenheit des Photokatalysators exponentiell. Dies steht in gutem Einklang zum Geschwindigkeitsgesetz pseudo 1. Ordnung, welches in Abschnitt 2.4.2.4 für den Abbau von RB in Anwesenheit von Titandioxid vorgestellt wurde. Die zugehörige Auftragung ist in **Abbildung 92** dargestellt.

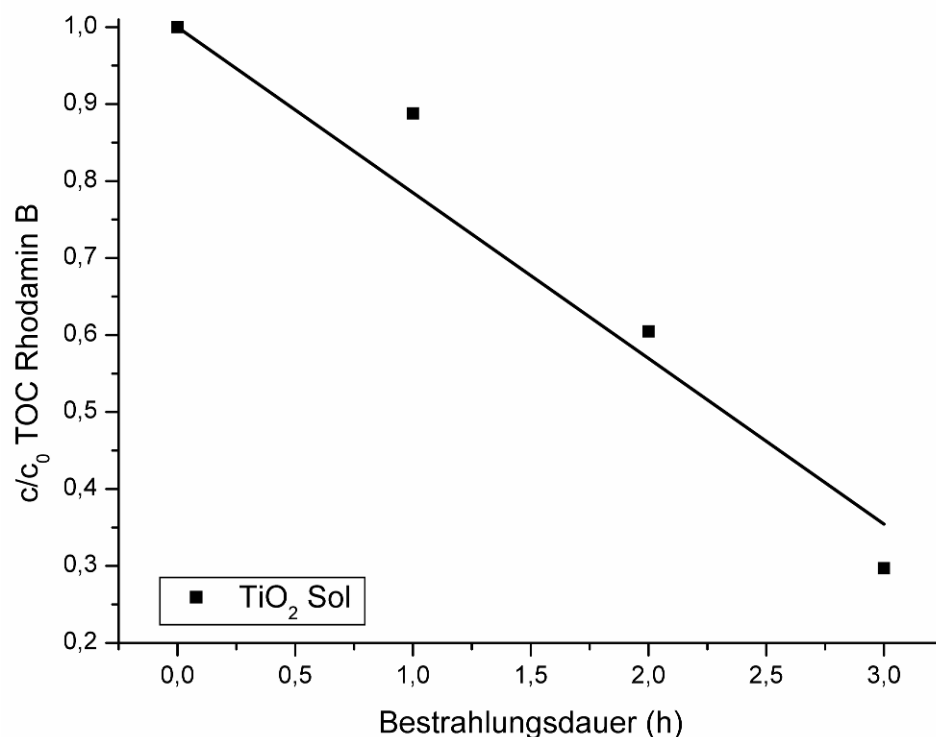


**Abbildung 92:**  $\ln(c/c_0)$  der RB-Konzentration gegen die Zeit in Anwesenheit von Titandioxid-Sol.

Für die Abbaurrate ergibt sich aus der Steigung der Geraden eine Geschwindigkeitskonstante  $k = 0,0165 \text{ min}^{-1}$  für das reine Titandioxid-Sol. Im Vergleich dazu lag die Geschwindigkeitskonstante eines Titandioxid-Films bei  $0,0117 \text{ min}^{-1}$ , welche Wu et al. [95] bestimmt haben. Somit ist die Aktivität des Sols höher. Dies entspricht der Erwartung, da die spezifische Oberfläche von diskreten Partikeln im Vergleich zu einem Film wesentlich höher ist und daher die Reaktionsfläche und folglich der Umsatz höher sind.

Die UV/Vis-Untersuchungen haben gezeigt, dass das Titandioxid als Photokatalysator den Farbstoff RB in kurzer Zeit vollständig entfärbt. Um nachzuweisen, ob der Farbstoff tatsächlich vollständig abgebaut und nicht nur entfärbt wird, wurde parallel zur UV/Vis-Spektroskopie für eine Probe mit der doppelten RB-Anfangskonzentration ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) und derselben Titandioxidkonzentration ( $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M.-%}$ ) die Veränderung des TOC während des Experiments verfolgt. Dazu wurde Proben zu Beginn, während des Experiments und am Ende des Experiments vermessen. Als Ende wurde der Punkt gewählt, an dem laut UV/Vis-Spektroskopie kein Farbstoff mehr vorhanden ist. Um das Experiment etwas zu

beschleunigen, wurde hier UV-Licht mit Wellenlängen bis zu 250 nm verwendet. Die Ergebnisse des Experiments sind in **Abbildung 93** gezeigt. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff der wässrigen RB-Lösung nimmt im Verlauf des Experiments um ca. 70% ab. Dies belegt, dass der Farbstoff durch Titandioxid als Photokatalysator nicht nur entfärbt, sondern tatsächlich zersetzt wird, wobei der vollständige Abbau zeitlich leicht hinter der Entfärbung zurückbleibt. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Aldehyde und Carbonsäuren, die als Bruchstücke des Farbstoffs noch nicht vollständig zersetzt sind. Aromaten, die durch einen Anstieg der Absorption im UV/Vis-Spektrum bei Wellenlängen um die 225 nm zu erkennen wären, konnten nicht mehr nachgewiesen werden. Dieser Bereich ist typisch für Aromaten.



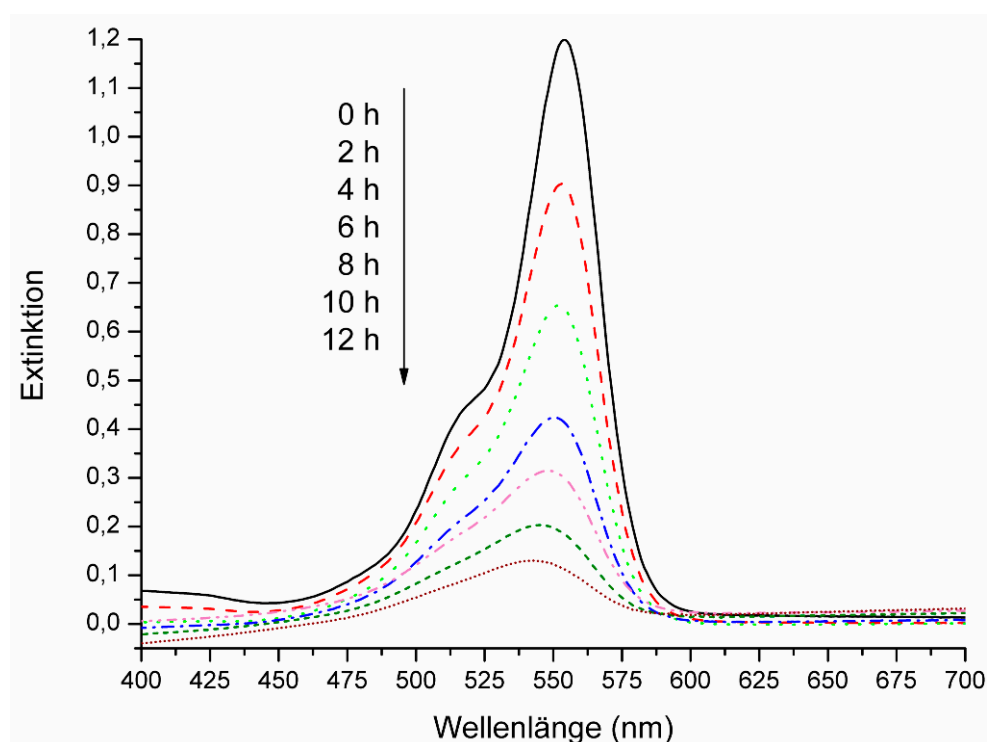
**Abbildung 93:** Abnahme des TOC der bestrahlten RB-Lösung in Anwesenheit von Titandioxid-Sol.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass das nanoskalige Titandioxid-Sol ein effektiver Photokatalysator für den Abbau von Rhodamin B in wässriger Lösung ist. Darüber hinaus sind die Ergebnisse der TOC-Untersuchungen ein sicherer Beleg dafür, dass der Farbstoff tatsächlich vollständig abgebaut und nicht nur entfärbt wurde. Der photokatalytische Abbau von RB folgt einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo 1. Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante  $k$ , die etwas höher liegt als die eines Titandioxid-Films. Dies entspricht der Erwartung und zeigt, dass das reine Sol eine hohe photokatalytische Aktivität aufweist.

In den nächsten Abschnitten werden die Ergebnisse für die synthetisierten Core-Shell-Partikel hinsichtlich ihrer Eignung als Photokatalysatoren vorgestellt.

### 3.3.1.2 Titandioxid-beschichtete Silica-Partikel

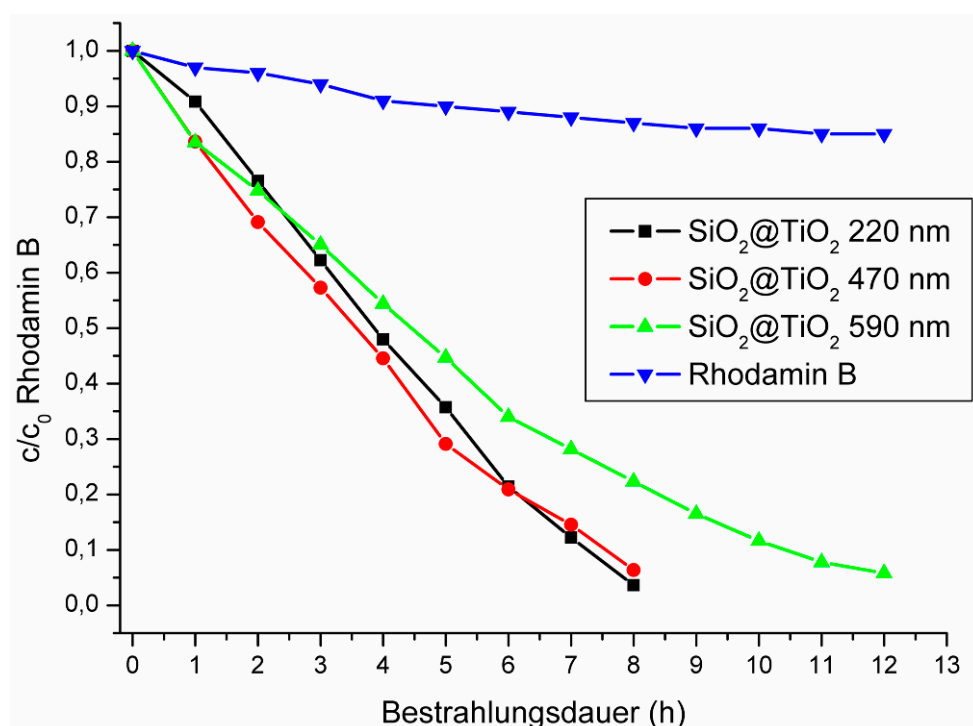
Als photokatalytisch aktive Core-Shell-Partikel wurden 220, 470 und 590 nm große  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ -Partikel eingesetzt und der Abbau von RB wiederum mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Als Beispiel für die Veränderung des UV/Vis-Spektrums ist in **Abbildung 94** das Spektrum für 590 nm große  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ -Partikel gezeigt. Die Anfangskonzentration von RB betrug auch bei diesem Experiment  $10^{-5}$  mol/L. Die  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ -Partikel wurden mit einer Konzentration von  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M.-% eingesetzt.



**Abbildung 94:** Veränderung der Absorption von RB in Anwesenheit von 590 nm großen  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ -Partikeln bei Bestrahlung mit künstlichem Sonnenlicht.

