Synthese und Charakterisierung undotierter und dotierter Titandioxid-Photokatalysatoren

sowie

Untersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff und Stickstoff in Eisen und Eisennitriden

Dem Prüfungsausschuss des Fachbereiches Chemie der Universität Dortmund zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften vorgelegte Dissertation von

Dipl. Chem. *Klaus Vogelsang*

Referent: Herr Prof. Dr. *H. Jacobs*

Korreferent: Herr Prof. Dr. *J.A.C. Broekaert*

Die vorliegende Arbeit wurde von Dipl.-Chem. *Klaus Vogelsang* in der Zeit vom Juli 1996 bis zum Oktober 1999 am Lehrstuhl AC I angefertigt und von Professor Dr. *H. Jacobs* betreut.

Herrn Prof. Dr. *H. Jacobs* danke ich für die interessante Themenstellung und die Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. *J.A.C. Broekaert* danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit danke ich der Arbeitsgemeinschaft Solar des Landes Nordrhein-Westfalen.

Der Arbeitsgemeinschaft Wärmebehandlung und Werkstoff-Technik (AWR, Wiesbaden) und dem Fachausschuß 5 der AWT danke ich für die Möglichkeit, an nationalen und internationalen Tagungen teilzunehmen sowie Teile dieser Arbeit auf Tagungen präsentieren zu können. Besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. *R. Hoffmann* (Fa. Industrieöfen Verfahren Anlagen, (IVA), Dortmund) für viele interessante und anregende Diskussionen.
Herrn Dr. *Schroeter* (Firma Härtereitechnik Mitteldeutschland (HTM), Chemnitz), danke ich für viele Anregungen und Diskussionen.

Herrn Dipl. Chem. *U. Koops* von der Universität Mainz danke ich für die Anfertigung von in-situ-Pulverdiffraktogrammen.

Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. *F. Hoffmann* vom Institut für Werkstoff (IWT) der Universität Bremen danke ich für die Anfertigung von Schliffen und Lichtmikroskop-Aufnahmen.

Besonderer Dank gilt allen Mitarbeitern der gemeinsamen Einrichtungen, die an der Konstruktion und an Messungen beteiligt waren. Stellvertretend sind Herr *K. Langner* und Herr *M. Hüffner* zu nennen, die durch ihre Ideen viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für kollegiale Zusammenarbeit danke ich Herrn Dipl. Chem. *T. Ebbinghaus* vom Arbeitskreis für Analytik der Universität Dortmund.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. *H.-L. Keller* möchte ich für die Aufnahme der ungezählten Röntgenbeugungsmessungen danken.

Für das Korrekturlesen danke ich *U. Heckers*, *A. Leineweber* und *A. Chaushli* sowie meinem Vater.

Nicht zuletzt möchte ich allen Mitarbeiter des Lehrstuhls und den Laborantinnen *A. Schlächter* und *S. Bartels* für ihre Zusammenarbeit danken.

$(0.6875n,23.34e;0456,690720)^{-1}$

1 Einleitung

Im Rahmen dieser Dissertation werden Ergebnisse aus zwei thematisch unterschiedlichen Gebieten dargelegt. Der erste, größere Teil befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Photokatalysatoren auf Titandioxidbasis zur Abwasserreinigung und setzt die von Herrn Dr. *R. Stahl* begonnene Arbeit fort. Die Untersuchungen erfolgen in Kooperation mit Mitarbeitern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. *J.A.C. Broekaert* im Rahmen eines Projektes der *Arbeitsgemeinschaft Solar* des Landes Nordrhein-Westfalen.
Im zweiten Teil werden während der Diplomarbeit [1] begonnene Arbeiten auf dem Gebiet der Eisennitride fortgeführt. Die dabei erhaltenen Erkenntnisse stehen zwar nicht in direktem thematischen Zusammenhang mit dem Hauptteil, sollen jedoch trotzdem im Rahmen dieser Dissertation dargestellt werden.

1.1 Synthese und Eigenschaften von reinen und dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren

Die heterogene Katalyse spielt bei vielen Prozessen in der Chemie eine bedeutende Rolle. Das wohl erste Beispiel für die Nutzung von Katalysatoren ist die Entwicklung des Döbereiner-Feuerzeugs um 1823, bei dem Platin zur Zündung eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisches genutzt wird [2]. Das wohl bedeutendste, heute noch nahezu unverändert genutzte katalytische Verfahren ist das der Ammoniaksynthese. Bis Anfang des Jahrhunderts wurden zur Düngung mit Stickstoff nur Nitrate aus natürlichen Vorkommen verwendet (z.B. Chilesalpeter). Die Fixierung von Luft-Stickstoff erfolgte mittels Enzymen, also Biokatalysatoren sowie durch Vorgänge in der Atmosphäre, z.B $N_2 + O_2 \leftrightarrows 2\ NO$ durch Blitzschläge.
Die Blockade der Nitrateinfuhren aus Südamerika während des ersten Weltkrieges führte dazu, dass neue Wege zur Fixierung von N_2 aus der Atmosphäre gesucht wurden. Neben der wichtigen Düngemittelproduktion war auch der Bedarf der Munitionshersteller entscheidend. Nach Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens und der dafür verwendeten eisenhaltigen Katalysatoren stand genug Ammoniak für zahlreiche Verwendungszwecke zur Verfügung. Neben der Verwendung als Dünger und zur Produktion anderer in der Landwirtschaft wichtiger Chemikalien wie Pestizide und Herbizide wird der aus der Ammoniaksynthese

stammende Stickstoff auch für neuartige Werkstoffe wie verschiedene Nitride oder stickstoffhaltige Kunststoffe verwendet.
Die Produkte dieser Prozesse spielen eine immer grössere Rolle für die Umwelt. Mit der zunehmenden Industrialisierung treten immer mehr Umweltprobleme durch Verschmutzung von Wasser, Luft und Boden auf. Viele ehemalige Industriestandorte sind durch Gifte verunreinigt. Dabei spielen neben Schwermetallen vor allem Kohlenwasserstoffe sowie halogenierte und stickstoffhaltige Verunreinigungen eine Rolle. Die Reinigung dieser verunreinigten Böden ist vielfach unter den jetzigen technischen Bedingungen nicht möglich. Nicht einmal 3 % des Wassers auf der Erde sind als Trinkwasser nutzbar. Die Verunreinigung dieser kostbaren Ressource stellt die Menschheit vor immer grössere Probleme. Dabei tragen aus der Landwirtschaft sowohl giftige Substanzen wie Insektizide als auch übermäßige Düngemittel zur Gewässergefährdung bei. Durch Industrie und Bergbau werden ebenfalls zahlreiche Giftstoffe in die Gewässer eingeleitet. Der Abbau dieser Schadstoffe in Kläranlagen ist sehr problematisch. Viele Substanzen sind praktisch biologisch nicht abbaubar. Andere Verfahren sind aufgrund der geringen Konzentrationen der eingetragenen Substanzen oft wirtschaftlich nicht anwendbar.
Der Eintrag von Schadstoffen in die Luft ist durch die Einführung von Abgas-Katalysatoren für Automobile sowie durch die Entstickung und Entschwefelung der Kraftwerksabgase bereits gesunken. Die weltweit steigende Mobilität und der steigende Energieverbrauch machen auch hier weitere Anstrengungen nötig. Die Verwendung von besonders persistenten Verbindungen wie DDT ist zwar inzwischen in vielen Ländern eingestellt, die Reinigung von Abwässern und Sickerwässern aus belasteten Böden stellt aber ein großes Problem dar. Die Entwicklung wirtschaftlicher Verfahren zur Abwasserbehandlung ist daher ein weltweit drängendes Problem.

1.2 Untersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff und Stickstoff in Eisen und Eisennitriden

Eisen spielt nicht nur als wichtiger Bestandteil des Katalysators zur Ammoniaksynthese, sondern vor allem auch als Werkstoff eine herausragende Rolle. Neue Werkstoffe, wie Hochleistungskeramiken und Faserverbundwerkstoffe, haben traditionelle Materialien in vielen Bereichen nicht ablösen können. Besonders Stähle werden nach wie vor für viele Anwendungen genutzt. Durch Korrosion und Verschleiß entstehen jedoch immense Schäden an eisenhaltigen Werkstücken. Die Verbesserung der Oberflächeneigenschaften von Stählen ist daher von großem technischen Interesse. Das Verfahren der Oberflächennitrierung ist dazu zwar in einigen Fällen gut geeignet, viele Teilaspekte sind bislang jedoch nur unzureichend verstanden. Eine genaue Kenntnis des Nitriermechanismus könnte zu einer breiteren Anwendung der Nitrierung beitragen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Verwendete Chemikalien

Titan-tetraisopropoxid, Ti-(i-PrO)$_4$	Chempur
Diethanolamin, $(C_2H_5O)_2NH$	Lancaster, 98+ %
Eisen(III)-chlorid, $FeCl_3$ wasserfrei	Fluka, 98 %
Aluminium(III)-chlorid, $AlCl_3$ wasserfrei	Fluka, 99 %
Gallium(III)-ethanolat, $Ga(EtO)_3$	Chempur, 99,9 %
Indium(III)-chlorid, $InCl_3$ wasserfrei	Fluka, 97 %
Natrium-vanadat(V), $NaVO_3$	Fluka, 98 %
Niob(V)-chlorid, $NbCl_5$ wasserfrei	Ventron, 99,5 %
Ethanol, C_2H_5OH	verschiedene Lieferanten, 99 %
Bariumsulfat, $BaSO_4$	Fluka, 98 %
n-Butylamin, $C_4H_9NH_2$	Aldrich, 99 %
Methylrot	Merck
Toluol, C_7H_8	Merck, 99 %
Natrium, Na	Merck, p.a.
Stickstoff, N_2	Messer-Griesheim, 99,999 %
Helium, He	Messer-Griesheim, 99,999 %
Ammoniak, NH_3	Messer-Griesheim, 99,98 %
Eisenrohr	Goodfellow, 99,8 %
Eisendraht, 0,005 mm	Goodfellow, 99,5 %
Nesslers Reagenz	Merck

2.2 Verwendete Geräte

2.2.1 Testpore

Zur Untersuchung der Diffusion von H und N in Eisen und Eisennitriden wird eine sogenannte „Testpore“ verwendet. Eine schematische Darstellung der Apparatur ist in Abbildung 2.2.1-1 gegeben.

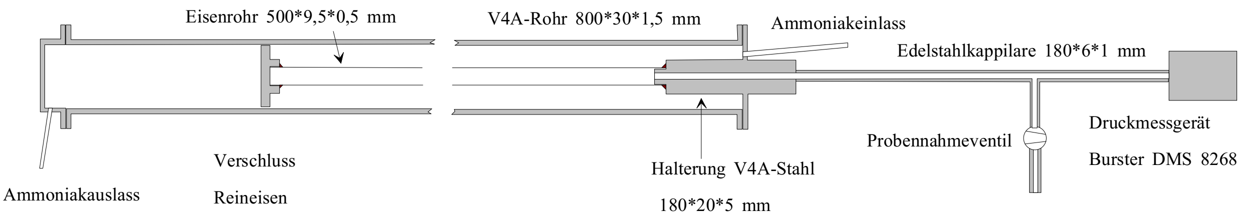


Abbildung 2.2.1-1: Schematische Darstellung einer Versuchsapparatur zur Untersuchung des Druckverlaufs und der Gaszusammensetzung von durch Eisen diffundierten Gasen wie Wasserstoff und Stickstoff; bei relevanten Teilen sind Maße und Materialien angegeben.

Die Testpore besteht aus einem 80 cm langen Rohr aus nitrierbeständigem V4A-Stahl. Es ist an beiden Enden über verschraubte Flansche aus Edelstahl verschlossen. Ein Flansch ist mit einem Edelstahlrohr zum Gasauslass versehen. In den anderen Flansch ist eine durchbohrte Halterung sowie ein Ammoniakeinlass eingearbeitet. An diese Halterung ist ein Ende eines 50 cm langen Rohrs aus Reineisen (99,8 %) hart angelötet. Das andere Ende des Eisenrohres ist mit einem Verschluss aus Reineisen abgedichtet. Dieser Verschluss ist in dem Edelstahlrohr beweglich gelagert, um Längenänderungen des Eisenrohrs ausgleichen zu können. Einkerbungen an der Außenseite des Verschlusses dienen dem Gasdurchlass. An die Bohrung in der Edelstahlhalterung ist eine Stahlkappilare hart angelötet, welche zu einem Druckmesssensor Burster DMS 8268-S5200PSI sowie zu einem Feinregulierventil führt. Die Apparatur ist so in einem 60 cm langen Ofen angeordnet, dass sich das innere Eisenrohr mittig im Ofen befindet.

2.2.2 Argongefüllte Handschuhkästen

Die Handhabung von luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgt in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten mit 80 l Innenvolumen, der über zwei evakuierbare Schleusen zugänglich ist [3]. Die Handhabung innerhalb des Kastens erfolgt durch Butylkautschuk-Handschuhe. Durch Umpumpen des Gases über eine Strecke aus Titanschwamm (T = 800 °C) wird ein Gehalt an Sauerstoff von 1 Vpm und an Wasserdampf von 1 Vpb erreicht. Der Wassergehalt wird mit einem Hygrometer (Panametrics Modell 2000) der Firma Endress und Hauser GmbH, Maulberg, gemessen.

2.3 Analytische Methoden und Geräte

2.3.1 Röntgenographische Untersuchungen

Zur Reinheitskontrolle der Edukte und zur Phasenanalyse der Produkte wurde eine evakuierbare Flachpräparate-Guinier-Kamera FR 552 der Firma Enraf-Nonius (Delft, NL) mit monochromatisierter $CuK\alpha_1$-Strahlung (λ=1,54051 Å) verwendet. Bis zu drei Proben wurden nebeneinander auf einem Probenhalter auf röntgenamorphen Klebefilm gestrichen.
Das Ausmessen der Reflexlagen erfolgte mit einem Guinier-Viewer der Firma Enraf-Nonius (Delft, NL), die Intensitäten und Phasenanteile wurden auf einem Lichtkasten visuell geschätzt. Vergleichsdiagramme wurden mit dem Programm Lazy-Pulverix [4] simuliert.
Die Sammlung von Intensitätsdaten zur Analyse von Phasenanteilen und zur Bestimmung von Reflexbreiten erfolgte auf einem Röntgen-Pulver-Diffraktometer Siemens D 500 mit $CuK\alpha$-Strahlung (λ=1,54178 Å) und Sekundärmonochromatisierung. Die Messparameter waren:
15-60° 2Θ, Schrittweite 0,01°, 10 s pro Schritt.
Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgt mit dem Programm GSAS [5].
Für die In-situ-Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurde ein STOE Theta-Theta-Diffraktometer mit modifizierter Bragg-Brentano-Geometrie eingesetzt. Es wurde $CoK\alpha$-Strahlung (λ=1,79021 Å) mit Fe-Filter verwendet, als Detektor diente ein linearer positionsempfindlicher Zähler (6° 2Θ) mit einer Auflösung von 0,01° 2Θ und einer Schrittweite von 0,25° 2Θ sowie einer Zähldauer von 7 s pro Schritt. Der Messbereich betrug 15-90° 2Θ.

2.3.2 Raman-Spektroskopie

Zur qualitativen Untersuchung der Phasenzusammensetzung von Titandioxid-Photokatalysatoren und zum Nachweis von dünnen Schichten auf Oberflächen wurden Raman-Spektren der Substanzen aufgenommen. Die Erregung der Raman-Streuung erfolgte mit einem Argon-Laser Stabilite 2017 der Firma Spectra-Physics. Zur Monochromatisierung der Erregerstrahlung wurde ein Prismenmonochromator Laserspec III verwendet. Die Monochromatisierung der Raman-Strahlung erfolgte mit einem Dreifach-Monochromator mit zwei holographischen Gittern (1200 grooves/mm). Zur Aufnahme der Spektren diente ein Spektrometer T64000 der Firma Jobin-Yvon. Die Auswertung der Spektren erfolgt durch Vergleich der Bandenlage und –intensität mit Literaturwerten.

2.3.3 Bestimmung der diffusen optischen Reflexion

Das Reflexionsverhalten reiner und dotierter Titandioxid-Präparate wurde mit einem UV-Vis-Spektrometer Perkin-Elmer Lambda 15 für den Wellenlängenbereich von 190-900 nm mit eingebauter Ulbrichtscher Kugel bestimmt. Die diffuse Reflexion der Probe im Wellenlängenbereich von 250-500 nm wurde mit Bariumsulfat als Vergleichsstandard gemessen [6, 7]. Die Steuerung des Gerätes sowie die Aufnahme der Messwerte erfolgte mit einem Personalcomputer und dem Programmpaket PECSS [8].

2.3.4 Elektronenmikroskopie

Zur Bestimmung von Elementgehalten der Elemente mit Ordnungszahlen ≥11 sowie zur Aufnahme von Elektronenmikroskopbildern wurde ein Rasterelektronenmikroskop CAMBRIDGE S 510 der Firma Scientific Instr. Ltd. (Cambridge, UK) verwendet.

Titandioxid-Photokatalysatoren müssen mit Gold bedampft werden, um die Oberfläche elektrisch leitend zu machen. Die Leitfähigkeit von Eisen und Eisennitriden ist für die Elektronenmikroskopie ausreichend.

2.3.5 Lichtmikroskopie

Zur Untersuchung der Gefügestruktur von teilweise nitriertem Eisenrohr wurden von Priv.-Doz. Dr.-Ing. *F. Hoffmann* am Institut für Werkstofftechnik der Universität Bremen Mikroskopbilder angefertigt. Dazu wird ein Teil des Rohres in Einbettmasse eingebracht. Nach Aushärten der Einbettmasse wurde durch Schleifen und Polieren ein Querschliff hergestellt. Um den Kontrast der einzelnen Gefügebestandteile zu erhöhen, wurde der Schliff mit 3 %-iger ethanolischer HNO_3 angeätzt. Anschließend wurden Fotos mit verschiedenen Vergrößerungen durch ein Mikroskop gemacht.

2.3.6 Messung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche S_{BET} der reinen und dotierten Titandioxid-Präparate wurde mit dem Gemini 2370 Surface Area Analyzer der Firma Micromeretics (Norcross, USA) nach der Methode der isothermen multi-point N_2-Adsorption nach BET [9] bestimmt. Die Proben wurden zur Entfernung von auf der Probenoberfläche absorbierten Fremdstoffen wie z.B. Wasser mit der Probenvorbereitungsstation FlowPrep 060 vor der Messung 2 Stunden bei 200 °C im Stickstoffstrom ausgeheizt.

2.3.7 Druckmessung

Zur Druckmessung in der Messapparatur zur Diffusionskontrolle in Eisen und Eisennitriden wird ein Dehnungsmessstreifen-Druckmesssensor DMS Typ 8268-S5200PSI (Messbereich bis 200 PSI) der Firma Burster (Gernsbach) mit angeschlossenem DMS Speise- und Verstärkerbaustein Typ 9824 verwendet. Die Protokollierung von Druck- und Temperaturwerten erfolgt auf einem Mehrkanalschreiber.

2.3.8 Bestimmung der Gaszusammensetzung in der Testpore

In der Testpore wurden die Gase Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak gefunden. Zur Probenentnahme wird eine 1 ml Einwegspritze verwendet. Die Kanüle der Spritze wird durch das Septum in die Probennahmevorrichtung eingestochen. Anschließend wird die Probenentnahmevorrichtung mittels einer Drehschiebervakuumpumpe über das Ventil evakuiert. Nach Schließen des Ventils wird das Ventil zur Testpore geöffnet und die Spritze mit dem zu analysierenden Gas gefüllt. Zur Vermeidung von Gasverlusten wird die Kanüle der Spritze sofort in ein Gummiseptum eingestochen, wobei kontinuierlich etwas Gas aus der Spritze herausgedrückt wird. Anschließend erfolgt die Messung schnellstmöglich.