Im Vergleich zu den im letzten Abschnitt vorgestellten Ergebnissen zum photokatalytischen Abbau mit reinem Titandioxid-Sol ist die Abbaugeschwindigkeit für die Core-Shell-Partikel aufgrund der viel größeren Partikelgröße erheblich langsamer. **Abbildung 95** zeigt die Veränderung der normalisierten Konzentration an RB mit der Bestrahlungsdauer für die eingesetzten Core-Shell-Partikel unterschiedlicher Größe. Zusätzlich ist die Veränderung der RB-Konzentration in Abwesenheit eines Katalysators aufgetragen. Aus der Abbildung geht hervor, dass die größten Partikel mit Abstand die niedrigste Aktivität aufweisen. Dies entspricht der Erwartung. Im Falle der 220 und 470 nm großen  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ -Partikel bestätigt

sich dieser Trend nicht, die Teilchen weisen in etwa die gleiche Aktivität auf. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, dass die 220 nm großen  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikel nicht vollständig mit Titandioxid beschichtet sind und deshalb eine geringere Reaktionsfläche besitzen. Ein möglicher Grund für die generelle Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit des RB-Abbaus ist, dass sich die Partikel aufgrund ihrer Größe während des Experimentes absetzen. Da der Einsatz eines Rührers in diesem experimentellen Aufbau nicht möglich war, konnten keine weiteren Untersuchungen durchgeführt werden, um diese Vermutung zu bestätigen. Aus der Auftragung geht hervor, dass RB in Abwesenheit eines Katalysators nur in sehr geringem Maße zersetzt wird.

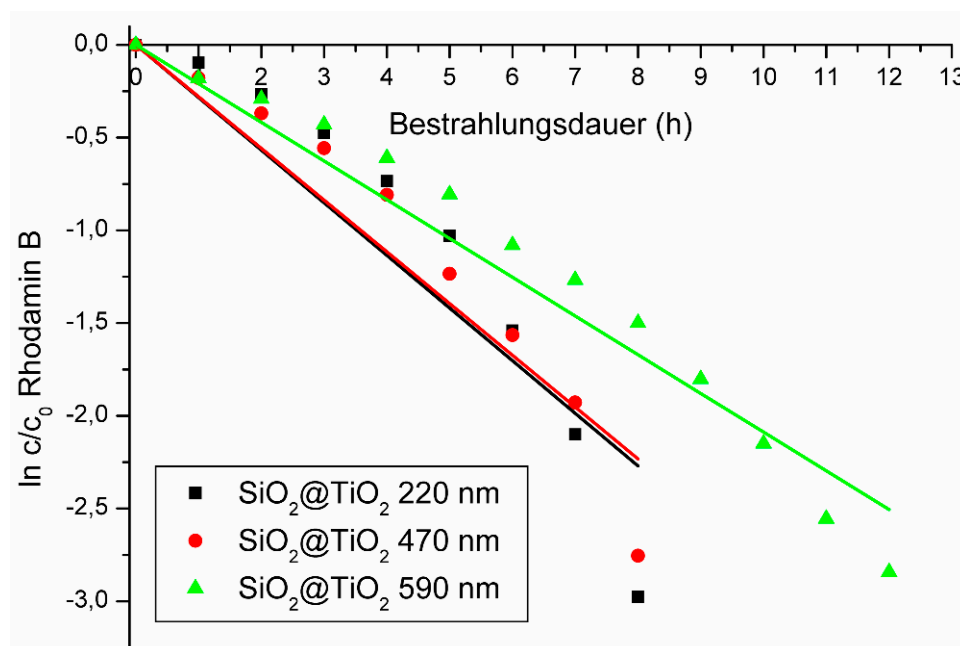


**Abbildung 95:** Konzentrationsabnahme von RB als Funktion der Bestrahlungsdauer in An- und Abwesenheit von  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikeln mit verschiedenen Durchmessern.

Nach einer Bestrahlungsdauer von 12 Stunden sind bei Abwesenheit von  $\text{TiO}_2$  noch ca. 86 % des eingesetzten RB vorhanden. Im Vergleich zu den in **Abbildung 91** vorgestellten Ergebnissen für reines Titandioxid-Sol folgen die Graphen für die Core-Shell-Partikel keinem exponentiellen Abfall, wie es nach dem Geschwindigkeitsgesetz pseudo 1. Ordnung (Abschnitt 2.4.2.4) zu erwarten wäre. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der durch die Sedimentation verzögerten Reaktion der Partikel mit dem Farbstoff. Da die Diffusionswege für die Farbstoffmoleküle zu der aktiven Titandioxid-Oberfläche gerade bei niedrigen Farbstoffkonzentrationen zunehmen, nimmt die Reaktionsrate dadurch sehr stark ab. Besonders gut zu sehen ist dieser Effekt an den 590 nm großen Partikeln. Anfangs nimmt die



Konzentration stärker ab als gegen Ende des Experiments. Trotz dieser Abweichung, welche vermutlich auf Sedimentationseffekte zurückzuführen ist, wurden auch für die Core-Shell-Partikel Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Die zugehörige Auftragung ist in **Abbildung 96** dargestellt. Als Geschwindigkeitskonstanten  $k$  ergaben sich  $0,00473 \text{ min}^{-1}$  für die 220 nm großen,  $0,00465 \text{ min}^{-1}$  für die 470 nm großen und  $0,00348 \text{ min}^{-1}$  für die 590 nm großen  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikel. Die Abbaurate ist in etwa um den Faktor 4 niedriger als für das reine Titandioxid-Sol. Dies liegt hauptsächlich an der wesentlich größeren Partikelgröße der Core-Shell-Partikel und der damit einhergehenden geringeren spezifischen Oberfläche. Dennoch weisen die synthetisierten Core-Shell-Partikel eine beachtliche photokatalytische Aktivität auf.



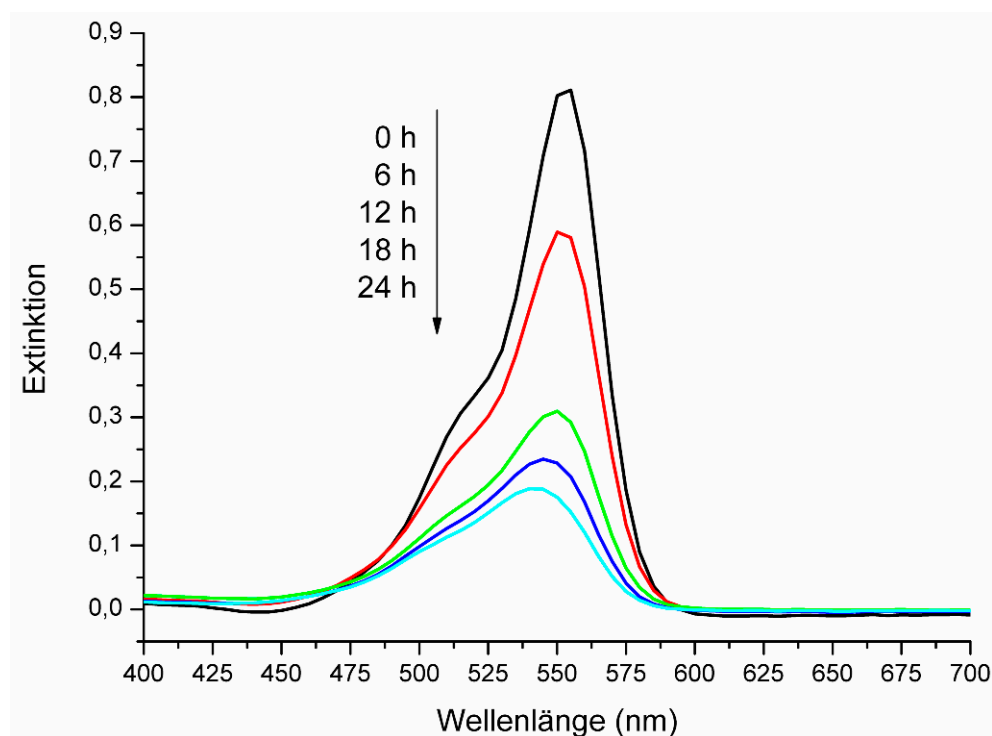
**Abbildung 96:**  $\ln(c/c_0)$  der RB-Konzentration gegen die Zeit in Anwesenheit von  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikeln mit verschiedenen Durchmessern.

Die synthetisierten Core-Shell-Partikel weisen eine beachtliche photokatalytische Aktivität auf, die mit zunehmender Partikelgröße abnimmt und naturgemäß geringer ist als beim reinen Titandioxid-Sol. Über die gewählte Syntheseroute konnten somit photokatalytisch aktive Partikel unterschiedlicher Größe mit sphärischer Morphologie gezielt hergestellt werden.

Im nächsten Abschnitt werden die Ergebnisse für die magnetischen Core-Shell-Partikel hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivität vorgestellt.

3.3.1.3 Titandioxid-beschichtete  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2$ -Partikel

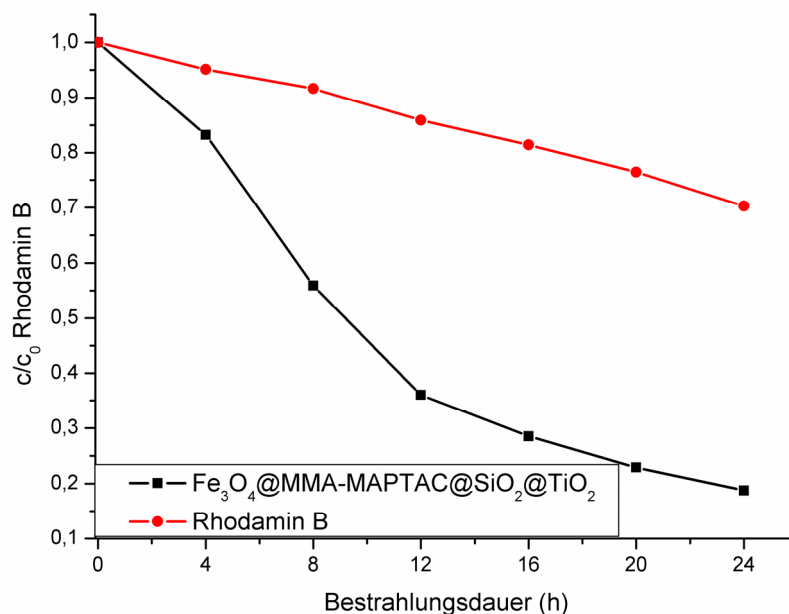
Die magnetischen Core-Shell-Partikel bestehend aus Magnetit als Kern, MMA-MAPTAC-Copolymer und Silica als Zwischenschichten und Titandioxid als Außenhülle wurden ebenfalls als Photokatalysator hinsichtlich der Zersetzung von RB in wässriger Lösung untersucht. Die Anfangskonzentration an Rhodamin B betrug in diesem Experiment  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/L. Der Photokatalysator wurde mit einer Konzentration von  $10^{-3}$  M.-% eingesetzt. Zum Nachweis des photokatalytischen Abbaus von RB wurde wiederum die UV/Vis-Spektroskopie herangezogen. Die Veränderung des Absorptionsverhaltens des Farbstoffs als Funktion der Bestrahlungsdauer ist in **Abbildung 97** dargestellt. Im Vergleich zu den bisher vorgestellten Ergebnissen für reines Titandioxid-Sol und mit Titandioxid-beschichteten Silica-Partikeln weisen die beschichteten Magnetit-Partikel eine deutlich niedrigere photokatalytische Aktivität auf. Erst nach einer Bestrahlungsdauer von 24 Stunden ist ein Großteil des eingesetzten Farbstoffs zersetzt. Hauptursache für diese niedrigere Aktivität ist die geringere spezifische Oberfläche der größeren Magnetit-Partikel. Auch bei den 590 nm großen  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikeln ist die Aktivität im Vergleich zu den kleineren Partikeln deutlich vermindert.



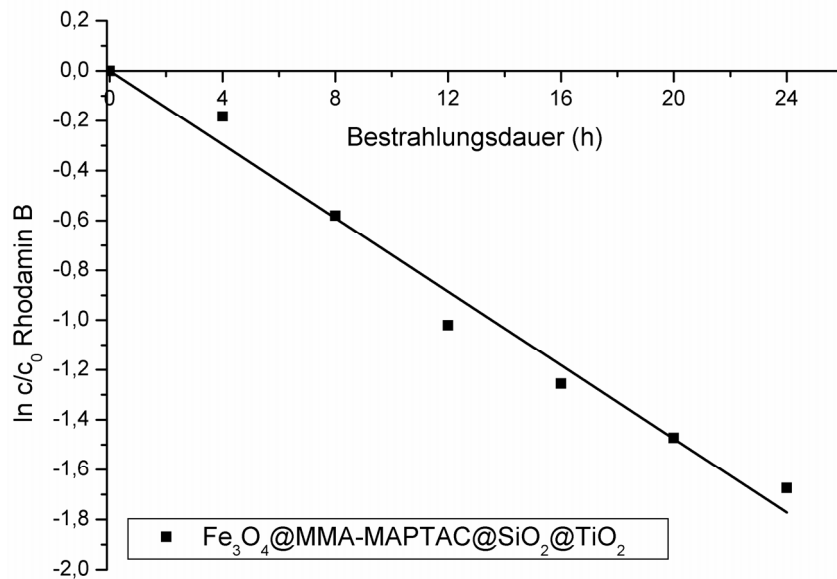
**Abbildung 97:** Veränderung der Absorption von RB in Anwesenheit von 820 nm großen  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  Partikeln bei Bestrahlung mit künstlichem Sonnenlicht.

Auch bei den magnetischen Core-Shell-Partikeln spielt die bereits im vorherigen Abschnitt angesprochene Sedimentation eine wichtige Rolle. Da die Partikel einen um etwa 230 nm

größeren Durchmesser sowie eine deutlich höhere Dichte besitzen als die größten  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikel, setzen sich diese noch schneller ab. Wie auch im Falle der 590 nm großen  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikel sinkt die Reaktivität mit abnehmender Farbstoffkonzentration, da aufgrund der Sedimentationseffekte die Diffusionswege der unreaktierten Farbstoffmoleküle länger werden. **Abbildung 98** zeigt die normalisierte Konzentration gegen die Bestrahlungsdauer für die magnetischen Core-Shell-Partikel und RB-Lösung ohne Katalysatorzusatz. Die Abbildung bestätigt nochmals, dass die magnetischen Core-Shell-Partikel weniger aktiv sind als die anderen vorgestellten Photokatalysatoren. Als Referenz ist die Zersetzung von RB in Abwesenheit eines Katalysators gezeigt. Wie schon in den vorherigen Abschnitten beschrieben ist die Zersetzung nicht besonders rasch und vollständig. Nach 24 Stunden Bestrahlungsdauer sind etwa noch 70% der eingesetzten Farbstoffkonzentration vorhanden. Auch für die magnetischen Core-Shell-Partikel wurde die Geschwindigkeitskonstante des RB Abbaus bestimmt. Die zugehörige Auftragung ist in **Abbildung 99** gezeigt.



**Abbildung 98:** Konzentrationsabnahme von RB als Funktion der Bestrahlungsdauer in An- und Abwesenheit von  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikeln.



**Abbildung 99:**  $\ln(c/c_0)$  der RB-Konzentration gegen die Zeit in Anwesenheit von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MMA-MAPTAC@ $\text{SiO}_2$ @ $\text{TiO}_2$ -Partikeln.

Aus der Steigung wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k = 0,00123 \text{ min}^{-1}$  ermittelt. Damit weisen die magnetischen Core-Shell-Partikel eine um den Faktor 3-4 langsamere Abbaureaktion auf als die mit Titandioxid-beschichteten Silica-Partikel. Die Ursache hierfür liegt wie bereits angesprochen an der größeren Partikelgröße und der damit einhergehenden geringeren spezifischen Oberfläche. Da eine geringere Oberfläche auch eine geringere Reaktionsfläche zur Folge hat, ist dies ein entscheidender Faktor, der zu einer niedrigeren Aktivität führt. Daneben spielen Sedimentationseffekte eine Rolle, die bei den beschichteten Magnetit-Partikeln aufgrund der höheren Größe und Dichte ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $\rho$ :  $5,2 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{SiO}_2$   $\rho$ :  $2,2 \text{ g/cm}^3$ ) stärker ausgeprägt sind als bei den beschichteten Silica-Partikeln.

Auch im Falle der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MMA-MAPTAC@ $\text{SiO}_2$ @ $\text{TiO}_2$  Partikel konnte gezeigt werden, dass diese eine photokatalytische Aktivität hinsichtlich der Zersetzung von RB in wässriger Lösung aufweisen. Die Reaktivität ist geringer als im Falle der Titandioxid-beschichteten Silica-Partikel. Dieses Verhalten kann mit der geringeren spezifischen Oberfläche und der stärkeren Sedimentation erklärt werden. Der Vorteil dieser Core-Shell-Partikel ist jedoch, dass zusätzlich magnetische Eigenschaften durch den Magnetit als Kern in das Partikel eingebracht werden, was für die Teilchen interessante Anwendungsmöglichkeiten eröffnet.

### 3.3.2 Photokatalytische Zersetzung von Rhodamin B auf einer keramischen Modelloberfläche

Als Modelloberfläche für einen Baustoff wurde die Rückseite einer Keramikfliese gewählt. Dieses Material wurde für die Untersuchungen gewählt, da es aufgrund des hellen, fast weißen Farbtons eine gute Verfolgung des katalytischen Abbaus von Farbstoffen erlaubt. Darüber hinaus handelt es sich um eine oxidische, wenig poröse Oberfläche, die einen nahezu neutralen pH-Wert aufweist. Zunächst wurde eine Hälfte der Fliese durch Applikation mit einem Pinsel mit Titandioxid-Sol versehen. Nach Abtrocknen der Fliese wurde der Farbstoff RB ( $10^{-3}$  mol/L) mit dem Pinsel aufgetragen. Zum Vergleich dazu wurde die andere Hälfte der Fliese lediglich mit RB und nicht mit Titandioxid behandelt (**Abbildung 100**).



**Abbildung 100:** Mit  $\text{TiO}_2$ /RB (links) bzw. nur mit RB (rechts) präparierte Fliesenrückseite.

Die präparierte Fliese wurde mit künstlichen Sonnenlicht unter Verwendung des Suntest CPS+ bestrahlt. Die angelegte Lichtintensität entspricht derjenigen aus den Zersetzungsexperimenten von RB in wässriger Lösung ( $550 \text{ W/m}^2$ ). Die Fliese wurde nur in der oberen Hälfte dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Die untere Hälfte wurde mit einer UV-undurchlässigen Aluminiumfolie abgedeckt. Nach einer Bestrahlungsdauer von nur einer Stunde war der Farbstoff bei Anwesenheit von Titandioxid vollständig entfarbt. Das Ergebnis ist in

**Abbildung 101** gezeigt.



**Abbildung 101:** Mit RB und Titandioxid-Sol präparierte Fliese nach einer Bestrahlungsdauer von einer Stunde.

Der Vergleich mit der abgedeckten Seite der Fliese zeigt, dass sich im Bereich ohne Titandioxid der Farbstoff kaum verändert hat. Im mit Titandioxid behandelten Bereich wurde die Fliese hingegen vollständig entfärbt.

Dieses Experiment konnte zeigen, dass das synthetisierte Titandioxid-Sol sich hervorragend zur nachträglichen Behandlung oxidischer Oberflächen eignet, um diese mit einer photokatalytischen Aktivität zu versehen. Die verwendeten keramischen Flächen eignen sich für eine solche Untersuchung hervorragend. Um zu verifizieren, ob das aufgetragene Titandioxid-Sol auch bei mechanischer Beanspruchung und Wasserlagerung auf der Fliesenrückseite haften bleibt, wurden Fliesen wieder zum Teil mit Titandioxid behandelt und anschließend abgebürstet bzw. eine Woche in Wasser gelagert.

Nach dieser Behandlung wurden die Fliesen erneut mit RB bestrichen und das Bestrahlungsexperiment durchgeführt (**Abbildung 102**). Auch in diesem Fall wurde der Farbstoff bereits nach einer Bestrahlungsdauer von einer Stunde vollständig entfärbt. Dieses Experiment hat gezeigt, dass das Titandioxid fest auf der Oberfläche der Fliese haftet und nicht durch mechanische Belastung bzw. Wasser abgelöst wird. Dieses Ergebnis ist besonders praxisrelevant, da jede Baustoffoberfläche im Alltag mit Wasser in Berührung kommt (z.B. Reinigung, Regen) und auch mechanischen Belastungen (z.B. durch Betreten, Reinigung usw.) ausgesetzt ist.





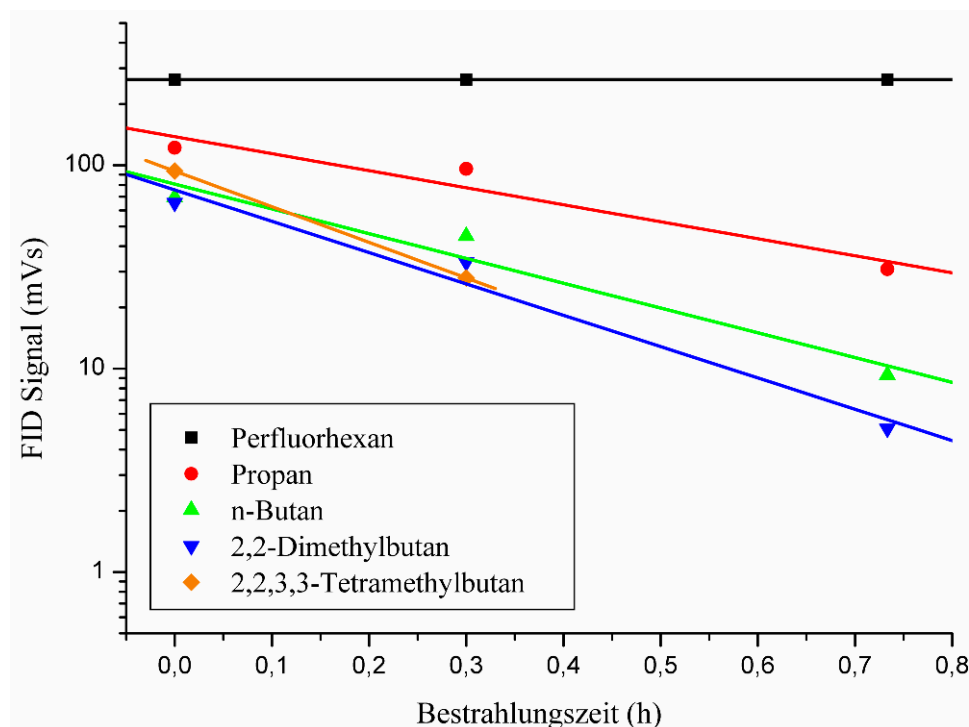
**Abbildung 102:** Mit Titandioxid behandelte Fliese nach einwöchiger Wasserlagerung und anschließender Applikation von RB und einstündiger Bestrahlung.