Die Bestimmung der Gaszusammensetzung erfolgt mittels einer Messung des Gesamtgehaltes an Stickstoff und Wasserstoff mit dem Elemental Analyzer CNHS 932 der Firma Leco (St. Joseph, USA). Das Gerät wurde so verändert, dass über eine umgebaute Probeneingabevorrichtung das zu messende Gas durch ein Gummiseptum in den He-Trägergasstrom eingespritzt werden kann.

Testmessungen mit reinem Wasserstoff haben ergeben, dass die Zeit zwischen der Probenentnahme und der Messung und besonders die Zeit, in der die Kanüle nicht durch ein Septum verschlossen ist, für die Genauigkeit der Messung entscheidend ist. Bei unverschlossener Kanüle erfolgt ein Gasaustausch mit der Atmosphäre, der zu einem Stickstoffgehalt von bis zu 10 Vol-% bei längerer Öffnungszeit führen, aber bei kurzer Öffnungszeit auf deutlich unter 1 Vol-% gesenkt werden kann. Testmessungen mit reinem Stickstoff und reinem Ammoniak ergeben die theoretischen Werte für N und H mit nur geringen Abweichungen von unter 1 %.

Der starke Gasaustausch bei Wasserstoff ist durch die leichte Diffusion des Wasserstoffes im Vergleich mit Stickstoff und Ammoniak bedingt.

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes wird der Ammoniak einer Probe von 1 ml Gas in 1 ml Wasser gelöst. Die Messung mittels Ionenchromatographie wurde von Dipl.-Chem. *T. Ebbinghaus* durchgeführt.

Die Analyse der Gaszusammensetzung am Ammoniakauslass geschieht mittels einer Schüttelflasche nach dem Prinzip des „Ammoniakspringbrunnens“. Dazu wird ein an beiden Enden mit offenen Hähnen versehenes Glasgefäß mit 150 ml Innenvolumen (Schüttelflasche) an den Ammoniakauslass angeschlossen und 30 min. von dem Gas durchströmt. Anschließend werden beide Hähne verschlossen. Ein Hahn wird in ein Gefäß mit Wasser getaucht und geöffnet. Aufgrund der guten Löslichkeit von Ammoniak in Wasser strömt eine der Ammoniakmenge entsprechende Wassermenge in die Schüttelflasche. Anhand der in der Schüttelflasche befindlichen Wassermenge lässt sich der Ammoniakgehalt am Gasauslass bestimmen.

3 Synthese und Eigenschaften von reinen und dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren

3.1 Einleitung

Titandioxid ist das am meisten verwendete Weißpigment. Weißpigmente finden nicht nur in weißen, sondern zusammen mit anderen Farbstoffen auch in anderen Farben zur Erhöhung der Leuchtkraft und Brillanz breite Anwendung. TiO_2-Pigmente haben inzwischen andere weiße Pigmente nahezu vollständig verdrängt. Der Anteil an allen anorganischen (weißen und farbigen) Pigmenten beträgt 69 % (Stand 1989) [10]. Sie finden vor allem zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Fasern, Papier sowie Keramiken Verwendung. Aufgrund ihrer absoluten Ungiftigkeit werden sie auch in Kosmetika wie Sonnencreme, Puder, Zahnpasta und für Zigarrendeckblätter verwendet.
Die Verdrängung von Bleiweiß und anderer Weißpigmente durch TiO_2 war möglich durch die für vielfältige Anwendungen günstigen Eigenschaften. Es ist relativ leicht und preiswert aus den reichlich vorhandenen Titanverbindungen darstellbar, hat eine gute Deckkraft und ist in reiner Form selbst bei agressiven Atmosphärenbedingungen langzeitstabil. Die hohe Weißkraft wird durch die starke Lichtbrechung bedingt. Der Brechungsindex von Anatas beträgt 2,448-2,561, der von Rutil 2,616-2,903, womit beide Modifikationen den hohen Brechungsindex von Diamant von 2,417 noch übersteigen. Eine Verwendung von TiO_2-Einkristallen als Schmucksteine scheitert jedoch an der zu geringen Härte von Anatas von 5½-6 bzw. von Rutil von 6-6½ [11]. Daher können die Kristalle schnell verkratzen [12].

Anfang der dreißiger Jahre dieses Jahrhunderts wurde verstärkt berichtet, dass auf TiO_2-Basis hergestellte Farben unter starker Sonneneinstrahlung negative Eigenschaften wie ein Ausbleichen der Farbstoffe und ein Auskreiden, d.h. Zerstörung des Trägermaterials und Auswaschen der Pigmente, zeigen. Die Ursache wurde in einer Wechselwirkung der Pigmente mit dem Trägermaterial vermutet [13]. Außerdem wurde die Absorption von UV-Strahlung durch das Pigment als entscheidender Parameter erkannt [14]. In den fünfziger Jahren wurde die Ursache für das Nachdunkeln systematisch untersucht [15]. Dabei wurde unter UV-Bestrahlung mittels Elektronenbeugung ein reduziertes Titan(III)-oxid Ti_2O_3 mit grau-blauer Farbe nachgewiesen, welches im Dunkeln an Luft wieder zu Titandioxid oxidiert wird. Dieser Redox-Vorgang Ti(III)↔Ti(IV) wurde für die oxidative Zerstörung der organischen

Farbbindemittel sowie der zum Abtönen der Farben verwendeten Substanzen verantwortlich gemacht. Die photokatalytische Wirkung von Titandioxid war entdeckt.
Als Halbleiter mit einer Bandlücke von rund 3 eV (Rutil: 3,033 eV [16], Anatas 3,23 eV [17]) reflektiert es Photonen bis zu Wellenlängen von rund 400 nm (409 bzw. 384 nm). Energiereichere Photonen niedrigerer Wellenlänge werden absorbiert und ihre Energie zum Teil zur Oxidation des Bindemittels und zur Reduktion des Titans genutzt.
Zur Vermeidung der negativen Folgen der katalytischen Wirkung werden heute andere Bindemittel verwendet, welche den Kontakt der Pigmentpartikel mit Sauerstoff wirksamer verhindern. Außerdem bestehen die Pigmente überwiegend aus der katalytisch weniger aktiven Rutil-Phase.

Die Entdeckung der photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid führten zur Entwicklung von TiO_2-Photokatalysatoren zur Nutzung von Sonnenstrahlung für zahlreiche und vielfältige Anwendungen. Neben der wohl wichtigsten Verwendung von TiO_2-Photokatalysatoren zur Abwasserreinigung wird auch die Reinigung von Luft [18, 19], die Zersetzung von Wasser zur H_2-Darstellung [20, 21], die Darstellung von Ammoniak aus Luft und Wasserdampf [22 - 24], die Desinfektion [25] und sogar die Bekämpfung von Tumorzellen [26] untersucht. In Japan sind Kacheln für Küchen und Bäder im Handel, deren Beschichtung mit TiO_2 eine Selbstreinigung der Oberfläche sowie den Abbau von Geruchsstoffen und Fettdünsten bewirken soll [27].
Die bislang unter Verwendung von Titandioxid-Photokatalysatoren abgebauten Verbindungen umfassen viele Substanzgruppen. Dabei gilt das Interesse vor allem in der Umwelt stabilen toxischen Verbindungen wie halogenierten Kohlenwasserstoffen [28, 29], z.B. Trichlormethan [30], Di- und Tetrachlormethan [31] sowie Dibromethan [32]. Auch der Abbau von Aromaten [33, 34], Detergenzien [35 - 37] und komplexen Kohlenwasserstoffen [38] ist gut untersucht. Die Untersuchungen zu stickstoffhaltigen Verbindungen befassen sich hauptsächlich mit giftigen Substanzen wie Herbiziden [39, 40], Insektiziden [41, 42], Nitroaromaten, darunter z.B. TNT [43, 44], und Azofarbstoffen [45, 46]. Es konnte gezeigt werden, dass selbst der Abbau von äußerst problematischen Verbindungen wie cyanidhaltigen Komplexen aus der Edelmetallgewinnung, welche trotz intensiver Bemühungen noch nicht durch weniger giftige Substanzen ersetzt werden konnten, möglich ist [47]. In jüngster Zeit wurde auch der Abbau einfacherer N-haltiger Verbindungen wie Ammoniak und einfacher Amine untersucht [48 - 54].

Vielfach sind die Anforderungen an Titandioxid für die beiden Anwendungsgebiete als Pigment und als Photokatalysator entgegengesetzt. Zur Verwendung als weißes Pigment soll die absorbierte Strahlung so gering, für katalytische Verwendung so groß wie möglich sein. Eine hohe katalytische Aktivität macht eine sinnvolle Verwendung von TiO_2 als Pigment unmöglich. Daher werden die Herstellungsbedingungen für Pigmente so gewählt, dass die katalytische Aktivität so gering wie möglich ist. Zusätzlich werden Bindemittel verwendet, die möglichst wenig Sauerstoff an die Pigmentpartikel gelangen lassen.

Andere Parameter als die optischen Eigenschaften sind für die Verwendung als Pigment und als Photokatalysator gleichermaßen wichtig. So ist eine leichte und preiswerte Herstellung, eine definierte Partikelgröße, die Phasenzusammensetzung, die Stabilität gegen Luft- und Wasserinhaltsstoffe und die Ungiftigkeit vor allem für Menschen, aber auch für Mikroorganismen für beide Anwendungen gleichermaßen entscheidend.

3.2 Titandioxid als Photokatalysator

Der Begriff der Photokatalyse wird in der Literatur vielfältig verwendet und besitzt verschiedene, sich zum Teil widersprechende Bedeutungen [55]. Der Begriff impliziert eigentlich eine katalytische Wirkung des Lichtes, also eine beschleunigend auf eine Gleichgewichtseinstellung wirkende Funktion. Bei allen als photokatalytisch beschriebenen Prozessen werden jedoch die Photonen „verbraucht", eine katalytische Wirkung der Photonen im eigentlichen Sinn existiert nicht. Als Katalysator fungiert vielmehr ein Halbleiter, welcher die Aufnahme der Photonen und die Übertragung ihrer Energie auf die Reaktionspartner ermöglicht. Teilweise wird zwischen Photokatalyse, also Reaktionen, deren $\Delta G^0 < 0$ beträgt, und Photosynthese, also Reaktionen mit $\Delta G^0 > 0$ unterschieden. Dies steht im Einklang mit der Definition der IUPAC: „Photokatalyse ist eine katalytische Reaktion mit Lichtabsorption durch einen Katalysator oder Substrat" [56]. Der Begriff Photokatalyse wird jedoch in der Regel auf beide Fälle angewandt.

Die photokatalytische Wirkung von Halbleiten beruht darauf, dass Photonen, die eine genügend hohe Energie besitzen, Elektronen aus dem Valenzband des Halbleiters ins Leitungsband anregen können gemäß:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+_{VB} + e^-_{LB} \qquad \text{Gleichung 3.2-1}$$

Dabei werden Elektronen-Loch-Paare aus Leitungsbandelektronen e^-_{LB} und Valenzbanddefektelektronen h^+_{VB} erzeugt, die aber schnell wieder rekombinieren. Unter geeigneten Bedingungen lassen sich die Leitungsbandelektronen und die Defektelektronen jedoch als starke Reduktions- bzw. Oxidationsmittel nutzen.

Eine Darstellung der Rekombinationswege und ihrer Kinetik ist in Abbildung 3.2-1 gegeben.

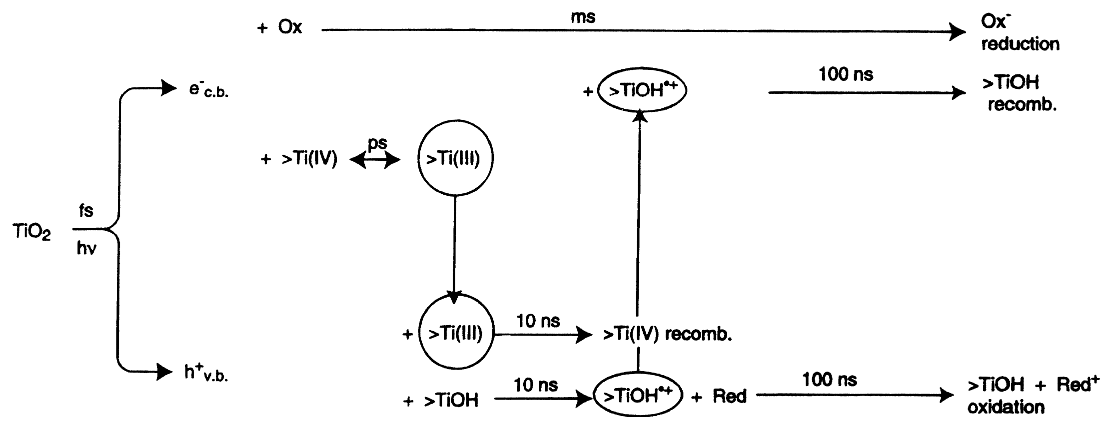


Abbildung 3.2-1: Kinetik möglicher Teilschritte photoelektrochemischer Mechanismen in bestrahltem TiO_2; die Länge der Pfeile gibt die Zeit der jeweiligen Teilschritte an [57].

Sollen die Leitungsband- bzw. Defektelektronen zum Abbau von Schadstoffen in wässrigen Lösungen genutzt werden, so ist ein Ladungsübertrag auf die abzubauende Substanz erforderlich. Dieser Ladungsübertrag kann direkt an der Katalysatoroberfläche auf adsorbierte Moleküle erfolgen. Normalerweise werden jedoch Hydroxyl-Radikale $OH^{\bullet}$ für den Ladungsübertrag auf die abzubauenden Substanzen in Lösung genutzt. Diese werden aus Hydroxylgruppen der Katalysatoroberfläche gebildet [57, 58]. Der direkte Ladungsübertrag wird in einzelnen Fällen als Nebenreaktion beobachtet [59]. Häufig wird der Anteil der beiden Reaktionswege als abhängig von der abzubauenden Substanz und teilweise sogar von der Position innerhalb der Moleküle beschrieben [60]. Eine Unterscheidung zwischen beiden Reaktionswegen ist jedoch relativ aufwendig [61].
Aufgrund ihrer langsamen Kinetik (ms) gegenüber der Bildung von Ti^{3+} (ps) spielt die direkte Reduktion nur eine untergeordnete Rolle. Die Photokatalyse findet hauptsächlich als Oxidationsreaktion statt. Dazu ist eine Ladungslokalisierung an der Oberfläche nötig. Wie aus Abbildung 3.2-1 hervorgeht, findet als Konkurrenzreaktion zu dieser Ladungslokalisierung auch Rekombination über die Reaktion von Ti^{3+} mit h^+_{VB} statt. Diese Rekombination kann sowohl im Inneren des Kristalls als auch an der Oberfläche stattfinden.
Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Quanteneffizienz liegt in einer Verlängerung der Lebensdauer der lokalisierten Ladungsträger, um einen Ladungsübertrag zu ermöglichen. Dies kann durch eine Lokalisierung von e^-_{LB} an gegenüber dem normalen Kristall positiv geladenen Zentren (p-Dotierung) in Konkurrenz zu Ti^{4+} und von h^+_{VB} mit negativ geladenen Zentren (n-Dotierung) in Konkurrenz zu Ti^{3+} erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit liegt in einer Verbesserung des Ladungsübertrags, z.B durch eine Veränderung der Oberfläche.

Die katalytische Effektivität von Photohalbleitern wird über mehrere Teilschritte wie Photonenabsorption, Ladungsrekombination und Ladungsübertrag bestimmt. Da die genaue Bestimmung der einzelnen Teilschritte für jeden Katalysator im Einzelfall zu aufwendig ist, dient zum Vergleich der katalytischen Effektivität von Photokatalysatoren die Quanteneffizienz Φ. Sie ist definiert als:

Φ = Reaktionsrate / einfallende Strahlungsintensität

Dabei werden nur Photonen berücksichtigt, deren Energie oberhalb der Bandlücke liegt.

Die zur Anregung von Titandioxid nötige Energie beträgt für die TiO_2-Modifikation Anatas 3,23 eV und für Rutil 3,033 eV. Daher können nur Photonen mit einer Wellenlänge von unter 384 nm bzw. 409 nm zur Anregung genutzt werden. Der Anteil am Sonnenspektrum von Photonen mit der nötigen Energie ist dadurch sehr gering.

Eine Darstellung des Sonnenspektrums in Abbildung 3.2-2 zeigt das gesamte Sonnenspektrum mit der extraterrestrischen und terrestrischen Strahlung.

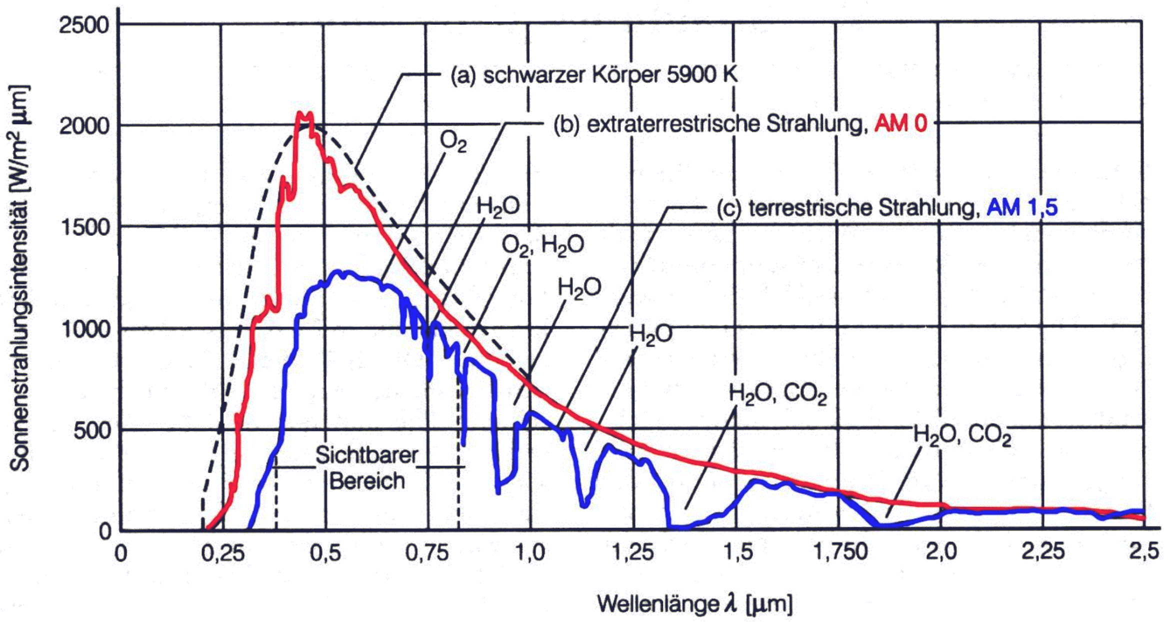


Abbildung 3.2-2: Intensität der Sonnenstrahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge; die rote Kurve gibt das Sonnenspektrum außerhalb der Erdatmosphäre wieder (AM 0), die blaue Kurve das Spektrum nach Durchdringung der 1,5-fachen Dicke der Erdatmosphäre (AM 1,5), die schwarze Linie zeigt das Spektrum eines schwarzen Körpers der Temperatur 5900 K [62]. Der nutzbare Bereich liegt links vom sichtbaren Bereich.

Der Anteil der Photonen mit zur Anregung von TiO_2 ausreichender Energie an den gesamten auf die Erdoberfläche treffenden Photonen ist mit rund 5 % sehr gering. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der katalytischen Aktivität von Photokatalysatoren besteht in einer Verkleinerung der Bandlücke. Dadurch kann ein größerer Teil der den Katalysator erreichenden Photonen für die Anregung von Elektronen genutzt werden. Die starke Oxidations- und Reduktionskraft der Photokatalysatoren beruht auf der Größe der Bandlücke, sodass eine zu starke Verkleinerung der Bandlücke die katalytische Wirksamkeit wieder reduziert.