Die nachträgliche Behandlung von keramischen Fliesen mit Titandioxid ermöglicht es, eine photokatalytische Aktivität auf der Baustoffoberfläche zu erzeugen. Erste Versuche hinsichtlich der Zersetzung von RB durch Bestrahlung mit künstlichem Sonnenlicht auf einer mit Titandioxid behandelten Fliese waren sehr erfolgreich. Neben der vollständigen Zersetzung des aufgetragenen Farbstoffs konnte auch gezeigt werden, dass die Aktivität erhalten bleibt, wenn die Fliese einer längeren Wasserlagerung oder mechanischen Belastungen ausgesetzt wird, was für die Praxis eine große Rolle spielt.

### 3.3.3 Photokatalytische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen in der Klimakammer

Die Untersuchungen von 470 nm großen  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ -Partikeln als Aerosol hinsichtlich der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen unter Bedingungen, welche in der Troposphäre vorherrschen, wurden in der in Abschnitt 2.4.2.5 vorgestellten Klimakammer durchgeführt. Dazu wurden die Partikel in die mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen befüllte Klimakammer mit Hilfe eines Ultraschallverneblers eingebracht. Nachdem sich eine Gleichgewichtskonzentration der Kohlenwasserstoffe eingestellt hat, welche über Gaschromatographie/Flammenionisationsdetektion-Messungen (GC/FID) bestimmt wurde, wurde das Experiment durch Einschalten der Metallampfen mit einem Lichtspektrum ähnlich dem natürlichen Sonnenlicht gestartet. Der Abbau der Kohlenwasserstoffe wurde mittels GC/FID überwacht, indem alle 20 min eine Probe aus der Klimakammer entnommen und deren chemische Zusammensetzung quantitativ bestimmt wurde. Prinzipiell können mit

der Klimakammer sowohl die heterogene als auch die homogene Zersetzung von Kohlenwasserstoffen untersucht werden. Dies wurde in Abschnitt 2.4.2.5 im Detail beschrieben. Im verwendeten experimentellen Aufbau war eine Unterscheidung zwischen beiden Komponenten nicht möglich, da die Auswahl an untersuchten Kohlenwasserstoffen dafür zu gering war. Die Ergebnisse der GC/FID Untersuchungen sind in **Abbildung 103** dargestellt.

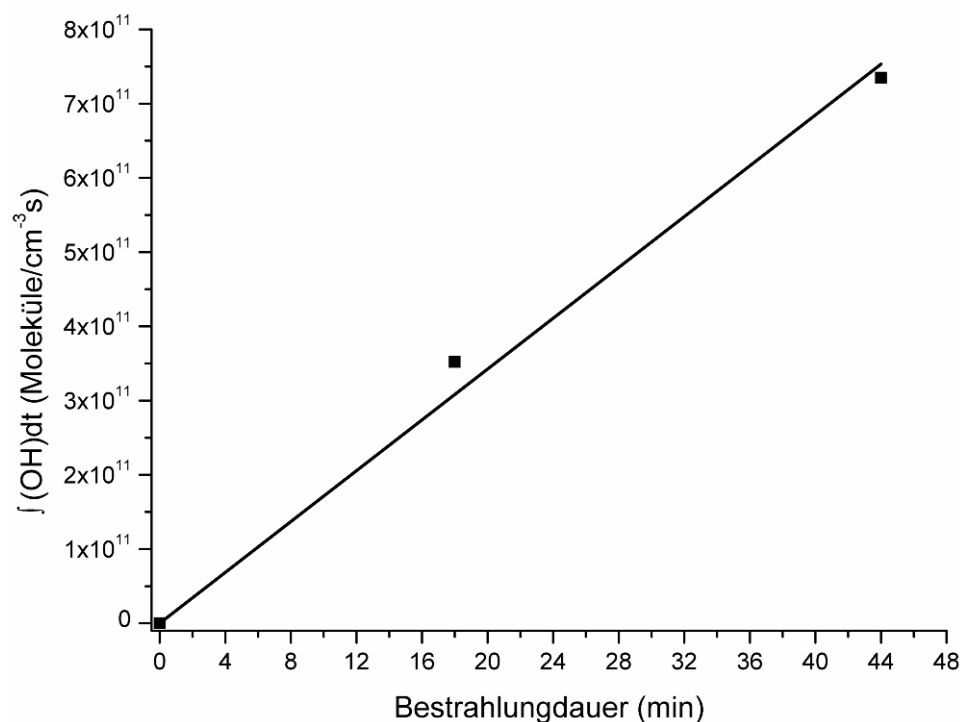


**Abbildung 103:** Zeitprofile des FID-Detektorsignals für ausgewählte Kohlenwasserstoffe.

Als Referenz dient Perfluorhexan. Die übrigen Kohlenwasserstoffkonzentrationen beziehen sich darauf, da es in dem Experiment nicht abgebaut wird. Wie aus der Abbildung hervorgeht, nimmt die Abbaurrate bei unverzweigten *n*-Alkanen mit steigender Kettenlänge zu. Das *n*-Butan wird schneller abgebaut als das Propan. Grund dafür ist, dass länger-kettige *n*-Alkane aufgrund des höheren Siedepunkts länger an der reaktiven Titandioxid-Oberfläche adsorbiert bleiben und dadurch schneller zersetzt werden. Da in diesem Experiment mit einer niedrigen relativen Feuchte von ca. 2 % gearbeitet wurde, ist dieses Ergebnis ein Hinweis darauf, dass die Zersetzung hauptsächlich heterogen, d.h. an der Aerosoloberfläche, erfolgt. Die wesentlich schnellere Zersetzung der verzweigten Alkane kann nicht vollständig erklärt werden. Da die Abbaurrate mit steigendem Verzweigungsgrad des Alkans zunimmt, ist eine mögliche Erklärung, dass die stärker verzweigten Alkane, welche auch weniger leicht flüchtig sind, ebenfalls länger an der Oberfläche adsorbiert bleiben und deshalb schneller abgebaut werden als die unverzweigten Analoga.



Neben dem Abbau der Kohlenwasserstoffe wurde auch indirekt die Konzentration der Hydroxyl-Radikale in der Klimakammer bestimmt. Diese berechnet sich als Summe der Konzentration an Hydroxyl-Radikalen, welche aus den Abbauraten der einzelnen Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bestimmt wird [85, 86]. Die zugehörige Auftragung ist in **Abbildung 104** dargestellt.



**Abbildung 104:** Zeitintegral der Hydroxyl-Radikal-Konzentration in der Klimakammer als Funktion der Zeit.

Die durchschnittliche Konzentration der Hydroxyl-Radikale ergibt sich aus der Steigung der Geraden und beträgt ca.  $3 \cdot 10^8$  Moleküle/cm<sup>3</sup>, wobei der Fehler ca. 20% beträgt. Der ermittelte Wert entspricht etwa der 100-fachen Konzentration an Hydroxyl-Radikalen, welche typischerweise an einem sonnigen Tag gemessen werden [85, 86, 90].

Die Untersuchungen in der Klimakammer zeigen, dass die synthetisierten SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Partikel auch erfolgreich in Form eines Aerosols zur Zersetzung von Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden können. In diesem Experiment konnte auch eine Hydroxyl-Radikalkonzentration ermittelt werden, die weit über dem Durchschnitt derjenigen eines sonnigen Tages in Mitteleuropa liegt. Auch dies deutet auf eine hohe Reaktivität der Core-Shell-Partikel hin. Einzig die Unterscheidung, ob die Kohlenwasserstoffe nun hauptsächlich homogen, d.h. in der Gasphase, oder heterogen, d.h. an der Aerosoloberfläche zersetzt werden, konnte nicht getroffen werden, da dafür eine sehr umfangreiche Messreihe mit einer größeren Anzahl an Kohlenwasserstoffen nötig ist. Aufgrund der Abbauraten der

Kohlenwasserstoffe scheint die Zersetzung jedoch bevorzugt heterogen zu erfolgen, wofür auch die niedrige relative Feuchte in der Klimakammer spricht.

In diesem Abschnitt wurden Untersuchungen vorgestellt, welche die photokatalytische Aktivität der synthetisierten Core-Shell-Partikel und des reinen Titandioxid-Sols betreffen. Zunächst wurde dazu die Reaktivität der einzelnen Partikel hinsichtlich der Zersetzung von RB in wässriger Lösung unter Bestrahlung mit künstlichem Sonnenlicht mittels UV/Vis-Messungen untersucht. Hierbei ergab sich, dass das reine Titandioxid-Sol mit Abstand die höchste Reaktivität aufweist und damit die höchste Geschwindigkeitskonstante besitzt. Die Core-Shell-Partikel  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MMA-MAPTAC}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  zeigten keine derartig hohe Aktivität, was auf eine geringere spezifische Oberfläche zurückzuführen ist. Da mit steigender Partikelgröße die Oberfläche bezogen auf die eingesetzte Partikelmasse abnimmt, sinkt damit auch die Aktivität der Partikel. Hinzu kommt ein Sedimentationseffekt, der den Diffusionsweg zwischen unreaktiertem Farbstoff und reaktiver Oberfläche gerade bei abnehmender Farbstoffkonzentration stark erhöht und damit die Aktivität deutlich absenkt. Auch wenn die photokatalytische Aktivität der Core-Shell-Partikel niedriger ausfällt als die des Titandioxid-Sols, bietet die getrennte Herstellung des Kerns mit anschließender Beschichtung viele Möglichkeiten zur Synthese multifunktionaler Core-Shell-Partikel.

Des Weiteren wurde die Änderung des TOC-Gehalts während des Experiments untersucht. Diese Versuche dienen zur Überprüfung des Reaktionsmechanismus. Es stellte sich heraus, dass der TOC-Gehalt während des Experimentes stark zurückgeht, was wiederum beweist, dass der Farbstoff tatsächlich abgebaut wird.

Daneben konnte gezeigt werden, dass das Titandioxid-Sol auch auf keramischen Oberflächen wirksam ist. Dazu wurden die Rückseiten von Fliesen mit Titandioxid-Sol behandelt und anschließend der Farbstoff RB aufgetragen. Nach Bestrahlung der Fliesen mit künstlichem Sonnenlicht zeigte sich, dass auch hier der Farbstoff erfolgreich abgebaut werden konnte.

Experimente in der Klimakammer, in der Titandioxid-beschichtete Partikel als Aerosol eingesetzt wurden, um unter atmosphärischen Bedingungen die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen zu katalysieren, zeigten ebenfalls, dass die Core-Shell-Partikel eine erhebliche photokatalytische Aktivität aufweisen.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit vorgestellten, photokatalytisch aktiven Core-Shell-Nanomaterialien – Titandioxid-Sol,  $\text{SiO}_2@TiO_2$ - und  $\text{Fe}_3\text{O}_4@MMA-MAPTAC@SiO_2@TiO_2$  Partikel – wurden über gängige Syntheserouten, wie Sol-Gel-Prozesse, Heterokoagulation und Polymeradsorption hergestellt. Im Falle der  $\text{SiO}_2@TiO_2$  Partikel konnte eine Methode entwickelt werden, mit deren Hilfe die Beschichtung mit Titandioxid in Echtzeit über Zeta-Potential-Messungen verfolgt werden kann. Der Vorteil dieser Core-Shell-Strukturen liegt darin, dass es auf diesem Weg möglich ist, gezielt multifunktionale Partikel zu synthetisieren. Ganz allgemein ist es dabei möglich, die Funktionalität durch den Einsatz verschiedener Kern- und Hülle-Partikel zu variieren und damit verschiedene Reaktivitäten in die resultierende Core-Shell-Struktur einzubringen. Größere Partikel weisen aufgrund ihrer geringeren spezifischen Oberfläche bei katalytischen Anwendungen zwar eine geringere Aktivität auf, sie haben jedoch den Vorteil, dass sie sich durch Sedimentation, Zentrifugieren oder Filtrieren von der flüssigen Phase abtrennen lassen, was bei kolloidalen Partikeln nicht möglich ist. Die Reaktivität lässt sich auch über die Zusammensetzung der Core-Shell-Partikel steuern. So ist beispielsweise eine vollständige oder nur teilweise Belegung möglich oder die Oberfläche kann mit Partikeln verschiedener Funktionalität gleichzeitig beschichtet werden. Im Falle der Core-Shell-Partikel mit Silica als Kern ist es die Kontrolle der Morphologie und Teilchengröße in einem weiten Größenbereich, bei Partikeln mit Magnetit als Kern sind dies magnetische Eigenschaften. Core-Shell-Partikel sind über die eingangs genannten Prozesse in sehr großer Vielfalt herstellbar und können somit ihrem Einsatzgebiet angepasst werden. Core-Shell-Partikel stellen somit ein ideales Forschungsgebiet dar, um Zusammenhänge zwischen den genannten Faktoren und der photokatalytischen Aktivität zu untersuchen.