Statt Titandioxid ist auch die Verwendung anderer Halbleiter zur Photokatalyse möglich. Die Lage der Valenz- und Leitungsbandkanten sowie die Größe der Bandlücken einiger Halbleiter sind in Abbildung 3.2-3 angegeben. Die angegebenen Werte gelten für Partikel mit einer Größe oberhalb von ca. 100 Å. Bei kleineren Partikeln treten sogenannte „quantum-sized“-Effekte auf, bei denen die Energieentartung von Valenz- und Leitungsband aufgehoben wird. Dadurch vergrößert sich die Bandlücke. Beispielsweise vergrößert sich die Bandlücke von 500 Å großen HgSe-Partikeln von 0,3 eV bei 30 Å großen Partikeln auf 3,2 eV [63]. Ähnliche Unterschiede wurden an anderen Substanzen gemessen.

Das durch die Größe der Bandlücke angegebene theoretische Oxidationspotential ist größer als das tatsächlich nutzbare Potential. Die Lage der Bänder ist entscheidend für die Fähigkeit des Halbleiters zur Oxidation bzw. Reduktion einer Spezies in Lösung. Zur Oxidation muss sich die Lage des Donatorlevels der Substanz oberhalb der Lage des Valenzbandes des Halbleiters befinden, zur Reduktion muss der Akzeptorlevel unterhalb der Leitungsbandkante liegen.

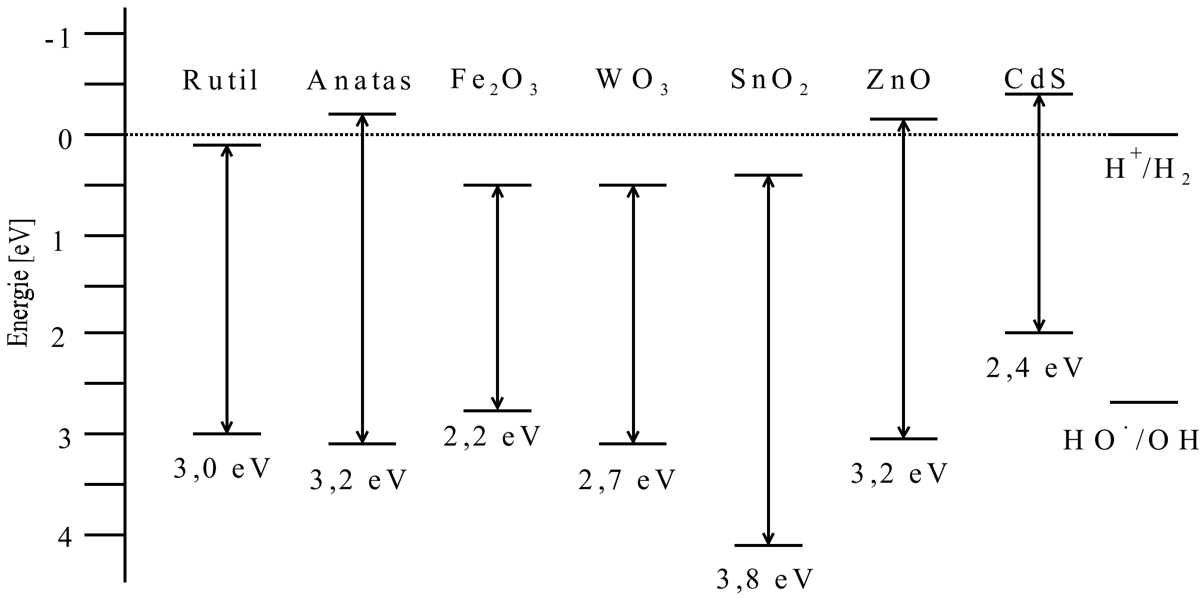


Abbildung 3.2-3: Lage der Leitungs- und Valenzbandkante und die Größe der Bandlücke einiger Halbleiter gegen NHE; zum Vergleich die Lage der Redoxpotentiale von H^+/H_2 sowie $OH^{\cdot}/OH^-$ gegen NHE [63, 64]

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und charakterisierten Titandioxid-Photokatalysatoren werden im Hinblick auf den photokatalytischen Abbau von

Abwasserschadstoffen, besonders organischen Aminen, untersucht. Der Abbau von Aminen erfolgt über Zwischenstufen nach der allgemeinen Reaktionsgleichung:

$$C_xN_yH_z + (x + z/4)O_2 \xrightarrow{TiO_2,h\nu} xCO_2 + y/2\,N_2 + z/2\,H_2O \qquad \text{Gleichung 3.2-2}$$

Tatsächlich folgt der photokatalytische Abbau besonders von Aminen nicht dieser idealisierten Reaktionsgleichung. Vor allem die zum vollständigen Abbau wünschenswerte Bildung von elementarem Stickstoff wird kaum realisiert, es erfolgt in der Regel die Bildung von Nitrat und Nitrit in verschiedenen Verhältnissen. Außerdem werden bei unvollständiger Mineralisierung der Schadstoffe teilweise Zwischenstufen gebildet, die von ihren toxikologischen Eigenschaften möglicherweise kritischer zu beurteilen sind als die ursprünglichen Substanzen.

Problematisch ist auch die Tatsache, dass die meisten Untersuchungen zur Photokatalyse nicht die Langzeitstabilität der verwendeten Katalysatoren unter den untersuchten Bedingungen berücksichtigen. Die bei vielen Untersuchungen festgestellten Umsätze lassen sich auch durch die Umsetzung von oberflächengebundenen Hydroxylgruppen erklären, sodass der Katalysator also photoaktiviert als Reagenz fungiert, welches verbraucht wird. Solche Redox-Reaktionen der Katalysatoroberfläche werden beispielsweise zur Bestimmung der Anzahl aktiver Zentren von Vanadiumoxid-Katalysatoren genutzt [65]. Von *Childs* und *Ollis* wird als Kriterium für eine tatsächlich katalytische Reaktion ohne Beteiligung des Katalysators als Reaktand eine Anzahl von 100 Umsätzen pro aktivem Zentrum an der Oberfläche des Katalysators vorgeschlagen [66]. Anhand dieses Kriteriums müssen viele Berichte von „katalytischen" Vorgängen überprüft werden, bei denen nur Umsätze von 1-5 erreicht wurden.

Titandioxid-Photokatalysatoren können als heterogene Katalysatoren zum Abbau von Schadstoffen in wässrigen Lösungen oder in der Gasphase eingesetzt werden. Dafür müssen sie einige der allgemein für heterogene Katalysatoren erforderlichen Kriterien erfüllen [67]:
- hohe Aktivität
- hohe Selektivität
- große Stabilität
- gute Erreichbarkeit

Hohe katalytische Aktivität ist für den wirtschaftlichen Einsatz aller Katalysatoren ein entscheidendes Kriterium. Angestrebt wird eine maximale katalytische Wirkung mit minimaler Katalysatormenge. Diese Anforderung ist auch von Titandioxid-Photokatalysatoren zu erfüllen. Bislang sind die Aktivitäten aus verschiedenen Gründen jedoch für einen großtechnischen Einsatz zu gering, was eine wirtschaftliche Verwendung verhindert.

Eine hohe Selektivität ist für den Abbau von Abwasserschadstoffen relativ unbedeutend. In der Regel wird die komplette Mineralisierung aller im Wasser befindlichen, meistens organischen Schadstoffe zu ungefährlichen Substanzen erwartet. Wichtiger ist eine hohe Abbauwirkung für alle Schadstoffe. Eine große Zahl von erfolgreichen Versuchen mit verschiedenen Substanzgruppen zeigt, dass TiO_2 diese Voraussetzung gut erfüllt.

Die große Stabilität von Titandioxid gegenüber praktisch allen in Abwasser und verunreinigter Luft vorhandenen Substanzen ermöglicht eine lange Verwendbarkeit des Katalysators. Aufgrund der hohen Oxidationswirkung von TiO_2 ist eine Passivierung oder Vergiftung des Katalysators durch organische Verbindungen nicht zu erwarten. Problematisch könnte eine Autooxidation der zur Aktivitätssteigerung zugesetzten Dotierungen sein. Verfahren mit fixierten Katalysatoren erfordern keine nachträgliche Abtrennung, sodass keine Verluste durch unvollständige Abtrennung entstehen.

Eine gute Erreichbarkeit des Katalysators setzt eine große Oberfläche mit vielen katalytisch aktiven Zentren voraus. Diese Zentren müssen leicht von den Edukten erreicht werden können, außerdem muss der Abtransport der Produkte leicht möglich sein. Der Wärmetransport spielt im Gegensatz zu vielen heterogenen Katalysatoren keine Rolle. Die Oberfläche sollte möglichst vollständig von Strahlung erreichbar sein, daher ergeben stark poröse Katalysatoren nicht die von anderen Verfahren bekannten Vorteile.

Die meisten der für Katalysatoren erforderlichen Eigenschaften werden von Titandioxid-Photokatalysatoren erfüllt. Lediglich eine relativ geringe Aktivität verhindert bislang den großtechnischen Einsatz von TiO_2 zur Abwasser- und Luftreinigung. Bei einem Vergleich der Kosten verschiedener Verfahren zur Entfernung von TNT und seinen Vorprodukten aus Grundwasser hat sich die Verwendung von TiO_2-Photokatalysatoren als das wirtschaftlichste Verfahren herausgestellt [68].

3.3 Dotierte Titandioxid-Photokatalysatoren

Eine Möglichkeit, die Ladungsträger von Halbleitern zu verändern, ist die Veränderung einiger Eigenschaften durch Dotierung. Unter Dotierung versteht man:
„Die Zugabe von Fremdionen zu Kristallen, um deren Eigenschaften zu verändern, speziell das Einbringen von Fremdatomen in Halbleiter, wodurch Akzeptoren und/oder Donatoren meist mit pn-Übergängen entstehen“ [69].
Für dotierte Titandioxid-Photokatalysatoren sind in der Literatur zahlreiche Beispiele vorhanden [70 - 74]. Zur Dotierung werden in der Regel Elemente verwendet, die stabile, nicht flüchtige oder wasserlösliche Oxide bilden. Hauptziel der Dotierung ist eine Stabilisierung der kurzlebigen Elektronen-Loch-Paare durch Abfangen von Elektronen oder Defektelektronen, um ihre Rekombination zu vermindern. Außerdem kann die Dotierung die Lage der Bandlücke und damit der Absorptionskante des Lichtes verändern. Durch Dotierung lassen sich Spannungen und Versetzungen in der Kristallmatrix erzeugen, die als bevorzugte Adsorptionsstellen wirken können.
Weitere Effekte einer Dotierung können in einer Beeinflussung der Phasenzusammensetzung, der Kristallitgröße und der spezifischen Oberfläche liegen. Außerdem kann die Dotierung die Azidität der Oberfläche verändern.
Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl n-dotierte (Al, Ga, In, Fe) als auch p-dotierte (V, Nb) Titandioxid-Katalysatoren dargestellt und untersucht.
Über den Zustand von Dotierungen in TiO_2 ist wenig bekannt. Die verwendeten Metallionen können in der Titandioxid-Matrix gelöst vorliegen, die Löslichkeit ist aber nur selten bekannt und in der Regel sehr gering (unter 1 %). Normalerweise steigt sie mit steigender Temperatur stark an. Je nach der Darstellungmethode wird die maximale Löslichkeit nicht erreicht.
Die nicht in der TiO_2-Matrix gelösten Dotierungsmetall-Ionen liegen in Form eines binären oder ternären Metalloxids vor, welches sich im Inneren oder an der Oberfläche des Titandioxids befinden kann. Der Einfluss der Dotierung auf Ladungsrekombination, Photonenadsorption und Adsorptionsvermögen kann in all diesen Fällen verschieden sein, was zu einer Erhöhung oder Reduzierung der katalytische Effektivität des gesamten Katalysators führen kann.
Systematische Untersuchungen der Dotierung und ihrer Einflüsse auf die katalytische Wirkung von Titandioxid existieren für Vanadium-dotierte Katalysatoren [75]. Dort hat die Tempertemperatur großen Einfluss auf die Dotierung.

3.4 Darstellung undotierter und dotierter Photokatalysatoren auf Titandioxidbasis

Titandioxid ist in der Natur vor allem in Form von Ilmenit $FeTiO_3$ sowie als TiO_2 in der Rutilmodifikation reichlich vorhanden. Titan stellt mit 0,41 % Massenanteil an der Erdkruste das nach Eisen zweithäufigste Übergangsmetall dar [76].

Die selbst in der „reinen" Form des Rutils in wechselnden Konzentrationen vorhandenen Verunreinigungen, besonders Eisenoxide, machen eine direkte Verwendung als Weißpigment und als Photokatalysator unmöglich. Daher ist eine Reinigung des Titandioxids unerlässlich. Dabei finden vor allem das Sulfatverfahren und das Chloridverfahren Verwendung.

Beim Sulfatverfahren wird Ilmenit mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen und nach Abtrennung von Verunreinigungen mit Wasser oder Natronlauge wieder ausgefällt und getempert.

Das Chloridverfahren überführt das Titanerz mit Koks und Chlor in Titantetrachlorid $TiCl_4$, welches dann durch Destillation gereinigt wird. Das gereinigte $TiCl_4$ kann dann mit Sauerstoff oder Wasserdampf zu Titandioxid umgesetzt werden. Dabei wird besonders die Gasphasenpyrolyse angewendet. Das wegen seiner besonders guten katalytischen Wirksamkeit in der Literatur häufig als Referenzmaterial für Photokatalysatoren verwendete P25 von Degussa wird ebenfalls nach diesem Verfahren dargestellt.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung von Photokatalysatoren auf Titandioxidbasis im Labormaßstab sind beide Verfahren nur bedingt geeignet. Das beim Chloridverfahren verwendete $TiCl_4$ ist aufgrund seiner starken Hydrolyseneigung und der starken Korrosionswirkung nur schwer handhabbar. Alkoholate des Titans, besonders das auch im Rahmen dieser Arbeit verwendete Titan-tetraisopropylat $Ti\text{-}(i\text{-}PrO)_4$, haben sich für den Labormaßstab als wesentlich geeigneter erwiesen [77].

Das größte präparative Problem bei der Darstellung von dotierten Katalysatoren ist das Einbringen der Dotierung in der gewünschten Verteilung in das Titandioxid. Die Konzentration der Dotierungselemente liegt normalerweise zwischen 0,05 % und 10 %. Häufig wird eine homogene Lösung angestrebt, aber besonders bei Edelmetallen ist auch eine Oberflächenbeschichtung erwünscht.

Zur Darstellung dotierter Katalysatoren sind grundsätzlich mehrere verschiedene Verfahren verwendbar. Sie können nach dem Aggregatzustand der miteinander zu vermischenden Komponenten [78] mit den dafür typischen Diffusionkonstanten unterschieden werden nach:

- fest-fest: einfache diffusionskontrollierte Festkörperreaktion, d.h. Titandioxid und das Dotierungselementoxid werden vermengt und bei hohen Temperaturen zur Reaktion gebracht. Vorteilhaft ist die einfache Reaktionsführung. Für Katalysatoren besonders nachteilig ist eineausgeprägte Verminderung der spezifischen Oberfläche, außerdem kommt es bei Dotierungskonzentrationen oberhalb der Löslichkeit zu keiner weiteren Reaktion. Die für eine ausreichende Diffusion nötigen hohen Temperaturen bedingen eine weitgehende Bildung von Rutil.
- fest-flüssig: Beschichtungs- oder Imprägnierungsreaktion. Dabei wird ein vorgefertigtes Titandioxid-Pulver der gewünschten Partikelgröße und Phasenzusammensetzung mit der Dotierungskomponente zur Reaktion gebracht. Eine Möglichkeit ist dabei eine Festkörperreaktion analog zum Diffusionsverfahren. Das Beschichtungsverfahren eignet sich jedoch vor allem zur Beschichtung mit Metallen, vorzugsweise Edelmetallen. Die gelöste Dotierungskomponente, z.B. H_2PtCl_6, wird durch eine Redox-Reaktion auf der Oberfläche abgeschieden. Die Abscheidung kann auch durch Entfernung des Lösungsmittels erfolgen. Vorteilhaft ist die einfache Reaktionsführung und die breite Verfügbarkeit von verschiedenen Trägerpartikeln. Zur homogenen Dotierung der gesamten Partikel ist auch hier ein Tempervorgang bei hohen Temperaturen mit der dadurch verbundenen möglichen Phasenumwandlung und Verringerung der spezifischen Oberfläche erforderlich.
- flüssig-flüssig: Dabei werden die Titandioxidkomponente und eine Dotierungselementkomponente in gelöster Form praktisch auf atomarer Ebene vorgemischt. Bei der Ko-Fällung werden sie anschließend durch Entfernen des Lösungsmittels oder durch andere Verfahren wie eine pH-Wert-Änderung ausgefällt. Daran schließt sich ein Tempervorgang an, bei dem durch Variieren von Temperatur und Dauer die Phasenzusammensetzung sowie eingeschränkt auch die Oberfläche beeinflusst werden kann. Vorteile dieses Verfahrens sind die Vormischung der titanhaltigen und der Dotierungskomponente, wodurch die Diffusionswege drastisch verkürzt werden können, sowie die Anwendbarkeit bei niedrigen Temperaturen. Außerdem lässt das Verfahren eine Beschichtung von Trägermaterialien zu (dip-coating oder spin-coating). Nachteilig ist die relativ aufwendige Reaktionsführung sowie die durch verschiedene Löslichkeiten der beiden Komponenten mögliche Entmischung während der Fällung. Weitere mögliche Reaktionswege der flüssig-flüssig-Reaktion sind Komplexierung und Sol-Gel-Prozesse.

Aufgrund der oben erwähnten Vorteile wurde das Verfahren der Ko-Fällung verwendet. Unter Rühren werden z.B. 14,2 g Titan(IV)-tetraisopropoxid, 5,3 g Diethanolamin sowie die zur Dotierung verwendete Substanz in 100 ml absolutiertem Ethanol gelöst. Die teilweise an feuchter Luft nicht hydrolysestabile Dotierungssubstanz wird unter Schutzgasbedingungen im argongefüllten Handschuhkasten eingewogen. Anschließend wird eine zu Titan(IV)-tetraisopropoxid äquimolare Menge Wasser (0,9 ml) unter intensivem Rühren langsam in sehr kleinen Tropfen zudosiert. Dabei bleibt die Lösung klar. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei ca. 60 °C mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Der entstandene poröse, gelbliche Feststoff wird grob gemahlen. Eine Analyse ergibt folgende typische Gehalte:
30 % C, 7 % N, 7 % H. Ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm zeigt keine Reflexe (siehe Kapitel 3.7.2).
Das so entstandene Edukt wird durch Tempern an Luft bei Temperaturen T_T von 400 - 750 °C zum Titandioxid-Katalysator umgesetzt. Das Aufheizen des Ofens erfolgt innerhalb von 120 min, die Haltezeit bei der Tempertemperatur T_T beträgt 900 min, der Abkühlvorgang erfolgt über mindestens 120 min. Das so dargestellte Produkt erhält nur noch Spuren von C, N und H.

3.5 Eigenschaften von Titandioxid-Photokatalysatoren

Die Charakterisierung heterogener Katalysatoren erfordert die Analyse physikalischer, chemischer und mechanischer Eigenschaften. Während vor allem die physikalischen und chemischen Eigenschaften die katalytische Aktivität bestimmen, sind die mechanischen Eigenschaften für die technische Anwendung entscheidend. Letztere werden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Dieses Kapitel beschreibt die Eigenschaften von Titandioxid und ihre Relevanz für die Verwendung als Photokatalysator.

Zu den physikalischen Eigenschaften zählen:

- Struktur und Phasenzusammensetzung
- Partikelgröße und ihre Verteilung
- Spezifische Oberfläche
- Größe der optischen Bandlücke

Als chemische Eigenschaft gilt:

- Azidität der Oberfläche

Die für einen Photokatalysator relevante Größe stellt die katalytische Effektivität dar.

3.5.1 Struktur und Phasenzusammensetzung

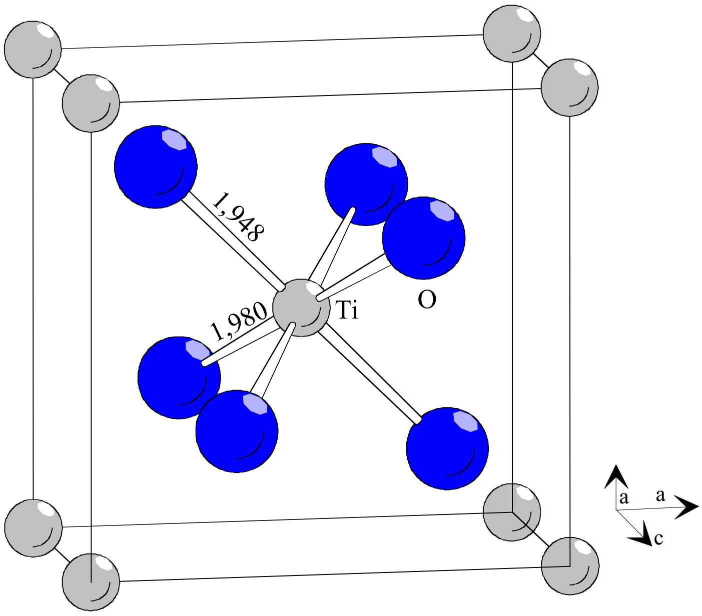
TiO_2 bildet bei Normaldruck die drei Modifikationen Anatas, Brookit und Rutil, die sich in ihren optischen, thermodynamischen und katalytischen Eigenschaften unterscheiden.

Von diesen drei Modifikationen haben nur Anatas und Rutil industrielle Bedeutung. Brookit wird vor allem aufgrund seiner komplizierten Darstellung weder als Pigment noch als Photokatalysator verwendet. Es wird im Labor unter genau definierten Bedingungen hydrothermal bei ca. 490 °C unter erhöhtem Druck von bis zu 1000 bar dargestellt. Die Synthese gelingt nur in basischen, Na^+-Ionen-haltigen Lösungen bei genau definierten pH-Werten [79].

Die Phasenzusammensetzung der Katalysatoren, besonders der Gehalt an Anatas und Rutil, ist wegen der unterschiedlichen katalytischen Aktivität der beiden Titandioxidmodifikationen relevant.

In allen drei Modifikationen des TiO_2 ist Titan verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff umgeben, Sauerstoff trigonal von Titan. Die Unterschiede liegen in der Art der Verknüpfung der TiO_6-Oktaeder.
Rutil stellt bei erhöhten Temperaturen von über 600 °C die thermodynamisch stabilste Modifikation dar [80, 81]. Aufgrund der sehr kleinen Unterschiede in der Bildungsenthalpie von Rutil und Anatas und der langsamen Umwandlung ist die genaue Umwandlungstemperatur schwierig zu bestimmen.

Die Elementarzelle von Rutil ist in Abbildung 3.5.1-1 dargestellt.

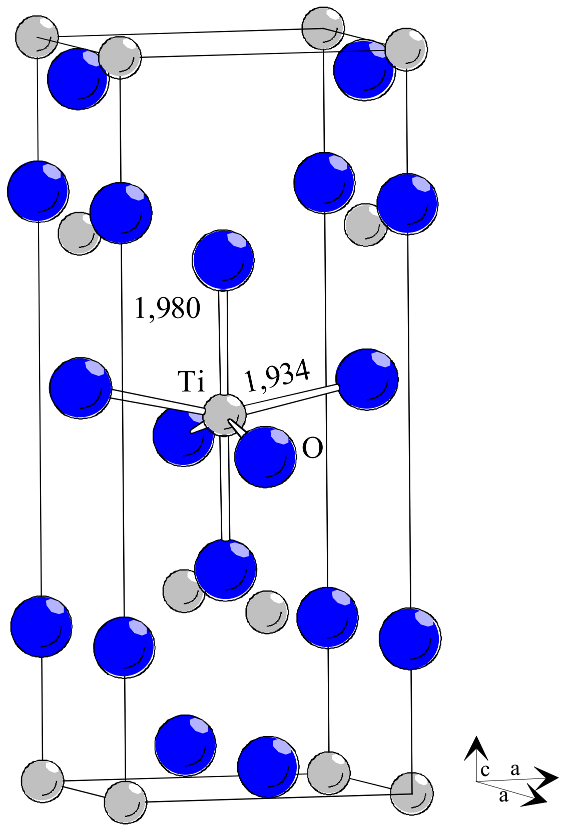


Rutil kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe
$P4_2/mnm$ (Nr. 136) [82].
Zellparameter:
a = 4,594 Å, c = 2,959 Å
Lageparameter:
Ti: 0 0 0
O: 0,3048 0,3048 0
Abstände:
Ti-O: 4·1,980 Å, 2·1,948 Å
Ti-Ti: 2·2,959 Å, 8·3,569 Å
Z = 2

Abbildung 3.5.1-1: Elementarzelle von TiO_2 in der Rutil-Modifikation

In der Rutil-Modifikation ist jeder TiO_6-Oktaeder mit zwei Oktaedern kantenverknüpft und mit acht weiteren Oktaedern spitzenverknüpft.

Anatas ist die bei niedrigen Temperaturen unterhalb von rund 600 °C stabile Modifikation von TiO_2. Die Elementarzelle ist in Abbildung 3.5.1-2 dargestellt.



Anatas kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$ (Nr. 142) [83].

Zellparameter:

a = 3,784 Å, c = 9,515 Å

Lageparameter:

Ti:	0	0	0
O:	0	0	0,2081

Abstände:

Ti-O: 4·1,934 Å, 2·1,980 Å

Ti-Ti: 4·3,039 Å, 4·3,784 Å

Z = 4

In der Anatas-Modifikation ist jeder TiO_6-Oktaeder mit vier Oktaedern kantenverknüpft sowie mit vier weiteren Oktaedern spitzenverknüpft.

Abbildung 3.5.1-2: Elementarzelle von TiO_2 in der Anatas-Modifikation

Im Vergleich zur Rutil-Modifikation sind die Ti-O-Abstände in der Anatas-Modifikation kürzer und die Ti-Ti-Abstände länger.

Dies macht sich in der unterschiedlichen Löslichkeit von Fremdionen bemerkbar, die in der Anatas-Modifikation meist deutlich höher ist als in Rutil.

Die Phasenzusammensetzung kann neben der Temperatur auch durch Zusätze während der Darstellung beeinflusst werden. Bei der TiO_2-Darstellung über die Gasphasenpyrolyse führt der Zusatz von $AlCl_3$ zur Bildung von Rutil, während PCl_3 oder $SiCl_4$ die Anatas-Bildung begünstigt [84].

Die Elementzusammensetzung des Katalysators ist im Idealfall über die Eduktzusammensetzung sowie die Darstellungsbedingungen gegeben. Für Photokatalysatoren aus Titandioxid ist die Phasenzusammensetzung der wohl wichtigste Parameter für die photokatalytische Aktivität, da die beiden Modifikationen sich in mehreren katalytisch relevanten Eigenschaften drastisch unterscheiden. Bei bekannter Zusammensetzung dienen vor allem die Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung zur Strukturbestimmung. Ergänzend werden Ramanspektroskopie und Festkörper-NMR verwendet.

Partikelgröße und ihre Verteilung

Die Teilchengröße von Titandioxid-Photokatalysatoren kann die katalytische Aktivität beeinflussen. Dafür können Quanteneffekte verantwortlich sein, bei denen aufgrund der kleinen Kristallitgröße die Energieentartung von Valenz- und Leitungsband aufgehoben wird, was zu einer Vergrößerung der Bandlücke führt.
Durch Sinterprozesse können kleinste Partikel gemeinsame Oberflächen bilden. Die kleinsten Partikel können auf verschiedene Arten miteinander verknüpft werden. Die einzelnen Teilchen eines feinkristallinen Produktes werden je nach Teilchengröße und Art der Verknüpfung der Teilchen untereinander in verschiedene Kategorien eingeteilt.
Die Klassifizierung von Partikeln ist in Abbildung 3.5.2-1 dargestellt:

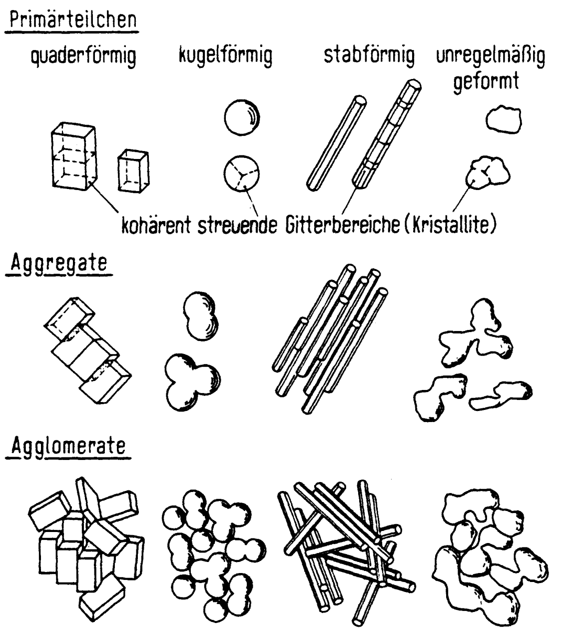


Abbildung 3.5.2-1: Kategorien zur Einteilung der Teilchen in Pulvern nach Form und Art der Verknüpfung untereinander [85]

- Primärteilchen: kleinste Teilchen verschiedener äußerer Geometrie, die, sofern sie kristallin aufgebaut sind, kohärent streuen. Die „äußere" (S_{BET}) und die „innere" (S_{PD}) spezifische Oberfläche sind bei bekannter Geometrie gleich groß.
- Aggregate: Zusammenschlüsse aus mehreren Primärteilchen, die über gemeinsame Flächen miteinander verknüpft sind. Die „innere" Oberfläche ist je nach Grad der Verknüpfung deutlich größer als die „äußere" Oberfläche.
- Agglomerate: Zusammenschlüsse von Primärteilchen über gemeinsame Kanten oder Ecken. Die „äussere" und „innere" Oberfläche sind gleich groß.

Die Bindung der einzelnen Primärteilchen aneinander ist in Aggregaten und Agglomeraten relativ stark und die zur Trennung der Primärteilchen voneinander nötigen Kräfte sind groß. Im Gegensatz dazu stehen die Flokkulate, das sind relativ locker zusammenhängende Primärteilchen, Aggregate oder Agglomerate, welche durch geringe Scherkräfte aufgespalten werden können.

Die Größe der Primärteilchen, d.h. der kleinsten Teilchen, ist bei einkristallinen Aufbau durch die Bestimmung der Reflexverbreiterung bei der Röngten- und Neutronenbeugung messbar.
Weitere Möglichkeiten zur Analyse von Größe und Verteilung von Primärteilchen bis hin zu Flokkulaten sind die Vermessung der einzelnen Teilchen unter dem Licht- bzw. Elektronenrastermikroskop. Problematisch ist der geringe Kontrast gleichartiger Kristallite bzw. Aggregate und Agglomerate in größeren Verbänden, wodurch eine genaue Analyse stark erschwert wird. Eine sehr leistungsfähige Messmethode zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen im Bereich zwischen 10 und 1000 Å ist die Röntgenkleinwinkelstreuung. Die Anwendung dieser Messmethode ist jedoch wegen der dazu benötigten komplizierten Messtechnik bislang weitgehend eingeschränkt. Auch der Tyndall-Effekt, also die Streuung von Laserstrahlung an kleinen Partikeln, wird genutzt. Die Partikelgrößenmessung mittels magnetischer Messmethoden ist auf Metalle beschränkt. Lediglich für auf Trägermaterialien aufgebrachte Metalle wird die Chemisorption, vor allem mit CO, H_2 und O_2, verwendet. Zur Partikelgrößenbestimmung wird praktisch der umgekehrte Weg verwendet, der im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurde, d.h. die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Metallteilchen ermöglicht bei bekannter Form die Berechnung ihrer Größe.

3.5.2 Spezifische Oberfläche

Die Oberfläche stellt normalerweise den katalytisch relevanten Teil des Katalysators dar. Daher muss die Katalysatoroberfläche über eine genügend große Anzahl von katalytisch aktiven Zentren verfügen. Diese Zentren sollte von den Edukten erreichbar sein, außerdem müssen die Produkte abgeführt werden können. Die Oberfläche von Photokatalysatoren muss darüberhinaus auch von der Strahlung erreichbar sein. Enge Porensysteme vergrößern zwar die Oberfläche, die Teile, die innerhalb der Poren liegen, sind aber sowohl für Photonen als auch für Gase und Stoffe in Lösung schwer zu erreichen.
Als Maß für die absolute Größe der Katalysatoroberfläche wird die spezifische Oberfläche verwendet. Die Messung der spezifischen Oberfläche S_{BET}, d.h. die Oberfläche pro Masse, ist im Vergleich mit der Messung anderer Größen relativ ungenau. Es existiert keine Messmethode, die universell einsetzbar ist und für alle Proben genaue Ergebnisse liefert. Sehr verbreitet ist die Methode der isothermen Stickstoff-Physisorption nach BET [9]. Sie ist zum Vergleich ähnlicher Proben untereinander gut einsetzbar. Die Grenzen dieser Messmethode liegen bei sehr kleinen Oberflächen sowie bei Partikeln mit kleinen Poren wie z.B. Zeolithen.

Die so ermittelte Oberfläche ist ein gutes Maß für die in wässrigen Lösungen zugängliche Oberfläche. Sie berücksichtigt jedoch nicht die mögliche Diffusionshemmung in engen Porensystemen und einen damit verbundenen langsamen Stoffaustausch innerhalb dieser Poren. REM-Aufnahmen zeigen jedoch keine Porosität der Katalysatoren.

Eine andere Messmethoden nutzt die Berechnung der Oberfläche anhand von Form und Größe ihrer kleinsten Teilchen.

3.5.3 Größe der optischen Bandlücke

Zur Bestimmung des maximal nutzbaren Anteils vom Lichtspektrum wird der Wendepunkt λ_R der Kurve der diffusen Reflexion gemessen. Statt der für Halbleiter häufig in der Literatur angegebenen optischen Bandlücke E_G wird im Rahmen dieser Arbeit λ_R bestimmt und verglichen, da es direkt ein Maß dafür ist, bis zu welcher Wellenlänge das Licht absorbiert wird. Der Umrechnungsfaktor ist: $E_G = (1240\ \text{eV/nm})/\ \lambda_R$.

Die beiden TiO_2-Modifikationen unterscheiden sich in ihrer Bandlücke und damit in ihrer Farbe und der Fähigkeit, Sonnenlicht zu absorbieren. Für die Verwendung als Pigment ist eine möglichst vollständige Reflexion aller Photonen im sichtbaren Bereich des Spektrums erwünscht. Aufgrund der kleineren Bandlücke absorbiert Rutil Photonen mit einer Wellenlänge von unter 409 nm, während Anatas unterhalb von 384 nm absorbiert. Dies führt zu einem leichten Gelbstich von Rutil.

Die Größe der optischen Bandlücke wird vor allem über die Phasenzusammensetzung bestimmt. Darüber hinaus lässt sie sich auch durch Dotierung des Titandioxids beeinflussen. Liegt die Größe der Kristallite unterhalb von rund 100 Å, so wird die Energieentartung der Bänder aufgehoben und die Kristallite zeigen quantenmechanisches Verhalten. Dadurch wird die Größe der Bandlücke drastisch erhöht.

Die Größe der optischen Bandlücke wird durch diffuse Reflektion bestimmt. Photonen, deren Energie unterhalb der optischen Bandlücke liegt, werden nahezu vollständig reflektiert, während Photonen mit genügend großer Energie absorbiert werden. Daher ist die Lage der Kante in der Kurve der diffusen Reflexion ein Maß für die Größe der optischen Bandlücke.

Die zur Ermittlung der elektrischen Bandlücke verwendete Methode der Messung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wird durch den sehr hohen elektrischen Widerstand von TiO_2 erschwert und daher kaum angewendet.

3.5.4 Azidität der Oberfläche

Unter den chemischen Eigenschaften von Titandioxid-Photokatalysatoren ist besonders die Azidität der Oberfläche zu nennen. Sie kann entscheidenden Einfluss auf die photokatalytische Aktivität haben [86]. Aufgrund eines möglicherweise erleichterten Abbaus von bereits an der Oberfläche adsorbierten Stoffen ist besonders für den Abbau der hier interessierenden basischen Amine die Azidität wichtig.

Festkörper wie Titandioxid können ebenso wie gelöste Stoffe als Brönstedt-Säuren oder -Basen wirken. Die Titanatome an der Oberfläche von TiO_2 sind von Sauerstoffatomen koordiniert, welche zur Ladungskompensation mit Wasserstoffatomen abgesättigt werden. Die so entstehenden >TiOH-Gruppen werden in Analogie zur Nomenklatur von Alkoholen auch als Titanol-Gruppen bezeichnet [57]. Ihnen kommt wegen ihrer Eigenschaft als Ursprung der in der Lösung tatsächlich oxidierenden Komponente $OH^{\bullet}$ besondere Bedeutung zu.

Die Hydroxylgruppen an der Titandioxid-Oberfläche sind amphoter. Sie können je nach pH-Wert deprotoniert werden:

$$>TiO^{-} + H^{+} \leftrightarrows TiOH$$

Außerdem ist eine Protonierung der Hydroxyl-Gruppen möglich:

$$>TiOH + H^{+} \leftrightarrows TiOH_2^{+}$$

Der pH-Wert, an dem die Oberfläche neutral ist, liegt für TiO_2 zwischen 4,7 und 6,7 [87].

Die Adsorptionsfähigkeit des Katalysators, besonders für basische Substanzen, wird durch den pH-Wert der Oberfläche stark beeinflusst. Der Abbau findet größtenteils über die Oxidation und anschließende Abspaltung von oberflächengebundenen Hydroxylgruppen statt, deren Konzentration durch die Azidität der Oberfläche stark verändert wird. Nach ihrer Oxidation und der Abspaltung wirken die gebildeten Hydroxylradikale in der Lösung als starke Oxidationsmittel. Durch die kurze Lebensdauer der Hydroxylradikale kann eine Adsorption der abzubauenden Substanzen auf der Oberfläche eine Erhöhung der katalytischen Aktivität bewirken. Die Adsorption muss nicht direkt auf dem katalytisch aktiven TiO_2 stattfinden, sondern kann auch auf anderen auf der Oberfläche befindlichen Substanzen wie z.B. überschüssigen Dotierungsmetalloxiden erfolgen.

Die höhere Azidität von Anatas gegenüber Rutil wird als entscheidend für die größere katalytische Aktivität der Anatas-Modifikation angesehen [88].

Zum Vergleich der Azidität verschiedener Oberflächen werden mehrere Parameter verwendet. Neben dem isoelektrischen Punkt, auch „zero-point-of-charge“ oder „Zeta-Potential“ genannt,

dem pH-Wert, bei dem an der Oberfläche gleich viele positive und negative Ladungen vorliegen, wird auch die Säure-Base-Titration der Oberfläche durchgeführt.
Die Methode der pH-Wert-Bestimmung von Festkörpern durch Titration mit organischen Basen wurde von *Tamele* beschrieben [89].
Die Titration von Feststoffen mit Basen bis zum Umschlag eines Indikators ist präparativ relativ wenig aufwendig. Im Vergleich zu Lösungen ist die Bestimmung des pH-Wertes von Feststoffoberflächen durch Titration jedoch deutlich problematischer. Die Indikatormenge bei der Feststofftitration spielt eine deutlich größere Rolle als bei der Titration von gelösten Stoffen, außerdem erfolgt die Gleichgewichtseinstellung sehr viel langsamer [90]. Problematisch ist auch die Probenvorbereitung, bei der adsorbierte Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt werden müssen, ohne ihre Azidität zu verändern. Als Titer wird in der Regel n-Butylamin verwendet. Die Titration erfolgt in aprotischen, organischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Toluol. Eine große Basenmenge entspricht einem niedrigen isoelektrischen Punkt.
Der Vergleich der Azidität von mehreren Proben erfolgt über die mit einem dem pH-Wert der Probe angepassten Indikator bis zu dessen Umschlag benötigten Basenmenge. Die Anwendung der Titration zur Bestimmung der absoluten Azidität ist zwar umstritten, bei sorgfältiger und für alle Proben identischer Durchführung zum direkten Vergleich ähnlicher Proben jedoch geeignet [91].