Die zur Herstellung der Core-Shell-Partikel notwendigen Ausgangsmaterialien wurden auf verschiedenen Wegen synthetisiert. Das verwendete Silica wurde nach dem so genannten *Stöber-Prozess* synthetisiert, bei dem durch Hydrolyse von TEOS monodisperse, sphärische Silica-Partikel entstehen. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass Silica-Partikel in einem weiten Partikelgrößenbereich durch Variation der Reaktionsparameter hergestellt werden können. Das als Hülle verwendete Titandioxid-Sol wurde über einen dem *Stöber-Prozess*

analogen Sol-Gel-Prozess hergestellt. Hierbei handelt es sich ebenfalls um eine Hydrolyse mit anschließender Polykondensation. Die Kern-Partikel für die magnetischen Core-Shell-Partikel, das Magnetit, konnte über eine von *Matijevic* beschriebene Synthese hergestellt werden. Für die Synthese von Magnetit wurde bewusst kein Sol-Gel-Prozess, der die Hydrolyse relativ teurer Metallalkoxide beinhaltet, gewählt. Da die Herstellungskosten immer ein erheblicher Faktor für eine großtechnische Verwendung sind, wurde im Falle der magnetischen Core-Shell-Partikel versucht, diese aus möglichst preisgünstigen Edukten herzustellen. Dabei handelt es sich um eine Fällungsreaktion unter Verwendung von Eisen(II)sulfat. Das MMA-MAPTAC-Copolymer, welches als Zwischenschicht bei der Herstellung der magnetischen Core-Shell-Partikel zum Einsatz kam, wurde über eine freie radikalische Polymerisation von MMA und MAPTAC hergestellt. Die Zwischenschicht dient der Umladung, da aufgrund der ähnlichen Oberflächenladung von Magnetit und Titandioxid keine direkte Beschichtung über eine Heterokoagulation möglich ist.

Alle hergestellten Core-Shell-Partikel bestehen in der äußeren Hülle aus Titandioxid, dessen photokatalytische Aktivität untersucht werden sollte. Dazu wurde der Abbau von Rhodamin B in wässriger Lösung in Anwesenheit von Photokatalysatoren unter Bestrahlung mit künstlichem Sonnenlicht untersucht. Der Abbau des Farbstoffs wurde dazu mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt, wobei neben den Core-Shell-Partikeln auch die Aktivität des reinen Titandioxid-Sols untersucht wurde. Dabei stellte sich heraus, dass alle untersuchten Titandioxid-haltigen Partikel eine photokatalytische Aktivität bezüglich der Zersetzung von RB in wässriger Lösung besitzen. Das Titandioxid-Sol weist die höchste Aktivität auf, da es mit ca. 10 nm Partikelgröße sehr fein ist und in Folge dessen eine sehr große spezifische Oberfläche als Reaktionsfläche für den photokatalytischen Abbau der Farbstoffmoleküle besitzt.

Bei den Core-Shell-Partikeln zeigte sich, dass ihre Reaktivität wesentlich niedriger ausfällt als beim Titandioxid-Sol. Dies lässt sich in erster Linie mit den deutlich größeren Partikeln und der damit verbundenen geringeren spezifischen Oberfläche erklären. Hinzu kommt bei den mehrere 100 nm großen Partikeln eine deutliche Sedimentation während des Experiments, die sich aber aufgrund des Messaufbaus nicht vermeiden lässt. Die großen Partikel sedimentieren somit im Laufe des Experimentes teilweise, was gerade bei niedrigeren Farbstoffkonzentrationen – wenn der Farbstoff durch den Katalysator bereits teilweise abgebaut ist – zu längeren Diffusionswegen führt. Die unreaktierten Farbstoffmoleküle müssen einen weiteren Weg zu den reaktiven Titandioxidzentren zurücklegen, wodurch die Abbauraten

deutlich absinkt. Trotz dieser Einschränkung zeigten alle eingesetzten Core-Shell-Partikel eine signifikante photokatalytische Aktivität.

Um sicherzustellen, dass der Farbstoff nicht nur ausbleicht, sondern vollständig abgebaut wird, wurde die Veränderung des Gehalts an organischem Kohlenstoff (TOC) während des Experiments verfolgt. Eine vollständige Mineralisation ist mittels UV/Vis-Spektroskopie nicht nachweisbar, da auch beim Ausbleichen die Absorption von RB im UV/Vis-Spektrum abnimmt. Für das TOC-Experiment wurde das reine Titandioxid-Sol verwendet. Es zeigte sich, dass der TOC-Gehalt während des Experiments stark abnimmt, was die Zersetzung des Farbstoffes belegt. Eine vollständige Zersetzung wurde jedoch nicht zeitgleich mit der im UV/Vis-Spektrum beobachteten vollständigen Entfärbung von Rhodamin B erreicht. Da aber keine neuen Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum erscheinen, handelt es sich hierbei um Aldehyde oder Carbonsäuren, welche noch nicht zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt wurden.

Zusätzlich wurde die Reaktivität des Titandioxid-Sols auf Baustoffoberflächen untersucht. Dazu wurde eine Fliesenrückseite mit Titandioxid-Sol behandelt und anschließend mit wässriger Rhodamin B-Lösung bestrichen. Nach einer relativ kurzen Bestrahlungsdauer von einer Stunde mit künstlichem Sonnenlicht war der aufgetragene Farbstoff vollständig zersetzt. Dies zeigt, dass das Sol nicht nur in wässriger Lösung aktiv ist, sondern auch bei nachträglicher Auftragung auf einen Baustoff eine photokatalytische Aktivität zeigt, die dem System die zusätzliche Funktionalität der Selbstreinigung und Luftverbesserung verleihen kann.

Als abschließende Untersuchung der photokatalytischen Aktivität der synthetisierten  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -Partikel wurden diese als Aerosol eingesetzt, um die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen unter atmosphärischen Bedingungen in einer Klimakammer zu untersuchen. Auch in diesem Falle konnte eine deutliche Aktivität festgestellt werden.

## 4.2 Ausblick

Mögliche Einsatzgebiete der synthetisierten Core-Shell-Partikel sind die Aufbereitung von industriellen Prozesswässern, sowie Ab- und Trinkwasser. Die mit Titandioxid-beschichteten Silica-Partikel könnten dazu einfach dem zu behandelnden Wasser zugesetzt und dem Sonnenlicht ausgesetzt oder mit UV-Licht bestrahlt werden, wobei die Prozesslösung während des Vorgangs gepumpt oder gerührt werden sollte. Nach Beendigung des Vorgangs

trennt man den Katalysator durch Sedimentation von der Prozesslösung ab, indem der Pump- oder Rührvorgang gestoppt oder das Wasser in einem kontinuierlichen Prozess zentrifugiert wird. Für das gleiche Einsatzgebiet sind die magnetischen Core-Shell-Partikel besonders geeignet. Hierbei ist die Abtrennung von der Prozesslösung am Ende des Reinigungsvorgangs sehr bequem, da einfach ein Magnetfeld angelegt werden muss, um die Partikel abzutrennen. Bevor allerdings die TiO<sub>2</sub>-haltigen Partikel für diese Zwecke eingesetzt werden können, sind weitere Untersuchungen hinsichtlich der Rückgewinnung und Langzeitstabilität sowie der photokatalytischen Aktivität notwendig. Dabei muss untersucht werden, ob die Core-Shell-Partikel auch reale Verschmutzungen zufrieden stellend abbauen können, ohne ihre Aktivität einzubüßen. Auch muss untersucht werden, ob die Partikel nach mehrmaliger Verwendung immer noch aktiv sind, oder ihre Aktivität teilweise oder vollständig aufgrund von Verschmutzungen an der Oberfläche oder Ablösen der Hülle vom Kern-Partikel einbüßen. Für derartige Untersuchungen existieren bereits erste Versuchsanlagen, welche auf Titandioxid als Photokatalysator basieren [101, 106, 117].

Da die Partikel auch als Aerosole unter atmosphärischen Bedingungen aktiv sind, wurde auch über Titandioxid-Alkoxide als Zusatz zu Kerosin und anderen Flugzeug-Treibstoffen nachgedacht. Hierbei würden die Partikel als Aerosol in die Atmosphäre eingebracht. Sie könnten an Ort und Stelle die durch den Flugverkehr produzierten Schadstoffe zersetzen. Simulationen zeigen, dass die Pigmente sich positiv auf den Abbau von Luftschadstoffen auswirken. Dennoch gibt es außer dem Bestreben eines Ingenieurbüros, sich diese Idee patentieren zu lassen noch keine Feldversuche zum Einsatz von Metallalkoxiden als Additive für Treibstoffe. Des Weiteren muss noch untersucht werden, welchen Einfluss das Einbringen großer Mengen an photokatalytisch aktiven Stoffen in die Atmosphäre auf die Umwelt hat, bevor diese Idee realisiert werden kann [118, 119].

Die Aktivität des Titandioxid-Sols auf Baustoffoberflächen zeigt ein weiteres zukunftsträchtiges Anwendungsgebiet für titandioxidhaltige Materialien auf. Da ein nachträgliches Auftragen auf den Baustoff eine photokatalytische Aktivität seiner Oberfläche induziert, kann dies sowohl bei Neubauten als auch zur Pflege des Altbaubestandes verwendet werden. Aufgrund der ausgeprägten Superhydrophilie nach UV-Bestrahlung und den damit verbundenen selbstreinigenden Eigenschaften könnte auf diesem Wege eine Fassadenbeschichtung aufgebracht werden, die zum Erhalt der Ästhetik des Bauwerks beiträgt. Ein weiterer positiver Faktor, welcher für das nachträgliche Auftragen eines Photokatalysators auf ein Bauwerk spricht, ist die Zersetzung von Luftschadstoffen. Gerade in

städtischen Häuserschluchten könnte eine solche Beschichtung zum Abbau urbaner Luftverschmutzungen beitragen, die in diesen Gebieten eine besonders hohe Konzentration erreichen.

Neben dem nachträglichen Aufbringen eines Photokatalysators ist die Entwicklung von photokatalytisch aktiven Titandioxid-haltigen Baustoffen ein Feld, welches in Zukunft an Bedeutung gewinnen wird. Einige europäische Baustoffhersteller befassen sich bereits intensiv mit dieser Problematik. Photokatalytisch aktive Mörtel, Fassadenfarben, Dachziegel, Gläser oder auch Fliesen sind entweder in Entwicklung oder bereits am Markt erhältlich.