3.5.5 Katalytische Effektivität

Die katalytische Effektivität lässt sich nur durch Versuche unter definierten Bedingungen bestimmen. Für Photokatalysatoren dient die formale Quanteneffizienz zum Vergleich unterschiedlicher Kataylsatoren untereinander. Die formale Quanteneffizienz ist eine Größe, die sowohl vom Katalysator als auch von der abzubauenden Substanz und vom verwendeten Reaktor abhängt.
Daher gibt es keine Referenzsubstanz, sodass die Quanteneffizienzen nur für eine bestimmte Substanz gelten. Sie wird unter reproduzierbaren Bedingungen durch Abbauversuche bestimmt. Dazu wird die abzubauende Substanz photokatalytisch abgebaut und aus der Anfangssteigung der Abbaukurve und der bekannten Photonenanzahl die formale Quanteneffizienz berechnet. Die Anzahl der Photonen wird mit Hilfe einer photochemischen Reaktion bestimmt, die einen linearen Zusammenhang zwischen der einfallenden Strahlung und der Reaktionsrate besitzt. Diese Voraussetzung wird vom Kaliumferrioxalat-Aktinometer

erfüllt, welches den Wellenlängenbereich zwischen 250 und 580 nm abdeckt [92]. Ein chemisches Aktinometer bietet den Vorteil, dass es unter den gleichen Bedingungen wie der eigentliche Abbauversuch angewendet werden kann. Diesen Vorteil bieten photoelektrische Aktinometer nicht, sie sind in ihrer Anwendung jedoch deutlich einfacher und schneller.

Sowohl bei chemischen als auch bei elektrischen Aktinometern muss die Strahlungscharakteristik der verwendeten Lichtquelle berücksichtigt werden, um nur die Photonen mit ausreichender Energie berücksichtigen zu können.

3.6 Analyse von Titandioxid-Photokatalysatoren

3.6.1 Röntgenbeugung

Das Vorhandensein von aus Dotierungselementen bestehenden Fremdphasen und die Phasenzusammensetzung wird mit Hilfe der Röntgenbeugung bestimmt, die die quantitative Bestimmung von Anteilen kristalliner Phasen ermöglicht.

Die Phasenzusammensetzung wird aus allen Reflexen im Messbereich frei verfeinert. Die in der Literatur zur Analyse der Phasenzusammensetzung häufig verwendete Methode , lediglich das Verhältnis der Flächen der jeweils intensitätsstärksten Reflexe als Phasenzusammensetzung anzugeben, ergibt etwas weniger genaue Werte als die Verfeinerung mehrerer Reflexe und wird daher hier nicht verwendet. Aufgrund des geringen Untergrunds lassen sich auch geringe Phasenanteile zuverlässig verfeinern. Der Fehler bei der Bestimmung der Phasenanteile liegt bei unter 5 % des Phasenanteils der Minderheitkomponente.

Aus den Daten der röntgenographischen Untersuchung wird außer der Phasenzusammensetzung auch die Größe kohärent streuender Bereiche, d.h. von einzelnen Kristalliten ermittelt. Als Maß für die Kristallinität dient die mittlere Größe der Kristallite.

Mit Hilfe der Röntgenbeugung lässt sich die Kristallinität der Proben anhand der Reflexverbreiterung ausgewählter Reflexe messen und die „innere“ Oberfläche S_{PD} abschätzen. S_{PD} ist die Oberfläche aller Kristallite bei vollständiger Separierung. Die Größe der Kristallite ermöglicht in Kombination mit der Größe der „äußeren“ spezifischen Oberfläche S_{BET}, Rückschlüsse auf die Oberflächen der Kristallite und das Verhalten der Dotierung zu ziehen. Die Kristallinität kann aufgrund von vermehrten Kristalldefekten wie Grenzflächen und Versetzungen und einem dadurch veränderten Adsorptionsverhalten sowie aufgrund des bei sehr kleinen Kristalliten veränderten optischen Verhaltens ein Parameter sein, der die katalytische Aktivität beeinflusst. Die Größe der Kristallite dient einer von der BET-Messung unabhängigen Abschätzung der spezifischen Oberfläche. Dazu wird davon ausgegangen, dass alle Kristallite gleich große Kugeln mit dem Durchmesser der mittleren Kristallitgröße sind. Davon ausgehend wird die Oberfläche berechnet.

Tatsächlich sind nicht alle Teilchen kugelförmig. Eine Abweichung von der Kugelform führt zu einer größeren spezifischen Oberfläche. Aufgrund der großen freien Oberflächenenergie von Titandioxid sollten starke Abweichungen von der Kugelform jedoch kaum vorliegen.

Das Verhältnis aus „innerer“ und „äußerer“ Oberfläche kann Rückschlüsse auf das Verhalten der Probe während des Temperprozesses ermöglichen.
Zur Bestimmung der Reflexbreiten werden die jeweils intensitätsstärksten Reflexe der Titandioxidmodifikationen Anatas (101) und Rutil (110) mit Hilfe des Programms Peakfit [93] mit der Anpassungsfunktion VOIGT angepasst. Die anderen Reflexe von Anatas und Rutil im Messbereich sind deutlich intensitätsschwächer und überlagern sich zum großen Teil, sodass die zuverlässige Anpassung einzelner Reflexe stark erschwert wird.
Die Reflexverbreiterung setzt sich zusammen aus einem gerätespezifischen und einem probenspezifischen Teil. Die Halbwertsbreiten wurden mit der Funktion nach *Warren* zur Korrektur des Geräteeinflusses [94]

$$(HwBr_{Reflex})^2 = (HwBr_{Probe})^2 + (HwBr_{Gerät})^2 \qquad \text{Gleichung 3.6.1-1}$$

mit einer gemessenen Halbwertsbreite des Si (111)- Reflexes von 0,131° 2Θ korrigiert.
Die Korrekturfunktion ist streng nur für die Überlagerung von Gauß-Funktionen gültig. Eine einfach anwendbare Korrekturfunktion für die hier angepassten Voigt- bzw. Pseudovoigt-Funktionen existiert nicht. Der Anteil der Geräteeinflüsse an der Reflexverbreiterung ist durch die aufgrund der geringen Kristallitgröße großen Halbwertsbreiten der hier vermessenen Proben minimal, sodass die Verwendung der Gauß-Korrekturfunktion zulässig erscheint.
Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung [95] wird daraus die Kristallitgrößen L berechnet nach:

$$L = \frac{0{,}94 \cdot \lambda}{B(2\Theta) \cdot \cos\Theta} \qquad \text{Gleichung 3.6.1-2}$$

λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung

$B(2\Theta)$ = Halbwertsbreite des Reflexes (im Bogenmaß)

$\cos\Theta$ = Reflexlage in Θ

Die Bestimmung der Kristallitgröße aus anderen Reflexen als den oben angegebenen ergibt nur geringe Unterschiede.
Die so errechnete Kristallitgröße L ist die mittlere Länge des einkristallinen Bereiches senkrecht zu dem Reflex, aus dem die Kristallitgröße berechnet wird. Im weiteren Verlauf der Berechnungen, die auf dieser Kristallitgröße beruhen, werden die Kristallite als rund vorausgesetzt, d.h. es wird kein bevorzugtes Kristallwachstum entlang einer bestimmten Zellachse angenommen. Diese Annahme lässt sich mit den aus anderen Reflexen berechneten Kristallitgrößen bestätigen.

Die spezifische Oberfläche S_{PD} von Proben, die sowohl Anatas als auch Rutil enthalten, wird für beide Phasen getrennt berechnet und dann mit dem aus der Verfeinerung der Röntgenstrukturdaten erhaltenen Phasenanteil multipliziert und addiert.
Ein Vergleich zwischen „innerer“ und „äußerer“ Oberfläche zeigt die Art der Verknüpfung der Primärteilchen untereinander. Eine Betrachtung des Verknüpfungsgrades, d.h. des Verhältnisses S_{PD}/S_{BET} gibt den Anteil der „inneren“ Oberflächen an, die zur Verknüpfung der Primärteilchen untereinander genutzt werden.
Die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen ist möglich, aber bei den wenigen auswertbaren Reflexen hier nicht sinnvoll. Die Größe der Kristallite, Aggregate und Agglomerate unterliegt einer gewissen Verteilung. Diese Verteilung kann mehr oder weniger breit sein. Die Berechnung der Kristallitgröße und ihrer Verteilung erfolgt in der Regel durch Analyse der Linienverbreiterung bei der Röntgenbeugung. Sie erfolgt mittels Fourier-Analyse nach der Methode von *Warren* und *Averbach* [96]. Die Methode erfordert eine genaue Analyse der Form von mindestens zwei gut aufgelösten Reflexen. Daher ist eine sinnvolle Anwendung bei den teilweise überlagerten Reflexen von Anatas und Rutil aus den hier angefertigten Pulverdiffraktogrammen nicht möglich.
Die genaue Bestimmung der Zellparameter der Titandioxid-Photokatalysatoren könnte Hinweise auf die maximale Löslichkeit der Dotierungselement-Ionen in Titandioxid geben [18]. Die aus den im Rahmen dieser Untersuchungen aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogrammen bestimmten Zellparameter lassen jedoch aufgrund der starken Streuung der Werte keine Rückschlüsse auf die gelöste Dotierungsmenge zu.

3.6.2 Raman-Spektroskopie

Ausgewählte Katalysatoren wurden auch mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie von Anatas und Rutil unterscheiden sich die Raman-Spektren beider Phasen deutlich voneinander, sodass sich aus der Analyse der Spektren auf die qualitative Zusammensetzung schließen lässt. Eine quantitative Analyse der Zusammensetzung anhand der Raman-Spektren ist jedoch nicht sehr genau, da im Gegensatz zur Röngtenbeugung keine direkte Abhängigkeit der Signalintensität einer der beiden TiO_2-Phasen von der Substanzmenge besteht. Des Weiteren lassen sich durch die Verwendung der Raman-Spektroskopie weitere, im Röntgenpulverdiffraktogramm nicht sichtbare nicht kristalline Phasen erkennen, sodass z.B. dünne Schichten auf Oberflächen identifiziert werden können (siehe Kapitel 3.7.7 und 3.7.8).

Rutil kristallisiert in der Faktorgruppe D_{4h}. Im Raman-Spektrum sind zwischen 50 und 1000 cm^{-1} die in Tabelle 3.6.2-1 aufgeführten Banden zu erkennen [97]:

Tabelle 3.6.2-1: beobachtbare Banden im Raman-Spektrum von Rutil

Lage der Bande [cm^{-1}]	**Rasse**
144	B_{1g}
235	-
320-360	-
448	E_g
612	A_{1g}
827	B_{2g}

Anatas kristallisiert in der Faktorgruppe D_{4h}. Zwischen 50 und 1000 cm^{-1} können die in Tabelle 3.6.2-2 aufgeführten Banden beobachtet werden [97]:

Tabelle 3.6.2-2: beobachtbare Banden im Raman-Spektrum von Anatas

Lage der Bande [cm^{-1}]	**Rasse**
147	E_g
198	E_g
398	B_{1g}
515	A_{1g}, B_{1g}
640	E_g
796	Erster Oberton von 398 cm^{-1}

Im Rahmen dieser Arbeit werden Raman-Spektren qualitativ betrachtet und die Banden den bekannten Phasen durch Vergleich mit Literaturwerten zugeordnet.

3.6.3 Messung der spezifischen Oberfläche S_{BET}

Aufgrund der ähnlichen Proben und der sehr einfachen Anwendung erfolgt die Messung der spezifischen Oberfläche an allen Katalysatoren im Rahmen dieser Arbeit nach der BET-Methode.

Die BET-Methode nutzt die Adsorption von Gas auf der Substanzoberfläche. Die adsorbierte Gasmenge ist abhängig von Temperatur und Gasdruck. Durch Variation dieser beiden Parameter lässt sich die adsorbierte Menge zwischen Null und einer Kondensation des Gases variieren. Zur Oberflächenmessung wird genutzt, dass bis zu einem Druck p, der bei rund einem Viertel des Dampfdrucks p_0 bei der Messtemperatur liegt, lediglich eine monomolekulare Schicht auf der Feststoffoberfläche adsorbiert wird. Bei bekanntem Platzbedarf eines adsorbierten Gasteilchens lässt sich also aus dem Volumen des Gases die Fläche errechnen, auf der es adsorbiert wird. Als Messgas wird N_2 verwendet, da es von Titandioxid annähernd ausschließlich physisorbiert wird und Chemisorption praktisch keine Rolle spielt. Außerdem sind nahezu alle in der Literatur bestimmten spezifischen Oberflächen mit dieser Methode und diesem Messgas ermittelt, was den Vergleich mit Literaturwerten erleichtert.

Die Probe wird in einer Glasküvette mit flüssigem Stickstoff temperiert und mit Messgas N_2 begast. Das Volumen des Gases, dass bei bestimmten Drücken p_i von der Probe adsorbiert wird, wird gemessen. Um Messfehler durch die Probenküvette auszugleichen, wird eine leere, mit der Probenküvette identische Referenzküvette verwendet und die Differenz des bei bestimmten Drücken p_i adsorbierten N_2-Volumens gemessen.

Die Berechnung der Oberfläche erfolgt aus fünf Messpunkten p_i im Druckbereich zwischen 0,05 und 0,25 p_i/p_0 mit p_0 als Dampfdruck des Messgases bei der Messtemperatur. Aus der Steigung S und dem Y-Achsenabschnitt Y_{INT} der Auftragung der fünf gemessenen Druck-Volumen-Wertepaare erfolgt die Berechnung der spezifischen Oberfläche nach:

$$S_{BET} = \frac{CSA \cdot (6{,}023 \cdot 10^{23})}{(22414 cm^3 STP)(10^{18}\,\mathrm{nm}^2/\mathrm{m}^2)(S + Y_{INT})} \qquad \text{Gleichung 3.6.3-3}$$

CSA = von einem Molekül N_2 bedeckte Fläche (0,162 nm^2)

S = Steigung der Messkurve in g/cm^3

Y_{INT} = Y-Achsenabschnitt der Messkurve in g/cm^3

STP = Standarddruck

Die Volumendifferenz zwischen der Proben- und der Referenzküvette wird für Proben mit einer spezifischen Oberfläche von über 5 m^2/g aus der Einwaage mit einer mittleren Probendichte von 3,922 g/cm^3 berechnet. Bei Proben mit einer kleineren spezifischen Oberfläche wird die Volumendifferenz durch Befüllen der beiden Küvetten mit Helium gemessen.

Die Probemenge lag bei allen Messungen zwischen 0,3 und 0,5 g.

3.6.4 Messung des Adsorptionsverhaltens der Titandioxid-Oberfläche

Die Messung des Adsorptionsverhaltens erfolgt über die Menge an adsorbiertem n-Butylamin. Um die Oberfläche von Wasser und anderen Verunreinigungen zu reinigen, wird die Probe für 1 Stunde bei 100 °C im Stickstoffstrom erhitzt. Eine Menge von rund 0,5 g wird in mit Natrium absolutiertem Toluol suspendiert. Als Indikator werden 5 Tropfen einer Lösung von 43,66 mg Methylrot in 50 ml absolutiertem Toluol hinzugesetzt, die Oberfläche des Katalysators färbt sich rot. Der Umschlagsbereich des Indikators in wässriger Lösung liegt bei pH-Werten von 6-7,6. Die Titration erfolgt mit einer 0,01-molaren Lösung von n-Butylamin in absolutiertem Toluol bis zur gelben Farbe des Indikators.

Der Indikator Methylrot hat sich als für die meisten Katalysatoren verwendbar erwiesen. Lediglich bei den mit Vanadium und einigen mit Aluminium dotierten Katalysatoren war das Adsorptionsvermögen des Katalysators so gering, dass der Indikator nicht verwendet werden konnte. Ein Indikator mit einem anderen Umschlagsbereich wurde nicht verwendet, da die so gewonnenen Ergebnisse nicht mit den anderen Proben vergleichbar gewesen wären. Die mit V, Nb und Fe dotierten Katalysatoren besitzen eine z.T. starke Eigenfarbe, die die Erkennung des Umschlagpunktes erschwert oder unmöglich macht.

3.6.5 Messung der photokatalytischen Effektivität

Die Bestimmung der katalytischen Aktivität einiger ausgewählter Katalysatoren wurde von Herrn Dr. *M. Klare* [50] und Herrn Dipl.-Chem. *T. Ebbinghaus* [98] im Arbeitskreis von Herrn Professor Dr. *J.A.C. Broekaert* an der Universität Dortmund durchgeführt. Zur Vergleichbarkeit der verschiedenen Katalysatoren wurden unter gleichen Messbedingungen Abbauversuche an Diethylamin durchgeführt und aus der Anfangssteigung der Abbaukurve die formale Quanteneffizienz FQE bestimmt.

3.7 Ergebnisse der Untersuchungen an reinen und dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen an reinen und dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren zusammengestellt und diskutiert.

3.7.1 Undotierte Katalysatoren

Zum Vergleich mit dotierten Katalysatoren wurden unter gleichen Herstellungsbedingungen undotierte Katalysatoren hergestellt und analysiert (siehe Tabelle 3.7.1-1).

Tabelle 3.7.1-1: Parameter undotierter Titandioxid-Photokatalysatoren; Abürzungen siehe S. 162

T_T [°C]	Phasen-anteil A:R [%]	HwBr [°2Θ]	L [Å]	S_{PD} [m²/g]	S_{BET} [m²/g]	Verhältnis S_{PD}/S_{BET}	λ_R [nm]	Menge n-Butylamin [mmol/g]	FQE [98]
400	98 A 2 R	0,6937 /	122,7 /	114,96	63,7	1,805	389	0,065	/
450	86 A 14 R	0,4989 0,3844	170,6 222,4	80,01	36,3	2,204	399	0,060	/
500	33 A 67 R	0,3310 0,2671	257,2 320,1	47,65	7,0	6,807	409	0,027	0,0009
600	2 A 98 R	/ 0,2100	/ 407,0	35,32	0,58	60,87	412	0,015	/
750	100 R	0,1202	711,1	19,85	0,15	132,3	412	0,020	/

Mit steigender Tempertemperatur T_T sinkt der Anatas-Anteil der undotierten TiO_2-Photokatalysatoren bei steigendem Rutil-Anteil (siehe Abbildung 3.7.1-1). Dies ist durch die höhere thermodynamische Stabilität der Rutil-Phase bei hohen Temperaturen bedingt.

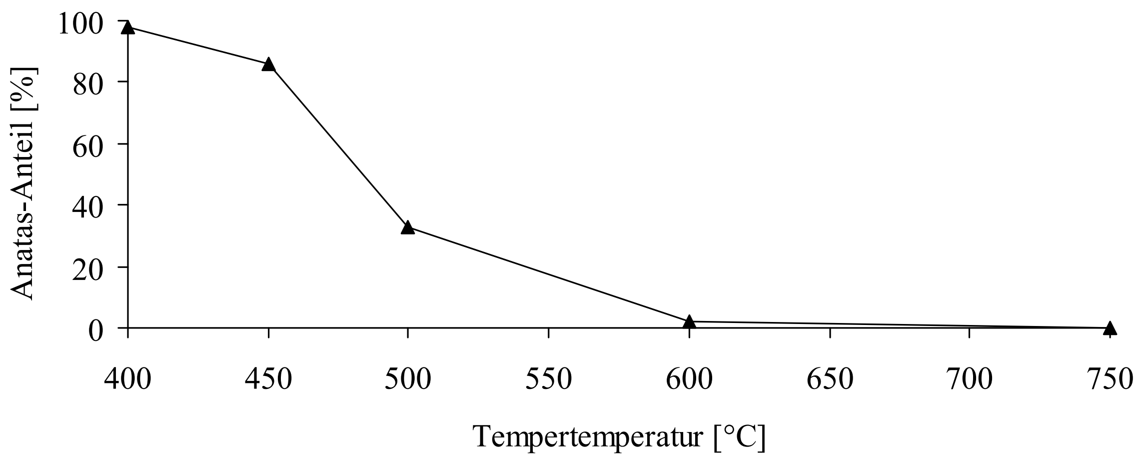


Abbildung 3.7.1-1: Anatas-Anteil undotierter Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T

Bereits bei relativ niedrigen Tempertemperaturen erfolgt eine Bildung der Rutil-Modifikation. Ab 450 °C ist ein signifikanter Rutil-Anteil vorhanden, ab 600 °C ist die Phasenumwandlung praktisch vollständig.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugung werden qualitativ durch die Raman-Streuung bestätigt.

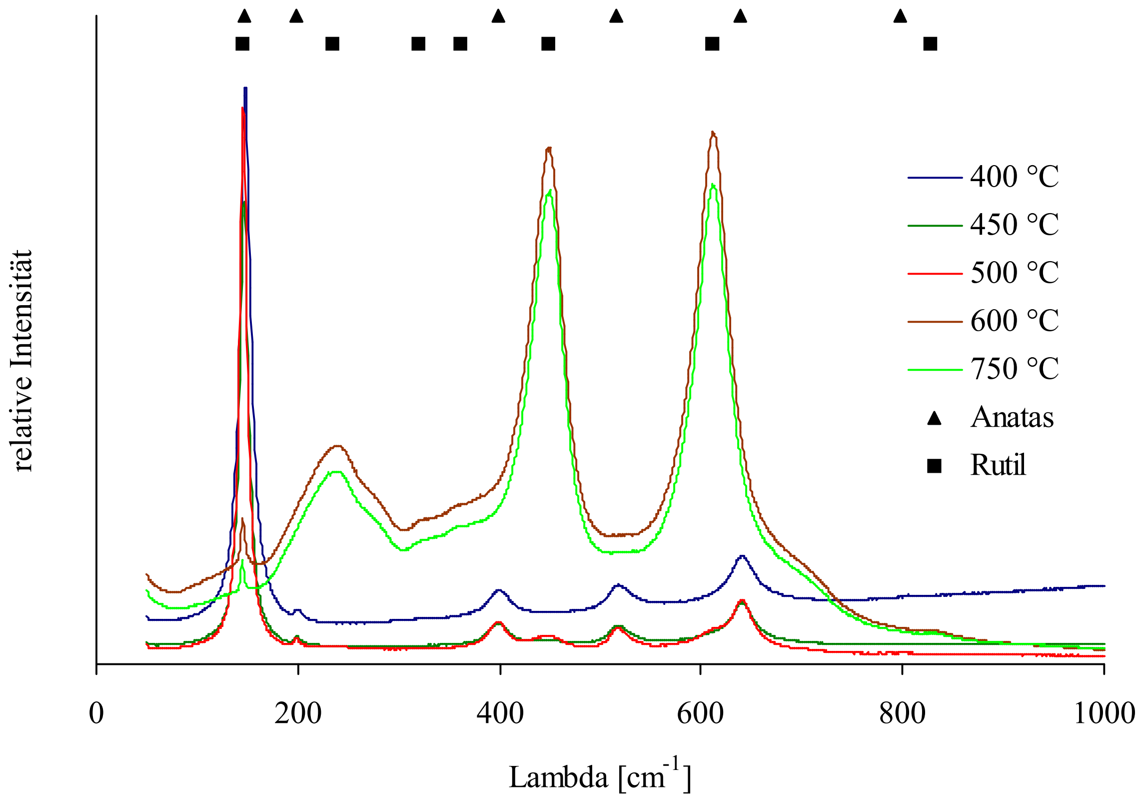


Abbildung 3.7.1-2: Raman-Spektren von bei verschiedenen Temperaturen getemperten undotierten Titandioxid-Photokatalysatoren; die schwarzen Symbole zeigen die Lage der Anatas- und Rutil-Banden an.

Das Raman-Spektrum des bei 400 °C getemperten Katalysators (98 % Anatas, 2 % Rutil) zeigt die aus der Literatur bekannten Banden der Anatas-Modifikation. Die Bande bei 796 cm^{-1} (1. Oberton von Bande bei 398 cm^{-1}) ist sehr breit und wenig intensiv und daher kaum zu erkennen. Banden von Rutil sind nicht zu erkennen. Das Spektrum des bei 450 °C getemperten Katalysators (86 % Anatas, 14 % Rutil) zeigt deutlich die Raman-Banden der Anatas-Modifikation. Die intensivsten Banden der Rutil-Phase bei 448 cm^{-1} und 612 cm^{-1} sind nur sehr schwach sichtbar. Andere Banden der Rutil-Phase können nicht beobachtet werden.

Das Raman-Spektrum des bei 500 °C getemperten Katalysators (67 % Anatas, 33 % Rutil) zeigt Banden der beiden Phasen Anatas und Rutil. Die Anatas-Banden sind bis auf die bei 796 cm^{-1} klar zu erkennen. Die intensiven Banden der Rutil-Phase bei 448 cm^{-1} und 612 cm^{-1} sind deutlich, die weniger intensive Bande bei 235 cm^{-1} ist schwach und die bei 320 cm^{-1}, 360 cm^{-1} und 827 cm^{-1} gar nicht zu erkennen. Die Bande bei 144 cm^{-1} ist durch die sehr

intensive Bande der Anatas-Phase bei 147 cm^{-1} verdeckt. Die Spektren der bei 600 °C und 750 °C getemperten Katalysatoren (2 % Anatas, 98 % Rutil bzw. 100 % Rutil) zeigen nur Banden der Rutil-Phase. Die intensitätsstärkste Bande der Anatas-Phase bei 147 cm^{-1} ist durch eine Bande der Rutil-Phase überlagert, die anderen Banden der Anatas-Phase sind nicht intensitätsstark genug, um beobachtet werden zu können. Banden von Fremdphasen sind in keinem der Raman-Spektren zu sehen.
In den Raman-Spektren sind vor allem die Banden der Anatas-Phase zu erkennen. Die Banden der Rutil-Phase können nur bei relativ großen Anteilen von über rund 10 % beobachtet werden. Dies kann auch bei Raman-Spektren eines Gemenges aus gleichen Anteilen Anatas und Rutil beobachtet werden. Die Raman-Spektren widersprechen nicht den Röntgenbeugungs-Experimenten, sind aber bei geringen Anteilen einer Phase nicht aussagekräftig genug, um eindeutig das Vorhandensein einer Phase (vor allem von Rutil) zu zeigen.

Die bei niedrigen Tempertemperaturen diffusen Röntgen-Reflexe werden bei höheren T_T schärfer (siehe Abbildung 3.7.1-3).

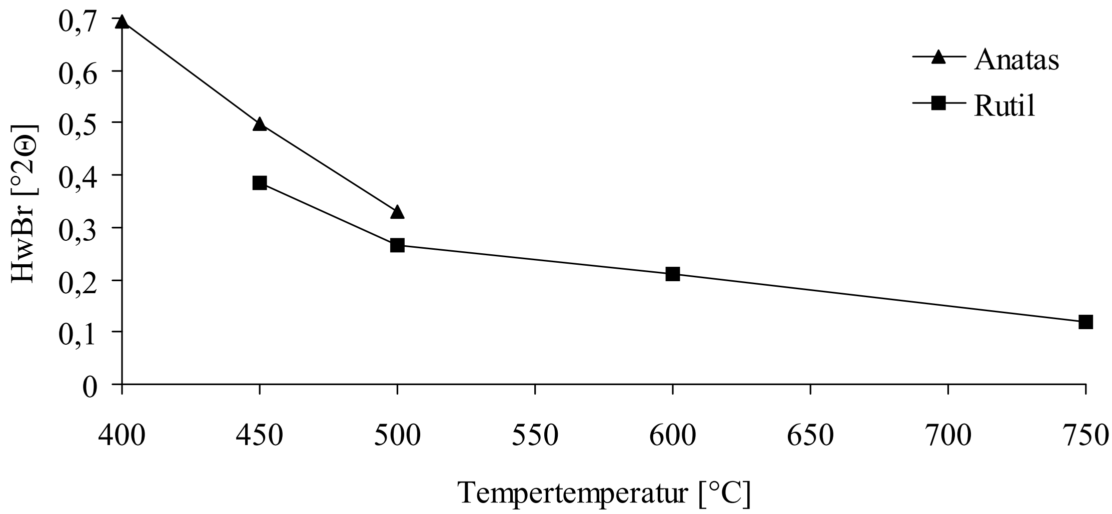


Abbildung 3.7.1-3: Halbwertsbreite des (101)-Reflexes der Anatas-Phase und des (110)-Reflexes der Rutil-Phase von undotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T

Dabei sind die Reflexe der Rutil- schärfer als die der Anatas-Phase.

Aus den Reflexbreiten wird die durchschnittliche Größe der Kristallite berechnet (siehe Abbildung 3.7.1-4).

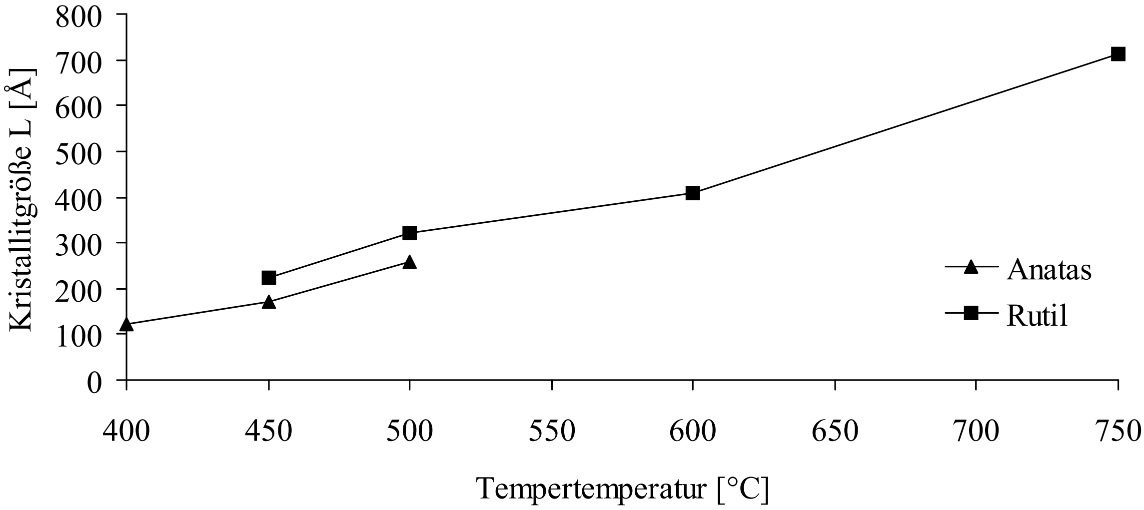


Abbildung 3.7.1-4: Durchschnittliche Kristallitgröße L von undotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T

Die durchschnittliche Kristallitgröße steigt mit steigender Tempertemperatur T_T stark an. Dies ist aus Untersuchungen bereits bekannt [99]. Dabei sind die Rutil-Kristallite größer als die der Anatas-Phase.

Diese Vergrößerung der Kristallite mit steigender Tempertemperatur lässt sich auch anhand von REM-Aufnahmen erkennen.

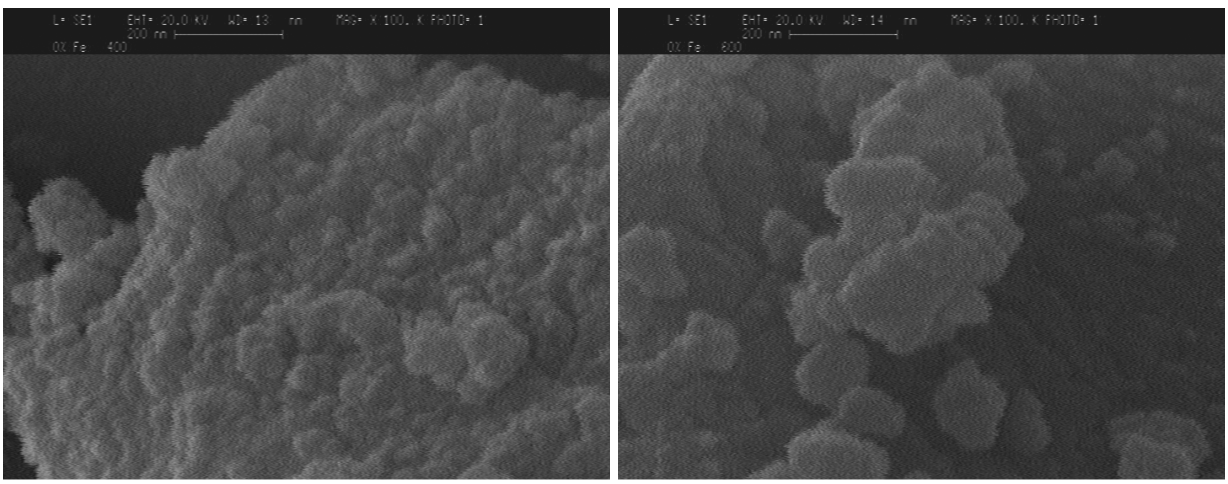


Abbildung 3.7.1-5: REM-Aufnahmen von a) bei 400 °C (links) und b) bei 600 °C (rechts) getemperten undotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in 100000-facher Vergrößerung; die oben in der Abbildung angegebene Linie entspricht 200 nm.

Der bei 400 °C getemperte Katalysator besteht aus kleinen, zusammengesinterten Partikeln. Der Durchmesser der kleinen Partikel beträgt 20-100 nm. Der bei 600 °C getemperte Katalysator besteht aus größeren Partikeln mit Durchmessern von 100-300 nm. Diese größeren Partikel sind stärker zusammengesintert als die kleinen Partikel bei niedrigen Tempertemperaturen. Es sind keine Poren zu erkennen.

Aus der durchschnittlichen Kristallitgröße lässt sich die spezifische Oberfläche S_{PD} berechnen. S_{PD} ist die „innere" Oberfläche unter der Annahme von gleich großen und kugelförmigen Kristalliten.

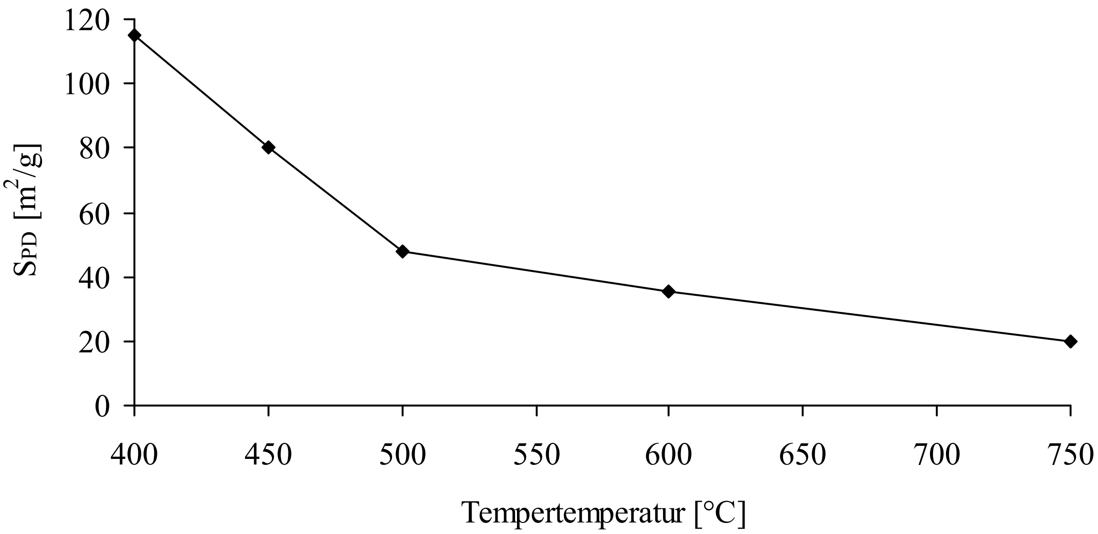


Abbildung 3.7.1-6: Aus PD-Daten berechnete spezifische Oberfläche S_{PD} von undotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T

Die spezifische Oberfläche S_{PD} sinkt mit steigender Tempertemperatur T_T.

Die undotierten TiO_2-Photokatalysatoren besitzen eine ebenfalls mit steigender Tempertemperatur T_T abnehmende spezifische Oberfläche S_{BET}. Die aus PD-Daten berechnete spezifische Oberfläche S_{PD} ist jedoch größer als S_{BET} (siehe Abbildung 3.7.1-7).

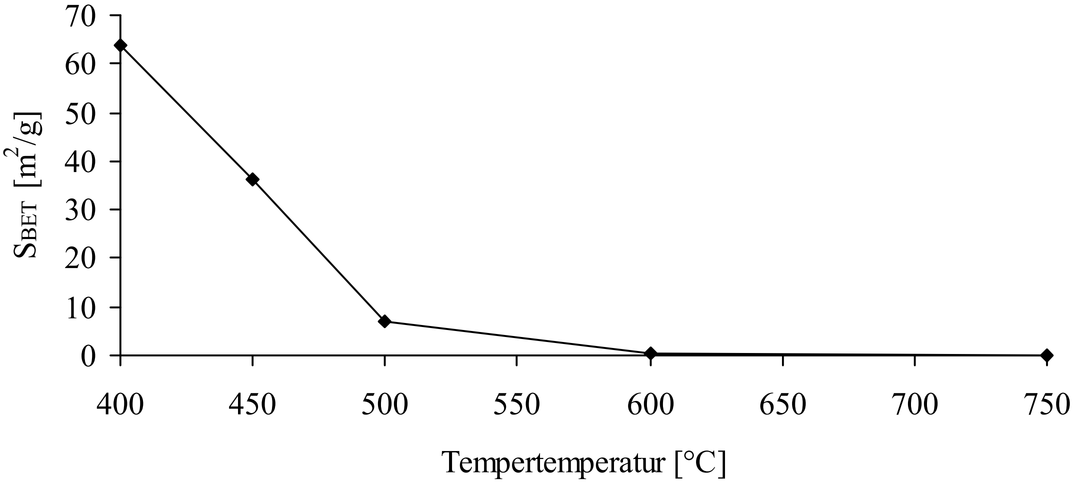


Abbildung 3.7.1-7: spezifische Oberfläche S_{BET} von undotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T

Die Verkleinerung der Oberfläche ist durch verstärkte Sinterprozesse bei hohen Temperaturen bedingt.

Das Verhältnis der „inneren“ zur „äußeren“ spezifischen Oberflächen S_{PD}/S_{BET} steigt mit steigender T_T drastisch an (siehe Abbildung 3.7.1-8).

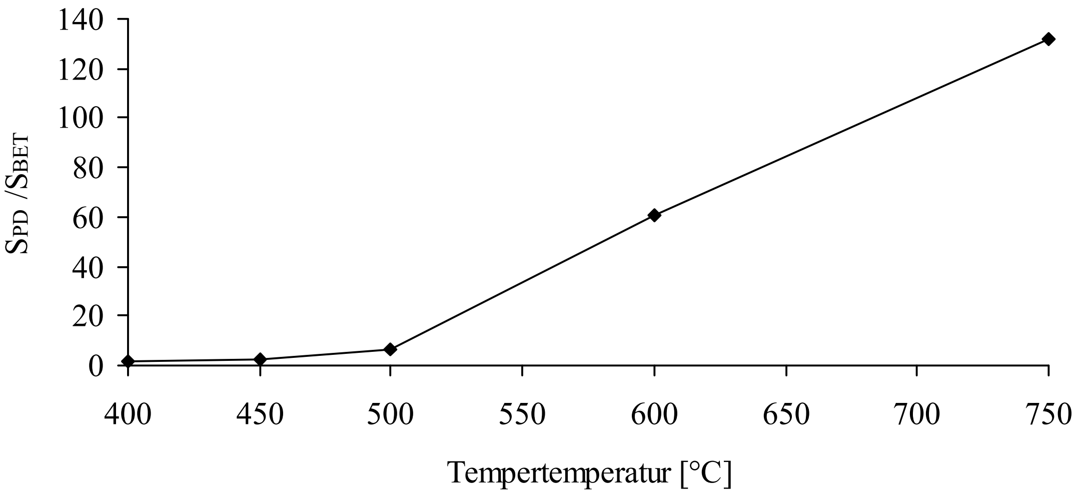


Abbildung 3.7.1-8: Verhältnis S_{PD}/S_{BET} der aus PD-Daten berechneten und aus BET-Messungen erhaltenen spezifischen Oberflächen undotierter Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T

Während das Verhältnis S_{PD}/S_{BET} bei niedrigen Tempertemperaturen noch bei ungefähr 2 liegt, steigt es zu hohen T_T auf über 130 an. Bei niedrigen Tempertemperaturen können große Teile der Oberfläche bei der BET-Messung von N_2 erreicht werden („äußere Oberfläche“), bei hohen T_T hingegen ist ein großer Teil der Oberfläche („innere Oberfläche“) nicht erreichbar. Dies ist durch stärker zusammengesinterte Kristallite bedingt.