Neben den vorgestellten Faktoren, die hauptsächlich Außenfassaden oder Sichtbetonoberflächen betreffen, ist das Innenraumklima ein wichtiger Aspekt, der maßgeblich zum Wohlbefinden der Bewohner beiträgt. Auch hier kann Titandioxid eingesetzt werden, um Luftschadstoffe zu zersetzen und damit das sog. *Sick-building-Syndrom* zu verringern und unschöne Ablagerungen (z.B. Fett, Nikotin, etc.) von Innenwänden zu entfernen. Dazu muss das Titandioxid allerdings sensibilisiert (dotiert) werden, damit es seine photokatalytische Aktivität auch im langwelligeren sichtbaren Spektralbereich entfaltet, da UV-Licht durch normales Fensterglas weitgehend absorbiert wird. Auch hierzu gibt es bereits ein Produkt am Markt. An weiteren Problemlösungen wird intensiv geforscht.

Insgesamt bietet die Titandioxid-Photokatalyse ein sehr breites Betätigungsfeld sowohl für die Grundlagenforschung als auch für konkrete Anwendungen. Es besteht jedoch noch erheblicher Entwicklungsbedarf auf diesem Gebiet, um für bestimmte Problematiken maßgeschneiderte Lösungen anbieten zu können sowie die Langzeitwirkung solcher Beschichtungen zu prüfen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Synthese von monodispersen Silica-Partikeln

Die Reaktionsbedingungen für verschieden Partikelgrößen sind in **Tabelle 2** dargestellt. Die Ansatzgröße kann hierbei an die gewünschte Menge an Silica angepasst werden. Die verwendeten Edukte TEOS,  $\text{NH}_3(\text{aq})$  und EtOH wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Zur Synthese von Silica, welche bei den in **Tabelle 2** angegebenen Temperaturen erfolgt, wird die jeweilige Menge an EtOH vorgelegt. Danach wird unter Rühren der Katalysator  $\text{NH}_3(\text{aq})$  in der notwendigen Menge zugegeben. Zuletzt wird ebenfalls unter Rühren die gewünschte Menge an TEOS der Lösung hinzugefügt. Bereits nach wenigen Minuten lassen sich eine Eintrübung und kurz darauf eine Weißfärbung der Reaktionslösung beobachten. Dies ist auf die Entstehung der Silica-Partikel zurückzuführen. Die Reaktion ist jeweils nach den in **Tabelle 2** angegebenen Zeiträumen beendet. Die Umsetzung von TEOS (M: 208,33 g/mol,  $\rho$ : 0,94 g/cm<sup>3</sup>) zu Silica (M: 60,1 g/mol) erfolgt quantitativ. Die angegebene Partikelgröße entspricht den Messwerten der dynamischen Lichtstreuung.

**Tabelle 2:** Synthesevorschriften für Silica-Partikel in verschiedenen Partikelgrößen.

Ansatz	Partikelgröße	Vorschrift
A1	50 nm	25 mL EtOH, 1,35 mL $\text{NH}_3$ , 1,11 mL TEOS <i>Reaktionstemperatur:</i> 20°C <i>Reaktionsdauer:</i> 3 Stunden
A2	70 nm	nach 3 Stunden 1 mL $\text{NH}_3$ zu <b>A1</b> zugeben <i>Reaktionsdauer:</i> 2 Stunden
A3	90 nm	25 mL EtOH, 1,35 mL $\text{NH}_3$ , 1,11 mL TEOS bei 0°C für 4 Stunden rühren für drei Tage im Kühlschrank lagern
A4	120 nm	25 mL EtOH, 2,03 mL $\text{NH}_3$ , 1,11 mL TEOS <i>Reaktionstemperatur:</i> 20°C <i>Reaktionsdauer:</i> 3 Stunden
A5	150 nm	nach 3 Stunden 1 mL $\text{H}_2\text{O}$ zu <b>A4</b> zugeben <i>Reaktionsdauer:</i> 1 Stunde
A6	210 nm	25 mL EtOH, 1,35 mL $\text{NH}_3$ , 1,11 mL TEOS EtOH und $\text{NH}_3$ für 20 Minuten bei -10°C rühren, dann TEOS zugeben, über Nacht im Kühlfach lagern, dann für 3 Stunden bei 20°C rühren
A7	250 nm	25 mL EtOH, 2,70 mL $\text{NH}_3$ , 1,11 mL TEOS <i>Reaktionstemperatur:</i> 20°C <i>Reaktionsdauer:</i> 3 Stunden
A8	310 nm	nach 3 Stunden 1 mL $\text{H}_2\text{O}$ zu <b>A7</b> zugeben <i>Reaktionsdauer:</i> 1 Stunde
A9	460 nm	25 mL EtOH, 4,05 mL $\text{NH}_3$ , 1,11 mL TEOS <i>Reaktionstemperatur:</i> 20°C <i>Reaktionsdauer:</i> 2 Stunden Zugabe 1 mL $\text{H}_2\text{O}$ <i>Reaktionsdauer:</i> 2 Stunden



<b>A10</b>	<b>600 nm</b>	25 mL EtOH, 4,05 mL NH <sub>3</sub> , 3,33 mL TEOS <i>Reaktionstemperatur: 20°C</i> <i>Reaktionsdauer: 3 Stunden</i>
<b>A11</b>	<b>1000nm</b>	nach 3 Stunden 1 mL H <sub>2</sub> O zu <b>A10</b> zugeben <i>Reaktionsdauer: 1 Tag</i> Zugabe 0,4 mL NH <sub>3</sub> und 0,4 mL TEOS <i>Reaktionsdauer: 1 Tag</i>

## 5.2 Synthese von Titandioxid-Sol

150 mL einer 10 M.-% Lösung aus Ti(OPr)<sub>4</sub> (15 g, 52,77 mmol) in EtOH werden unter Rühren bei Raumtemperatur (RT) mit 1,5 mL HCl<sub>(aq)</sub> versetzt. Danach wird die Lösung für 5 min bei RT gerührt und anschließend 150 mL entionisiertes Wasser zugegeben. Nach wenigen Minuten tritt eine Gelierung der Reaktionslösung ein. Das intermediäre Gel wird nach ca. 15 h bei RT durch die zugegebene Säure peptisiert. Das Lösungsmittel wird nun unter vermindertem Druck vollständig entfernt und man erhält einen leicht gelblichen Rückstand. Die Umsetzung von TPOT zu Titandioxid erfolgt quantitativ. Dieser wird mit 130 mL entionisiertem Wasser aufgenommen. Es resultiert ein bläuliches Titandioxid-Sol mit 2,9 M.-% Titandioxid (3,77 g, 47,18 mmol) in Wasser.

## 5.3 Synthese der Magnetit-Partikel

40 mL einer 0,5 mol/L KOH Lösung und 40 mL einer 2 mol/L KNO<sub>3</sub> Lösung werden zu 280 mL entionisiertem Wasser gegeben. Die Lösung wird anschließend unter Rühren bei RT für 2 h mit Stickstoff durchströmt, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen. Danach werden 40 mL einer 0,35 mol/L FeSO<sub>4</sub> Lösung (≡ 0,64 mol/L FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, m: 7,12 g, n: 46,87 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung für weitere 5 min bei RT unter Stickstoff-Zugabe gerührt. Danach wird die Lösung für 4 h bei 90°C gealtert, wobei weiterhin ein Stickstoffstrom den Zutritt von Sauerstoff verhindert. Nach dem Abkühlen der Lösung werden die Magnetit-Partikel abzentrifugiert (10.000g, 8.500 UpM, 5 min) und der Überstand verworfen. Die Partikel werden in entionisiertem Wasser redispersiert und bei 120°C getrocknet. Man erhält ca. 600 mg (2,6 mmol) Magnetit. Die Ausbeute beträgt ca. 31 %.

## 5.4 Synthese von MMA-MAPTAC-Copolymer

Zu 13,4 g (30,38 mmol) einer 50 M.-% MAPTAC-Lösung in Wasser werden 3,2 g (31,96 mmol) MMA zugegeben und unter kontinuierlicher Stickstoff-Zufuhr auf 75°C erhitzt. Im Anschluss werden 54 mg (0,27 mmol) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in 3 g wasserfreiem EtOH als Radikalstarter zur Monomerlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 24 h unter

N<sub>2</sub>-Zufuhr unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die erhaltene Polymerlösung (MMA/MAPTAC 1:1) dialysiert (3 Tage, Abtrenngrenze: 6-8.000 Da, Material: regenerierte Cellulose, Spectrumlabs), um nicht umgesetztes Restmonomer zu entfernen. Es wird eine Polymerlösung erhalten, die 12,85 M.-% MMA-MAPTAC-Copolymer in Wasser enthält.

### 5.5 Synthese von SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-Partikeln

Die Synthese der SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-Partikel erfolgt über eine Heterokoagulation durch Titration von Titandioxid (5,8 M.-%) zu 300 mL einer 3,6 M.-% Silica-Dispersion mit der gewünschten Partikelgröße. Als pH-Werte zu Beginn der Titration wurden 7,5 für Silica und 2,0 für Titandioxid verwendet. Der Endpunkt wird mittels Zeta-Potential-Messung bestimmt. Diese Methode ist im Detail in Abschnitt 3.2.1 beschrieben.

### 5.6 Synthese von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MMA-MAPTAC@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-Partikeln

Die Beschichtung der Magnetit-Partikel zunächst mit MMA-MAPTAC erfolgte über eine Polymeradsorption. Dazu wurden 200 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in 150 mL entionisiertem Wasser mit 10 mL 1,285 M.-% MMA-MAPTAC in Wasser versetzt und für 12 h bei RT gerührt. Die Lösung wird anschließend zentrifugiert (10.000g, 8.500 UpM, 5 min) der Überstand verworfen und die Partikel bei RT getrocknet.

Die getrockneten Partikel werden in 150 mL EtOH redispergiert. Anschließend werden 0,8 mL NH<sub>3(aq)</sub> unter Rühren zugegeben. Im nächsten Schritt werden insgesamt 1,05 mL 10 M.-% TEOS über einen Zeitraum von 6 h unter Rühren zugegeben. Die Reaktionslösung wird für weitere 12 h bei RT nach der letzten Zugabe gerührt und anschließend zentrifugiert (10.000g, 5 min). Der Überstand wird wiederum verworfen und die Partikel getrocknet.

Die getrockneten Partikel werden in 150 mL EtOH redispergiert. Der pH-Wert der Lösung wird auf 5 eingestellt und 1 mL 10 M.-% Ti(OPr)<sub>4</sub> in EtOH unter Rühren zugegeben. Die Lösung wird für weitere 12 h bei RT gerührt und im Anschluß zentrifugiert (10.000g, 8.500 UpM, 5 min). Der Überstand wird verworfen und die Partikel bei RT getrocknet.

Die einzelnen Beschichtungsschritte werden dabei mittels Bestimmung der Ladungsmenge mit dem Partikelladungsdetektor überwacht.

### 5.7 Zersetzung von Rhodamin B in wässriger Lösung

75 mL einer 2·10<sup>-5</sup> bzw. 10<sup>-5</sup> mol/L RB Lösung werden zu 75 mL einer Lösung aus 3·10<sup>-3</sup> M.-% SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> bzw. 10<sup>-3</sup> M.-% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MMA-MAPTAC@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> in Wasser

gegeben. Als Referenz wird eine Lösung, welche nur die angegebene Menge an RB enthält, verwendet. Die Lösungen werden mit  $550 \text{ W/m}^2$  im Suntest CPS+ mit künstlichem Sonnenlicht bestrahlt und der Abbau des Farbstoffs mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt.

## 6 Anhang

### 6.1 Geräte

akustische Dämpfungsspektroskopie	DT 1200, Dispersion Technology
Bewitterung	Suntest CPS+, Atlas MTS
Dynamische Lichtstreuung	LB-550, Horiba
NMR	Delta-400, Jeol
Partikelladungsdetektor	PCD 03 pH, BTG Müttek
Rasterelektronenmikroskopie	XL 30 ESEM FEG, Philips
Röntgendiffraktometrie	D8 Advance, Bruker AXS
Röntgenfluoreszenzanalyse	SRS 303, Siemens
TOC	highTOC II, Elementar Analysensysteme
Transmissionselektronenmikroskopie	JEM 100CX, Jeol
UV/Vis-Spektroskopie	Cary 50 Scan, Varian
Zeta-Potential	DT 1200, Dispersion Technology

### 6.2 Reagenzien

Ammoniak 25% (aq)	Merck KG
Eisensulfat-Heptahydrat p.a.	Merck KG
Ethanol 99,5%	Merck KG
Kaliumhydroxid p.a.	Merck KG
Kaliumnitrat p.a.	Merck KG
MAPTAC 50% (aq)	Degussa Röhm
Methylmethacrylat 99,9%	Degussa Röhm
Natriumhydroxid p.a.	Merck KG
Natriumperoxodisulfat 99%	Merck KG
Salzsäure 32%	Merck KG
Tetraethylorthosilicat 99%	Wacker Silicones
Tetrapropylorthotitanat 99%	Merck KG

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Caruso, F.: *Nanoengineering of particle surfaces*. Adv. Mater. 13 (2001) 1, 11-22.
- [2] Caruso, F.: *Colloids and Colloid Assemblies*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [3] Lagaly, G., Schulz, O., Zimehl, R.: *Dispersionen und Emulsionen*. Steinkopff, Darmstadt, 1997.
- [4] Brinker, C. J., Scherer, G. W.: *Sol-Gel Science*. Academic Press, San Diego, 1990.
- [5] Chen, G.-C., Kuo, C.-Y., Lu, S.-Y.: *A general process for preparation of core-shell particles of complete and smooth shells*. J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 2, 277-283.
- [6] Stoeber, W., Fink, A., Bohn, E.: *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. J. Colloid Interface Sci. 26 (1968) 1, 62-69.
- [7] Mills, A., Le Hunte, S.: *An overview of semiconductor photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol., A 108 (1997) 1, 1-35.
- [8] Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T.: *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis - Fundamentals and Applications*. BKC Inc, 1999.
- [9] Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A.: *Titanium dioxide photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol., C 1 (2000) 1, 1-21.
- [10] Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A.: *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 1-2, 33-177.
- [11] Fujishima, A., Honda, K.: *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature 238 (1972), 37-38.
- [12] Frank, S. N., Bard, A. J.: *Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder*. J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 1, 303-304.
- [13] Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., Wake, H.: *Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders*. FEMS Microbiol. Lett. 29 (1985), 211-215.
- [14] Hufschmidt, D., Liu, L., Selzer, V., Bahnemann, D.: *Photocatalytic water treatment: fundamental knowledge required for its practical application*. Water Sci. Technol. 49 (2004) 4, Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment III, 135-140.
- [15] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W.: *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chem. Rev. 95 (1995) 1, 69-96.

- [16] Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M., Watanabe, T.: *Light-induced amphiphilic surfaces*. *Nature* **388** (1997) 6641, 431-432.
- [17] Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J.: *Use of photocatalytically active metal oxides for developing pollutant-decomposing and/or self-cleaning building materials*, in: GDCh FG-Bauchemie (Hrsg.), *GDCh-Monographie 24*. GDCh, **2002**, 177-183.
- [18] Lackhoff, M., Prieto, X., Nestle, N., Dehn, F., Niessner, R.: *Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement - influence of semiconductor type and cement ageing*. *Appl. Catal., B* **43** (2003) 3, 205-216.
- [19] Pepe, C., Amadelli, R., Pimpinelli, N., Cassar, L., *Doped-TiO<sub>2</sub>/cement matrices photoactive materials*, in: *RILEM Proceedings*, **2005**, pp. 331-336.
- [20] Cassar, L.: *Mineralische Bindemittel und Fotokatalyse*. *BFT* **71** (2005) 1, 10-16.
- [21] Beydoun, D., Amal, R., Low, G. K. C., McEvoy, S.: *Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution*. *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 18, 4387-4396.
- [22] Lee, S.-w., Drwiega, J., Mazyck, D., Wu, C.-Y., Sigmund, W. M.: *Synthesis and characterisation of hard magnetic composite photocatalyst - Barium ferrite/silica/titania*. *Mater. Chem. Phys.* **96** (2006), 483-488.
- [23] Kostedt, W. L., Drwiega, J., Mazyck, D. W., Lee, S.-w., Sigmund, W., Wu, C.-Y., Paul, C.: *Magnetically Agitated Photocatalytic Reactor for Photocatalytic Oxidation of Aqueous Phase Organic Pollutants*. *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005), 8052-8058.
- [24] Sugimoto, T., Matijevic, E.: *Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels*. *J. Colloid Interface Sci.* **74** (1980) 1, 227-243.
- [25] Dörfler, H. D.: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer, Berlin - Heidelberg, **2002**.
- [26] Rössler, A., Skillas, G., Pratsinis, S. E.: *Nanopartikel - Materialien der Zukunft*. *Chem. unserer Zeit* **35** (2001) 1, 32-41.
- [27] Preining, O.: *The science of ultrafine aerosols*. *Pure. & Appl. Chem.* **64** (1992) 11, 1679-1684.
- [28] Schmid, G.: *The role of big metal clusters in nanoscience*. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 7, 1077-1082.
- [29] Andres, R. P., Bielefeld, J. D., Henderson, J. I., Janes, D. B., Kolagunta, V. R., Kubiak, C. P., Mahoney, W. J., Osifchin, R. G.: *Self-assembly of a two-dimensional*

- superlattice of molecularly linked metal clusters*. Science 273 (1996) 5282, 1690-1693.
- [30] Schmid, G., Chi, L. F. F.: *Metal clusters and colloids*. Adv. Mater. 10 (1998) 7, 515-526.
- [31] Yablonovitch, E.: *Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics*. Phys. Rev. Lett. 58 (1987), 2059-2062.
- [32] Landon, P. B., Gilleland, C. L., Jarvis, B., Waters, B. D., Inoue, K., Glosser, R.: *Self-assembly of colloidal silica into opals with large ordered single crystals*. Colloids Surf., A 259 (2005) 1-3, 31-33.
- [33] Lopez, C.: *Materials Aspect of Photonic Crystals*. Adv. Mater. 16 (2003), 1679-1704.
- [34] Wang, D., Li, J., Chan, C. T., Salgueirino-Maceira, V., Liz-Marzan, L. M., Romanov, S., Caruso, F.: *Optical properties of nanoparticle-based metallodielectric inverse opals*. Small 1 (2005) 1, 122-130.
- [35] Schroden, R. C., Al-Daous, M., Blanford, C. F., Stein, A.: *Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals*. Chem. Mater. 14 (2002), 3305-3315.
- [36] Lu, Y., Yin, Y., Xia, Y.: *A Self-Assembly Approach to the Fabrication of Patterned, Two-Dimensional Arrays of Microlenses of Organic Polymers*. Adv. Mater. 13 (2001) 1, 34-37.
- [37] Stephan, D., Lerf, A.: *Nanostrukturierte Materialien*. Vorlesung Nanostrukturierte Materialien, TU München (2006).
- [38] Müller, R. H.: *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1996.
- [39] Verwey, E. J. W., Overbeek, J. T. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, New York, 1965.
- [40] Derjaguin, B. V., Landau, L.: *Theory of the Stability of of Lyophobic Colloids*. Acta Phys. Chem. USSR 14 (1941), 633-662.
- [41] Vauck, W. R. A., Müller, H. A.: *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 2000.
- [42] Everett, D. H.: *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*. Steinkopff, Darmstadt, 1992.
- [43] La Mer, V. K., Dinegar, R. H.: *Theory, production, and mechanism of formation of monodispersed hydrosols*. J. Am. Chem. Soc. 72 (1950), 4847-4854.
- [44] Hunter, R. J.: *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford Science Publications, Oxford, 1993.

- 
- [45] Woolfrey, J. L., Bartlett, J. R.: *Processing colloidal powders, sols and gels*. Ceram. Trans. 81 (1998) Sol-Gel Processing of Advanced Materials, 3-20.
- [46] Bartlett, J. R., Woolfrey, J. L.: *Preparation of sols by peptization of precursor powders*. J. Aust. Ceram. Soc. 31 (1995) 1/2, 35-51.
- [47] Bartlett, J. R., Woolfrey, J. L.: *Peptization of hydrous titania*, in: Larry L. Hench (Hrsg.), *Chem. Process. Adv. Mater.* 1992, 247-256.
- [48] Garbassi, F., Balducci, L.: *Preparation and characterization of spherical TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> particles*. Microporous Mesoporous Mater. 47 (2001) 1, 51-59.
- [49] Nishikawa, S., Matijevic, E.: *Preparation of monodispersed spherical silica-alumina particles by hydrolysis of mixed alkoxides*. J. Colloid Interface Sci. 165 (1994) 1, 141-147.
- [50] Mendoza-Serna, R., Bosch, P., Padilla, J., Lara, V. H., Mendez-Vivar, J.: *Homogeneous Si-Ti and Si-Ti-Zr polymeric systems obtained from monomeric precursors*. J. Non-Cryst. Solids 217 (1997) 1, 30-40.
- [51] Xie, C., Xu, Z., Yang, Q., Xue, B., Du, Y., Zhang, J.: *Enhanced photocatalytic activity of titania-silica mixed oxide prepared via basic hydrolyzation*. Mater. Sci. Eng., B B112 (2004) 1, 34-41.
- [52] Wang, C.-y., Bahnemann, D. W., Dohrmann, J. K.: *A novel preparation of iron-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity*. Chem. Commun. (2000) 16, 1539-1540.
- [53] Sakthivel, S., Kisch, H.: *Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-doped Titanium Dioxide*. ChemPhysChem 4 (2003), 487-490.
- [54] Winter, G.: *Inorganic pigments: disperse solids with technologically useful optical and magnetic properties*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90 (1986) 8, 736-742.
- [55] Schmidt, M., Fehling, E., Geisenhanslücke, C.: *Ultra High Performance Concrete (UHPC)*. Kassel University Press, Kassel, 2004.
- [56] Lagaly, G.: *Colloids*, in: (Hrsg.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry A7*. 1986.
- [57] Colleparidi, S., Borsoi, A., Olagot, J. J. O., Troli, R., Colleparidi, M., Quadrio Curzio, A., *Influence of Nano-Sized Mineral Additions on Performance of SCC*, in: 6. *International Congress on Global Construction and Ultimate Concrete Opportunities*, Dundee, 2005.