Die optische Reflexion von Photohalbleitern wie Titandioxid ist ein wichtiges Kriterium für den Einsatz als Pigment und als Photokatalysator. Für katalytische Anwendungen sollte möglichst viel von dem einfallenden Licht von der Substanz aufgenommen werden, um für Reaktionen genutzt werden zu können. Für undotierte Titandioxid-Photokatalysatoren wurden folgende Kurven der optischen Reflexion gemessen (siehe Abbildung 3.7.1-9).

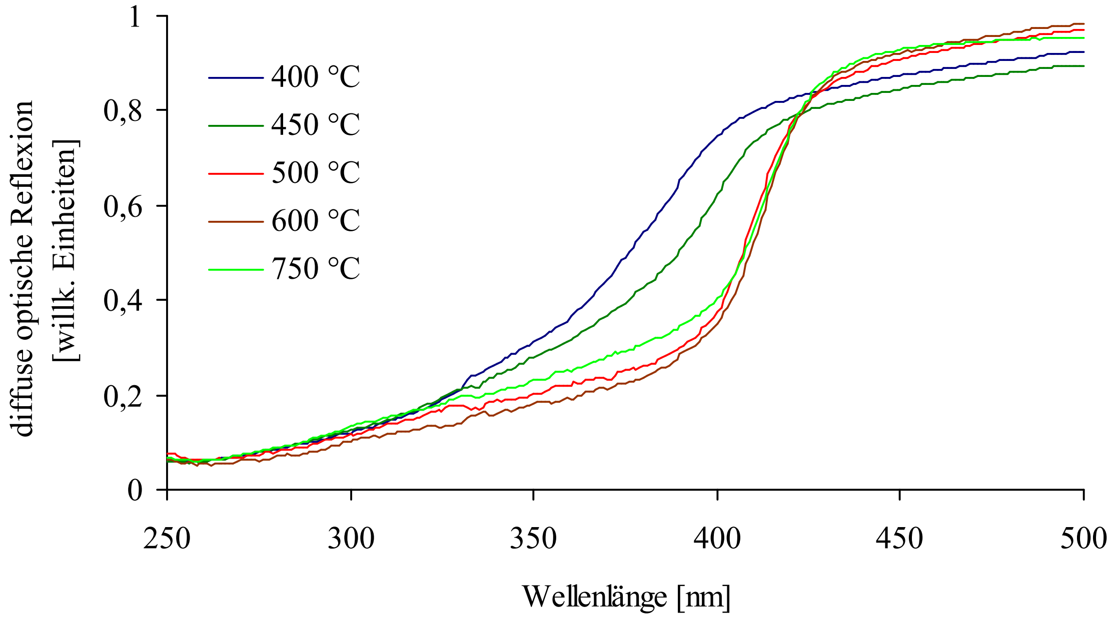


Abbildung 3.7.1-9: Kurven der optischen Reflexion an undotierten Titandioxid-Photokatalysatoren bei verschiedenen Tempertemperaturen T_T in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Die Kurven optischer Reflexion von bei 400 °C und bei 450 °C getemperter Katalysatoren sind relativ diffus, d.h. der Übergang von beinahe totaler Reflexion bis zur totalen Absorption aller einfallender Photonen erstreckt sich über einen weiten Wellenlängenbereich. Dies kann an der geringen Kristallitgröße liegen. Ab einer Größe von weniger als 100 Å beginnt ein Halbleiter, quantenmechanisches Verhalten zu zeigen. Die Energieentartung von Valenz- und Leitungsband wird aufgehoben. Dabei vergrößert sich die Bandlücke [100].

Bei höheren Temperaturen getemperte Katalysatoren mit größeren durchschnittlichen Kristallitgrößen zeigen einen schärferen Übergang der optischen Reflexion.

In den Katalysatoren, die bei 450 °C und 500 °C getempert wurden, liegen sowohl Anatas als auch Rutil in großen Anteilen (mind. 14 %) vor (siehe Abbildung 3.7.1-1). In der Kurve optischer Reflexion ist jedoch nur eine Stufe zu erkennen.

Zum besseren Vergleich von verschiedenen Katalysatoren wird der Wendepunkt in der Kurve der diffusen Reflexion λ_R als eine charakteristische Größe für die von dem Katalysator absorbierte Strahlung bestimmt. Die Absorptionskante für undotierte Katalysatoren verschiebt sich mit steigender Tempertemperatur bis ca. 500 °C zu höheren Wellenlängen. Sie steigt zu noch höheren Tempertemperaturen noch etwas an (siehe Abbildung 3.7.1-10).

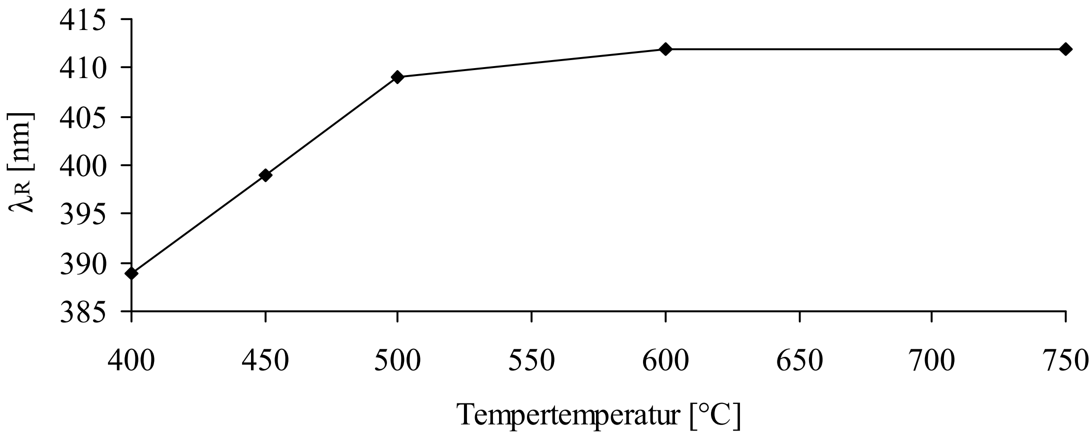


Abbildung 3.7.1-10: Wendepunkt der Kurve der diffusen optischen Reflexion λ_R für undotierte Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Tempertemperatur

Dies ist durch den zu höheren Tempertemperaturen hin steigenden Anatas-Anteil und die kleinere Bandlücke der Anatas-Phase gegenüber der Rutil-Phase bedingt (siehe Seite 11).

Die Adsorptionsfähigkeit der undotierten Katalysatoren ist stark abhängig von der Tempertemperatur (siehe Abbildung 3.7.1-11).

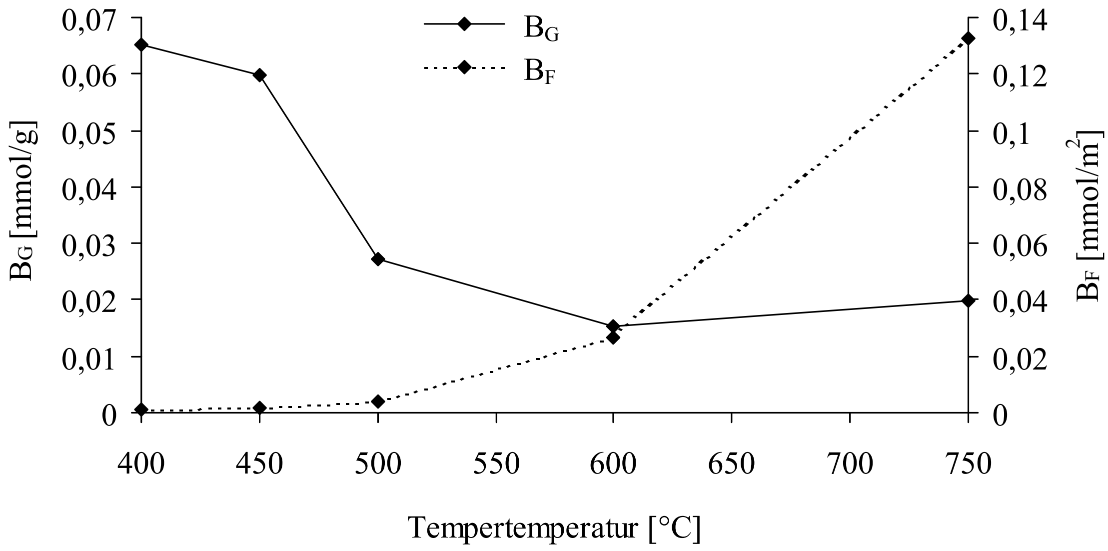


Abbildung 3.7.1-11: Gewichtsbezogene (B_G in mmol/g) und flächenbezogene (B_F in mmol/m^2) Menge der von undotierten Titandioxid-Photokatalysatoren adsorbierten Menge n-Butylamin in Abhängigkeit von der Tempertemperatur

Die massenbezogene Menge an n-Butylamin B_G sinkt mit steigender Tempertemperatur deutlich ab. Dies ist vor allem durch die drastisch sinkende spezifische Oberfläche S_{BET} bedingt. Die um S_{BET} korrigierte flächenbezogene Basenmenge B_F dagegen steigt an, d.h. die Dichte der Zentren, an denen n-Butylamin adsorbiert wird, steigt mit steigender Tempertemperatur an. Der sehr starke Anstieg wird durch die großen Fehler bei hohen Tempertemperaturen verfälscht. Bei hohen T_T ist S_{BET} sehr klein und relativ ungenau bestimmt, sodass der Anteil der Katalysatoroberfläche im zur Titration verwendeten Glaskolben gegenüber der gesamten Oberfläche klein wird. Die Zunahme von B_F ist nicht durch eine leichte Reduktion der Oberfläche bedingt, da aus Untersuchungen an reduziertem TiO_2 bekannt ist, dass durch die Reduzierung der isoelektrische Punkt steigt, was einer sinkenden Basenmenge entspricht [87].

Aus Zeitgründen war eine Untersuchung der formalen Quanteneffizienz nur bei dem bei 500 °C getemperten Katalysator möglich.

3.7.2 Aluminium-dotierte Katalysatoren

Aluminium erfüllt mehrere für Dotierungselemente wünschenswerte Eigenschaften. So ist Aluminiumoxid Al_2O_3 in Wasser sowie bei den in normalen Abwässern vorkommenden pH-Werten und Verunreinigungen praktisch unlöslich. Aluminiumoxid ist im Gegensatz zu Eisenoxid Fe_2O_3 auch unter den starken Redox-Bedingungen der TiO_2-Photokatalyse kaum zu reduzieren. Es ist ungiftig, in großen Mengen verfügbar und preiswert.

Die Löslichkeiten von Aluminiumoxid in Anatas und Rutil unter den für Photokatalysatoren relevanten Bedingungen sind nur wenig untersucht. Phasendiagramme des Systems Al_2O_3-TiO_2 [101] existieren lediglich für sehr hohe Temperaturen von über 1000 °C. Al_2O_3 wird als in TiO_2 weitgehend unlöslich angegeben. In diesem System ist eine ternäre Verbindung unterhalb von ca. 1150 °C nicht bekannt, darüber erfolgt die Bildung von Al_2TiO_5. Die Löslichkeit in Rutil ist stark temperaturabhängig, bei Temperaturen von über 1200 °C wird sie mit 0,62 % angegeben, bei 1426 °C mit 1,97 % [102].

Der Ionenradius von Al^{3+} in oktaedrischer Koordination liegt mit 54 pm [103] unter dem von Ti^{4+} in oktaedrischer Koordination mit 61 pm [103]. Die geringe Größe und die Oxidationsstufe von +III lassen eine geringe Löslichkeit von Al^{3+} im Ti(IV)-oxid erwarten.

Untersuchungen an der Rutil-Modifikation [104] ergaben eine etwas geringere Löslichkeit von Al^{3+} als von Fe^{3+}. Diese wurde bei Temperaturen von 1000 °C mit $\sim 6 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}, das entspricht 0,2 %, bestimmt. Aus Untersuchungen zur Löslichkeit von Fe^{3+} in Anatas und Rutil [105] ist bekannt, daß für Fe^{3+} die Löslichkeit in Anatas mit ≥ 1 % rund 10 mal größer ist als in Rutil. Davon ausgehend kann die Löslichkeit von Al^{3+} bei hohen Temperaturen in Anatas von ca. 0,5 % und in Rutil von ca. 0,05 % abgeschätzt werden.

$AlCl_3$ wird bei der Herstellung von Pigment-TiO_2 mittels Gasphasenpyrolyse aus $TiCl_4$ zugesetzt, um den Rutil-Anteil zu erhöhen.

Bislang existieren wenige Untersuchungen über Aluminium als Dotierungselement für Titandioxid-Photokatalysatoren [72]. Die bisher gemachten Untersuchungen befassen sich mit Gemengen aus TiO_2 und Al_2O_3 mit sehr hohen Al_2O_3-Anteilen von 10-75 Gew.-%, sodass man nicht von Dotierung sprechen kann. Die erhöhte photokatalytische Aktivität dieser Katalysatoren wird der guten Adsorptionswirkung der Aluminiumoxid-Phase (mit S_{BET} von ~ 480 m^2/g) zugeschrieben [72].

Die Autoren berichten von einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und von kleineren Kristalliten mit steigender Al-Konzentration sowie von einer verminderten Bildung der Rutil-Phase.

Aluminium-Ionen Al^{3+} können als n-Dotierung Ladungsträger lokalisieren. Außerdem werden durch den im Vergleich zu Ti^{4+} unterschiedlichen Ionenradius Gitterspannungen erzeugt, die die katalytische Effektivität beeinflussen können.

Um den Übergang vom amorphen Edukt zum kristallinen Produkt während des Tempervorgangs zu untersuchen, wurden von Herrn Dipl.-Chem. *U. Koops* an der Universität Mainz In-situ-Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Dazu wurde mit 0,5 % Al dotiertes Edukt an Luft bei Temperaturen von 400 °C, 500 °C, 600 °C und 700 °C über 22 h erhitzt. Eine sinnvolle Verfeinerung von Zellparametern und Phasenzusammensetzung war wegen des starken Untergrundes und durch Probeveränderungen (Aufblähen bei der Oxidation der organischen Bestandteile) und –verluste während der Messung nicht möglich.

Zuerst erfolgte eine Messung des Edukts bei einer Temperatur von 40 °C. Anschließend wurde die Probe mit ca. 100 °C/min auf die Messtemperatur aufgeheizt, bei der 20 Messungen von je 1 h Dauer erfolgten.

Die starken, scharfen Reflexe bei 26,5°, 54,3° und 80,3° 2Θ gehören zu dem Pt-Heizband, welches als Unterlage und Heizung für die Probe dient. Das zu Beginn der Messung vollständig bedeckte Heizband wird teilweise durch Gasentwicklung der Probe und damit verbundene Probeverluste sichtbar.

Das amorphe Edukt bildet bei einer Tempertemperatur von 400 °C erst nach 10 h sehr kleine Kristallite aus, erkennbar an den sehr breiten Reflexen (siehe Abbildung 3.7.2-1, Seite 50). Die Reflexe werden im weiteren Verlauf der Messung immer schärfer, die Kristallisation erreicht gegen Ende des Messzeitraums von 22 h ein Maximum. Reflexe von Rutil oder einer Al-haltigen Phase sind nicht zu erkennen.

Bei der bei 500 °C getemperten Probe (siehe Abbildung 3.7.2-2, Seite 50) erfolgt die Kristallisation sehr viel schneller, nach 6-8 h kann ein weiteres Kristallwachstum nicht mehr beobachtet werden. Es lassen sich keine Reflexe außer denen von Anatas und Platin beobachten.

Während des Tempervorgangs bei 600 °C (siehe Abbildung 3.7.2-3, Seite 51) erfolgt die Kristallisation der Anatas-Phase noch schneller als bei 500 °C. Bereits nach kurzer Zeit treten hier jedoch auch Reflexe von Rutil auf. Der Rutil-Anteil steigt an, bis er nach ca. 8 h ein Maximum erreicht.

Bei 700 °C (siehe Abbildung 3.7.2-4, Seite 51) sind nur bei der ersten Messung Reflexe von Anatas zu beobachten. Die bei der ersten Messung noch diffusen Rutil-Reflexe werden sehr schnell schärfer, bis die Kristallisation nach ca. 3 h abgeschlossen ist.

Die In-situ-Röntgenpulverdiffraktogramme bestätigen die bei den undotierten Katalysatoren gewonnenen Erkenntnisse. Steigende Tempertemperaturen erhöhen die Kristallinität der Katalysatoren sowie den Rutil-Anteil. Die Messungen zeigen, dass eine starke Veränderung der Phasenzusammensetzung und der Kristallinität nur zu Anfang des Tempervorgangs erfolgt. Lediglich bei den bei 400 °C getemperten Katalysatoren erscheint eine leichte Veränderung der Kristallinität nach 20 h noch möglich. Unter der für alle anderen Katalysatoren verwendeten Temperdauer von 15 h ist davon auszugehen, dass Kristallinität und Phasenzusammensetzung einen Endpunkt erreicht haben und eine weitere Verlängerung des Tempervorgangs die Katalysatoren nicht weiter verändert.