- [58] Schneider, J. J.: *Magnetic core/shell and quantum-confined semiconductor nanoparticles via chimie douce organometallic synthesis*. Adv. Mater. 13 (2001) 7, 529-533.
- [59] Scharrtl, W.: *Crosslinked spherical nanoparticles with core-shell topology*. Adv. Mater. 12 (2000) 24, 1899-1908.
- [60] Snoeks, E., van Blaaderen, A., van Dillen, T., van Kats, C. M., Brongersma, M. L., Polman, A.: *Colloidal Ellipsoids with Continuously Variable Shape*. Adv. Mater. 12 (2000) 20, 1511-1514.
- [61] Graf, C., Vossen, D. L. J., Imhof, A., Van Blaaderen, A.: *A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica*. Langmuir 19 (2003) 17, 6693-6700.
- [62] Ohmori, M., Matijevic, E.: *Preparation and properties of uniform coated colloidal particles. VII. Silica on hematite*. J. Colloid Interface Sci. 150 (1992) 2, 594-598.
- [63] Gellermann, C., Wolter, H.: *Funktionalisierte Nanopartikel - nur als Füllstoff geeignet?* GAK 53 (2000), 712-717.
- [64] Gellermann, C., Ballweg, T., Wolter, H., *Herstellung von Funktionalisierten Oxidischen Nano- und Mikropartikeln und deren Verwendung*, in: 3. Symposium Partikeltechnologie, Pfinztal, 2006, pp. 289-300.
- [65] Zhao, M., Crooks, R. M.: *Dendrimer-Encapsulated Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis*. Adv. Mater. 11 (1999), 217-220.
- [66] Zhong, C.-J., Maye, M. M.: *Core-shell assembled nanoparticles as catalysts*. Adv. Mater. 13 (2001) 19, 1507-1511.
- [67] Caruso, F.: *Hollow inorganic capsules via colloid-templated layer-by-layer electrostatic assembly*. Top. Curr. Chem. 227 (2003) Colloid Chemistry II, 145-168.
- [68] Tang, Y., Li, A., Lue, Y., Li, X., Shi, S., Ling, Z.: *Preparation of core/shell structure of  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> by heterogeneous nucleation-and-growth processing*. J. Sol-Gel Sci. Technol. 27 (2003) 3, 263-265.
- [69] Watson, S., Beydoun, D., Amal, R.: *Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO<sub>2</sub> crystals onto a magnetic core*. J. Photochem. Photobiol., A 148 (2002) 1-3, 303-313.
- [70] Wilhelm, P., Stephan, D.: *On-line tracking of the coating of nanoscaled silica with titania nanoparticles via zeta-potential measurements*. J. Colloid Interface Sci. 293 (2006) 1, 88-92.
- [71] Matijevic, E.: *Monodispersed colloids. Preparations and interactions*. Prog. Colloid Polym. Sci 101 (1996) Interfaces, Surfactants and Colloids in Engineering, 38-44.

- [72] Kihira, H., Matijevic, E.: *An assessment of heterocoagulation theories*. Adv. Colloid Interface Sci. 42 (1992), 1-31.
- [73] Zhu, Y., Hong, D., Yang, X., Hu, Y.: *Preparation and characterization of core-shell monodispersed magnetic silica microspheres*. Colloids Surf., A 231 (2003) 1-3, 123-129.
- [74] Oyama, H. T., Sprycha, R., Xie, Y., Partch, R. E., Matijevic, E.: *Coating of Uniform Inorganic Particles with Polymers, I*. J. Colloid Interface Sci. 160 (1993), 298-303.
- [75] Partch, R. E., Gangolli, S. G., Matijevic, E., Cai, W., Arajs, S.: *Conducting Polymer Composites I. Surface-Induced Polymerization of Pyrrole on Iron (III) and Cerium (IV) Oxide Particles*. J. Colloid Interface Sci. 144 (1991), 27-35.
- [76] Iler, R.: *Multilayers of Colloidal Particles*. J. Colloid Interface Sci. 21 (1966), 569-594.
- [77] Decher, G., Hong, J. D.: *Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: II. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces*. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem 95 (1991) 11, 1430-1434.
- [78] Dukhin, A. S., Goetz, P. J.: *Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy*. Langmuir 12 (1996) 18, 4336-4344.
- [79] Dukhin, A. S., Goetz, P. J., Wines, T. H., Somasundaran, P.: *Acoustic and electroacoustic spectroscopy*. Colloids Surf. A 173 (2000) 1-3, 127-158.
- [80] Dukhin, A. S., Goetz, P. J.: *Characterization of Concentrated Dispersions with Several Dispersed Phases by Means of Acoustic Spectroscopy*. Langmuir 16 (2000) 20, 7597-7604.
- [81] Instruction-Manual: *Dynamic light scattering particle size analyzer LB-550*. Horiba Ltd., Oberursel, 2003.
- [82] Dukhin, A. S., Goetz, P. J.: *Ultrasound for Characterizing Colloids*. Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [83] Bedienungsanleitung: *Partikelladungsdetektor PCD 03 pH*. Müttek Analytik GmbH, 2000.
- [84] Flegler, S. L., Heckmann, J. W., Klomparens, K. L.: *Elektronenmikroskopie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin Oxford, 1995.
- [85] Behnke, W., Nolting, F., Zetzsch, C.: *A smog chamber study on the impact of aerosols on the photodegradation of chemicals in the troposphere*. J. Aerosol Sci. 18 (1987) 1, 65-71.

- [86] Behnke, W., Hollaender, W., Koch, W., Nolting, F., Zetzsch, C.: *A smog chamber for studies of the photochemical degradation of chemicals in the presence of aerosols*. Atmos. Environ. 22 (1988) 6, 1113-1120.
- [87] Stephan, D., Wilhelm, P.: *Innovative Werkstoffe mit Titandioxid - selbstreinigende und photokatalytisch aktive Baustoffoberflächen*. Cement International 4 (2006) 6, 76-85.
- [88] Winkler, J.: *Titandioxid*. Vincentz Network, Hannover, 2003.
- [89] Tennakone, K., Wijayantha, K. G. U.: *Photocatalysis of CFC degradation by titanium dioxide*. Appl. Catal., A 57 (2005) 1, 9-12.
- [90] Wilhelm, P., Zetzsch, C., Stephan, D.: *Titania coated silica nano-spheres as catalyst in the photodegradation of hydrocarbons*. Prog. Colloid Pol. Sci. 133 (2006), 147-151.
- [91] Griebler, W. D.: *Nano-titanium dioxide*. PdN-ChiS 54 (2005) 3, 7-12.
- [92] Watanabe, T., Takizawa, T., Honda, K.: *Photocatalysis through excitation of adsorbates. 1. Highly efficient N-deethylation of rhodamine B adsorbed to cadmium sulfide*. J. Phys. Chem. 81 (1977) 19, 1845-1851.
- [93] Takizawa, T., Watanabe, T., Honda, K.: *Photocatalysis through excitation of adsorbates. 2. A comparative study of Rhodamine B and methylene blue on cadmium sulfide*. J. Phys. Chem. 82 (1978) 12, 1391-1396.
- [94] Qu, P., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H.: *TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of Rhodamine B in an aqueous TiO<sub>2</sub> colloidal solution*. J. Mol. Catal. A: Chem. 129 (1998) 2-3, 257-268.
- [95] Wu, J.-M., Zhang, T.-W.: *Photodegradation of Rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure*. J. Photochem. Photobiol., A 162 (2004) 1, 171-177.
- [96] Ma, Y., Yao, J.-n.: *Photodegradation of Rhodamine B catalyzed by TiO<sub>2</sub> thin films*. J. Photochem. Photobiol., A 116 (1998) 2, 167-170.
- [97] Atkinson, R.: *Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions*. Chem. Rev. 85 (1985), 69-201.
- [98] Dalton, J. S., Janes, P. A., Jones, N. G., Nicholson, J. A., Hallam, K. R., Allen, G. C.: *Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>: a surface spectroscopic approach*. Environ. Pollut. 120 (2002) 2, 415-422.
- [99] Peral, J., Ollis, D. F.: *Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation*. J. Catal. 136 (1992) 2, 554-565.

- [100] Strini, A., Cassese, S., Schiavi, L.: *Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor*. Appl. Catal., B 61 (2005) 1-2, 90-97.
- [101] Franke, R., Franke, C.: *Model reactor for photocatalytic degradation of persistent chemicals in ponds and waste water*. Chemosphere 39 (1999) 15, 2651-2659.
- [102] Herrmann, J.-M., Guillard, C., Disdier, J., Lehaut, C., Malato, S., Blanco, J.: *New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants*. Appl. Cat., B 35 (2002) 4, 281-294.
- [103] Bessa, E., Sant'Anna, G. L., Jr., Dezotti, M.: *Photocatalysis: an approach to the treatment of oil field produced waters*. J. Adv. Oxid. Technol. 4 (1999) 2, 196-202.
- [104] Bems, B., Jentoft, F. C., Schlogl, R.: *Photoinduced decomposition of nitrate in drinking water in the presence of titania and humic acids*. Appl. Cat., B 20 (1999) 2, 155-163.
- [105] Srinivasan, C., Somasundaram, N.: *Bactericidal and detoxification effects of irradiated semiconductor catalyst, TiO<sub>2</sub>*. Curr. Sci. 85 (2003) 10, 1431-1438.
- [106] Ljubas, D.: *Solar photocatalysis - a possible step in drinking water treatment*. Energy 30 (2005) 10, 1699-1710.
- [107] Dunlop, P. S. M., Byrne, J. A., Manga, N., Eggins, B. R.: *The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water*. J. Photochem. Photobiol., A 148 (2002) 1-3, 355-363.
- [108] Lackhoff, M., Niessner, R.: *Photocatalytic atrazine degradation by synthetic minerals, atmospheric aerosols, and soil particles*. Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 24, 5342-5347.
- [109] Wilhelm, P., Stephan, D.: *Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nano-spheres*. J. Photochem. Photobiol., A 185 (2007) 1, 19-25.
- [110] Beydoun, D., Amal, R.: *Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide-titanium dioxide photocatalyst*. Mater. Sci. Eng., B B94 (2002) 1, 71-81.
- [111] Zhang, X.-T., Sato, O., Taguchi, M., Einaga, Y., Murakami, T., Fujishima, A.: *Self-Cleaning Particle Coating with Antireflection Properties*. Chem. Mater. 17 (2005) 3, 696-700.
- [112] Iler, R. K.: *The Chemistry of Silica*. Wiley-Interscience, New York, 1979.
- [113] Wang, C.-C., Ying, J. Y.: *Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals*. Chem. Mater. 11 (1999) 11, 3113-3120.

- 
- [114] Sun, J., Gao, L., Zhang, Q.: *Synthesizing and comparing the photocatalytic properties of high surface area rutile and anatase titania nanoparticles*. J. Amer. Ceram. Soc. 86 (2003) 10, 1677-1682.
- [115] Nisha, C. K., Basak, P., Manorama, S. V.: *Water-Soluble Complexes from Random Copolymer and Oppositely Charged Surfactant. 1. Complexes of Poly(ethylene glycol)-Based Cationic Random Copolymer and Sodium Dodecyl Sulfate*. Langmuir 19 (2003), 2947-2955.
- [116] Hsu, W. P., Yu, R., Matijevic, E.: *Paper whiteners. I. Titania coated silica*. J. Colloid Interface Sci. 156 (1993) 1, 56-65.
- [117] Arana, J., Herrera Melian, J. A., Dona Rodriguez, J. M., Gonzalez Diaz, O., Viera, A., Perez Pena, J., Marrero Sosa, P. M., Espino Jimenez, V.: *TiO<sub>2</sub>-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater*. Catal. Today 76 (2002) 2-4, 279-289.
- [118] Chisholm, S. W., Falkowski, P. G., Cullen, J. J.: *Policy forum: Oceans - Dis-crediting ocean fertilization*. Science 294 (2001) 5541, 309-310.
- [119] Rosenfeld, D., Lahav, R., Khain, A., Pinsky, M.: *The role of sea spray in cleansing air pollution over ocean via cloud processes*. Science 297 (2002) 5587, 1667-1670.