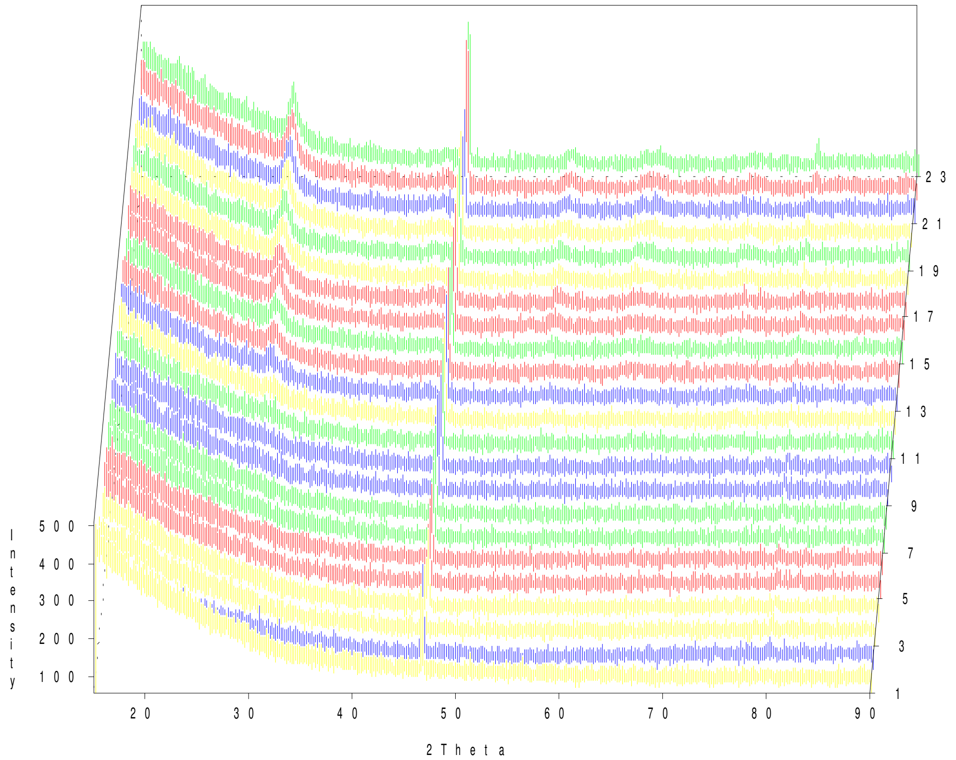


Abbildung 3.7.2-1: In-situ-Röntgenpulverdiffraktogramme von je 1 h Dauer eines Titandioxid-Photokatalysators mit 0,5 % Al-Dotierung bei einer Temperatur von 400 °C

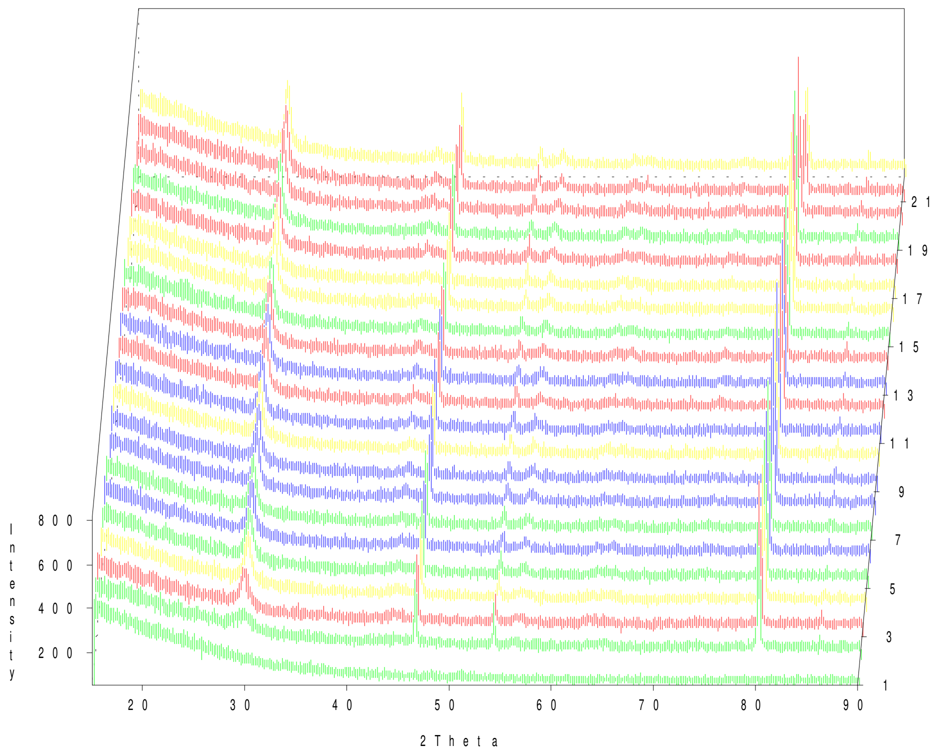


Abbildung 3.7.2-2: In-situ-Röntgenpulverdiffraktogramme von je 1 h Dauer eines Titandioxid-Photokatalysators mit 0,5 % Al-Dotierung bei einer Temperatur von 500 °C

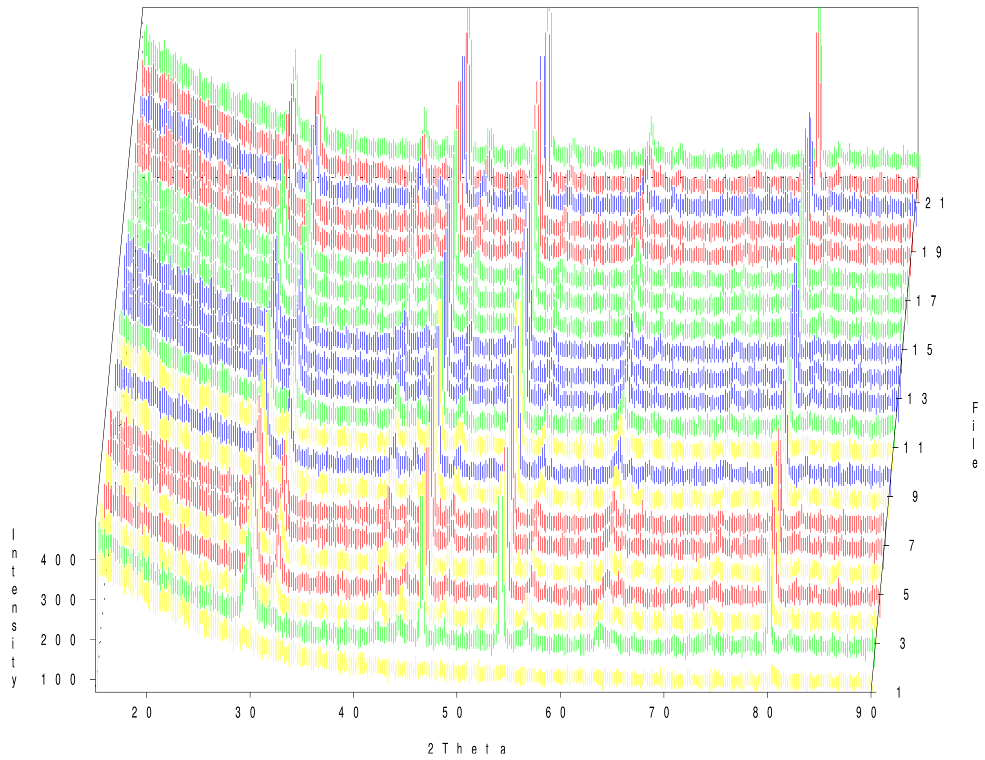


Abbildung 3.7.2-3: In-situ-Röntgenpulverdiffraktogramme von je 1 h Dauer eines Titandioxid-Photokatalysators mit 0,5 % Al-Dotierung bei einer Temperatur von 600 °C

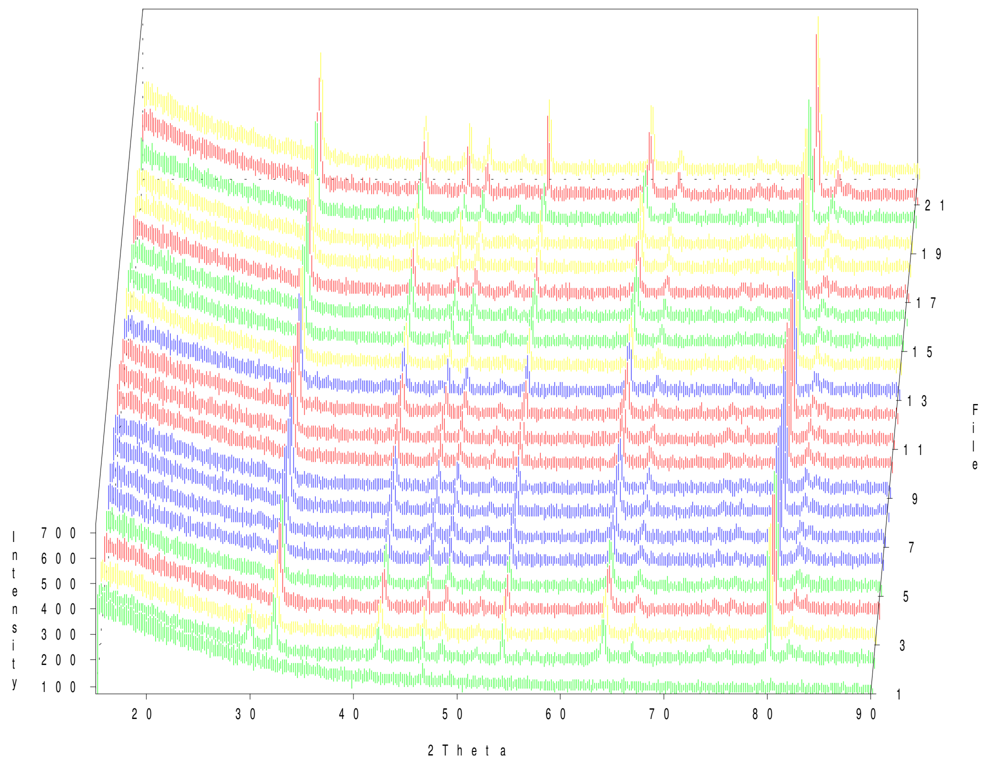


Abbildung 3.7.2-4: In-situ-Röntgenpulverdiffraktogramme von je 1 h Dauer eines Titandioxid-Photokatalysators mit 0,5 % Al-Dotierung bei einer Temperatur von 700 °C

Die Konzentration der Dotierung mit Aluminium wird von 0,5 % bis 3 % variiert, die Tempertemperatur beträgt 400 °C bzw. 500 °C.

Mit 0,5 % Al dotierte Katalysatoren wurden in einem weiteren Temperaturbereich von 400 °C bis 750 °C untersucht. Diese Al-Konzentration hat sich in Abbauversuchen als besonders effektiv herausgestellt [50]. Die Ergebnisse der Untersuchungen an Al-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren sind in Tabelle 3.7.2-2 aufgeführt.

Tabelle 3.7.2-2: Parameter von Al-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren

Al-Anteil [mol-%]	**T_T [°C]**	**Phasen-anteil A:R [%]**	**HwBr [°2Θ]**	**L [Å]**	**S_{PD} [m²/g]**	**S_{BET} [m²/g]**	**Verhältnis S_{PD}/S_{BET}**	**λ_R [nm]**	**Menge n-Butylamin [mmol/g]**	**FQE [50]**
0,5	400	100 A	0,6608	128,8	109,56	67,8	1,616	379	0,025	0,0004
0,5	450	100 A	0,5700	149,3	94,52	58,3	1,621	389	0,059	0,0005
0,5	500	100 A	0,4437	191,8	73,57	41,8	1,760	390	0,117	0,0016
0,5	550	96 A 4 R	0,3855 0,2887	220,8 296,2	63,26	28,6	2,212	398	0,041	0,0003
0,5	600	48 A 52 R	0,2840 0,2246	299,8 380,8	27,46	10,1	2,719	408	0,012	/
0,5	650	10 A 90 R	0,2341 0,1778	363,6 480,8	30,30	1,86	16,29	411	0	0,0001
0,5	700	100 R	0,1492	573,1	24,62	0,53	46,45	414	/	/
0,5	750	100 R	0,1391	614,5	22,97	0,2	114,9	411	/	/
0,75	400	100 A	0,6447	132,4	106,88	73,1	1,462	380	/	/
0,75	500	100 A	0,5967	149,4	94,46	59,2	1,596	383	/	0,0006
1	400	100 A	0,5610	151,7	93,01	68,2	1,364	382	0,081	/
1	500	100 A	0,5569	152,9	92,33	55,5	1,664	384	0	0,0021
1,5	400	100 A	0,5620	151,5	93,15	60,2	1,547	373	/	/
1,5	500	100 A	0,5300	160,6	87,86	58,8	2,732	379	/	0,0006
2	400	100 A	0,5608	151,8	92,99	62,7	1,483	374	0,114	/
2	500	100 A	0,5752	148,0	95,36	60,1	1,587	376	0	0,0009
3	400	100 A	0,6232	136,6	103,31	74,5	1,387	370	0	/
3	500	100 A	0,6581	129,3	109,11	74,1	1,472	376	0	0,0008

Wie bei den undotierten Katalysatoren nimmt auch bei den mit 0,5 % Al dotierten Katalysatoren der Anatas-Anteil mit steigender Tempertemperatur ab (siehe Abbildung 3.7.2-5).

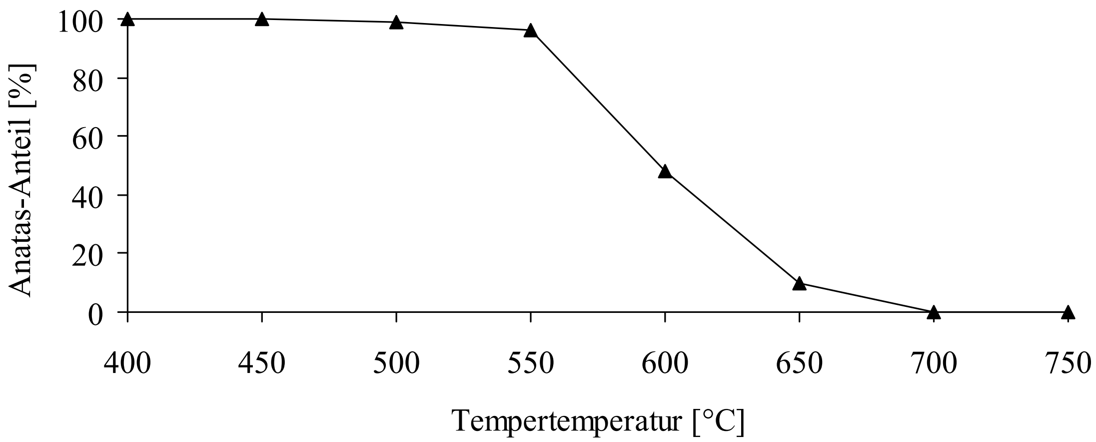


Abbildung 3.7.2-5: Anatas-Anteil von Titandioxid-Photokatalysatoren mit 0,5 % Al-Dotierung in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T

Im Vergleich zu den undotierten Katalysatoren ist der Übergang von der Anatas-Phase zur Rutil-Phase zu höheren Tempertemperaturen verschoben. Bis 550 °C ist praktisch kein Rutil vorhanden, erst bei rund 700 °C besteht die Probe ausschließlich aus Rutil.

Die quantitativen Beobachtungen der Röntgenbeugungs-Experimente werden durch Raman-Streuung qualitativ bestätigt.

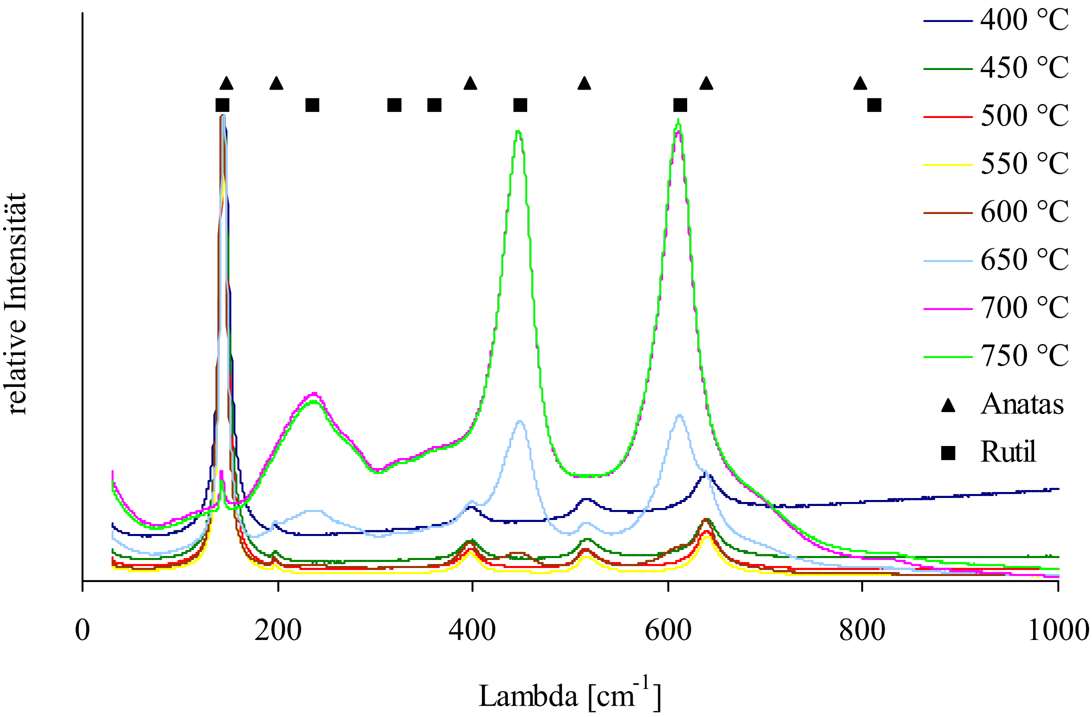


Abbildung 3.7.2-6: Raman-Spektren von bei verschiedenen Temperaturen getemperten und mit 0,5% Al dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren; die schwarzen Symbole am oberen Rand zeigen die Lage der Anatas- und Rutil-Banden an

Wie bei den Raman-Spektren der undotierten Katalysatoren sind auch bei den mit 0,5 % Al dotierten Katalysatoren Phasen mit großem Phasenanteil gut zu erkennen. Die phasenreinen Katalysatoren mit T_T von 400-500 °C und oberhalb von 700 °C zeigen alle Banden der jeweiligen Phase. Die 4 % Rutil des bei 550 °C getemperten Katalysators sind nicht zu erkennen. Der bei 600 °C getemperte Katalysator besteht aus annähernd gleichen Anteilen von Anatas und Rutil (52 % Anatas und 48 % Rutil). Die Banden beider Phasen sind klar erkennbar, die der Rutil-Phase sind aber deutlich schwächer als die der Anatas-Phase. Die 10 % Anatas in dem bei 650 °C getemperten Katalysators können gut beobachtet werden.
Die Raman-Spektren der mit 0,5 % Al dotierten Katalysatoren zeigen keine Banden von Fremdphasen wie z.B. Al_2O_3.

Die Dotierung mit Al stabilisiert die Anatas-Modifikation gegenüber der Rutil-Modifikation. Eine Erhöhung der Al-Konzentration über 0,5 % beeinflusst den Anatas-Anteil bei Tempertemperaturen von 400 °C und 500 °C nicht (siehe Abbildung 3.7.2-7).

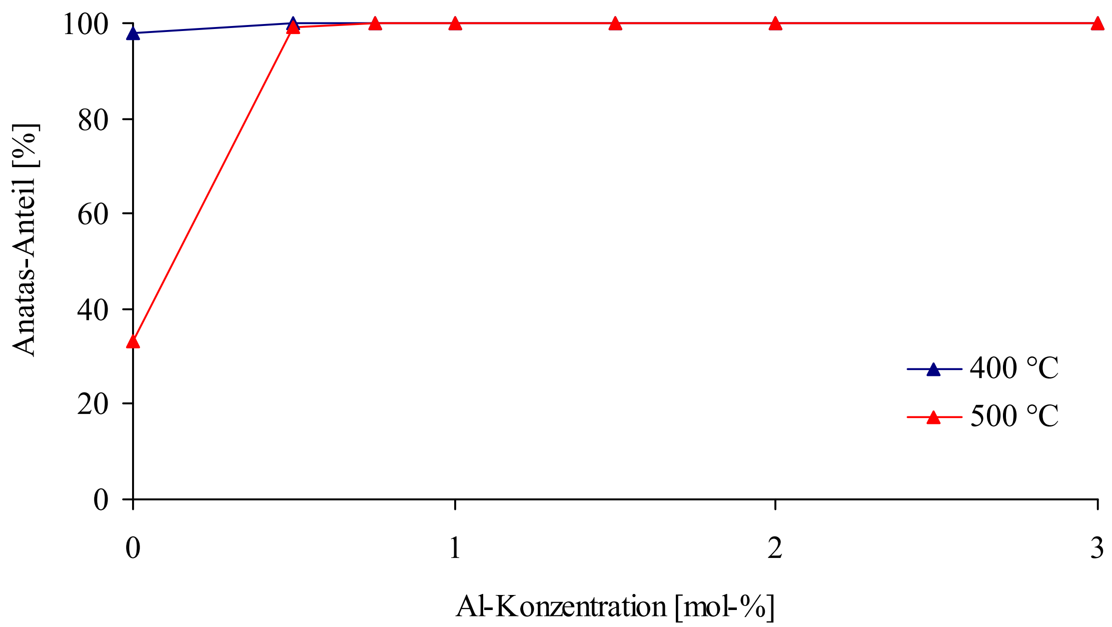


Abbildung 3.7.2-7: Anatas-Anteil von Al-dotierten und bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Titandioxid-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Al-Konzentration

Die Erhöhung der Tempertemperatur von 400 °C auf 750 °C hat große Auswirkungen auf die Kristallinität der Katalysatoren (siehe Abbildung 3.7.2-8).

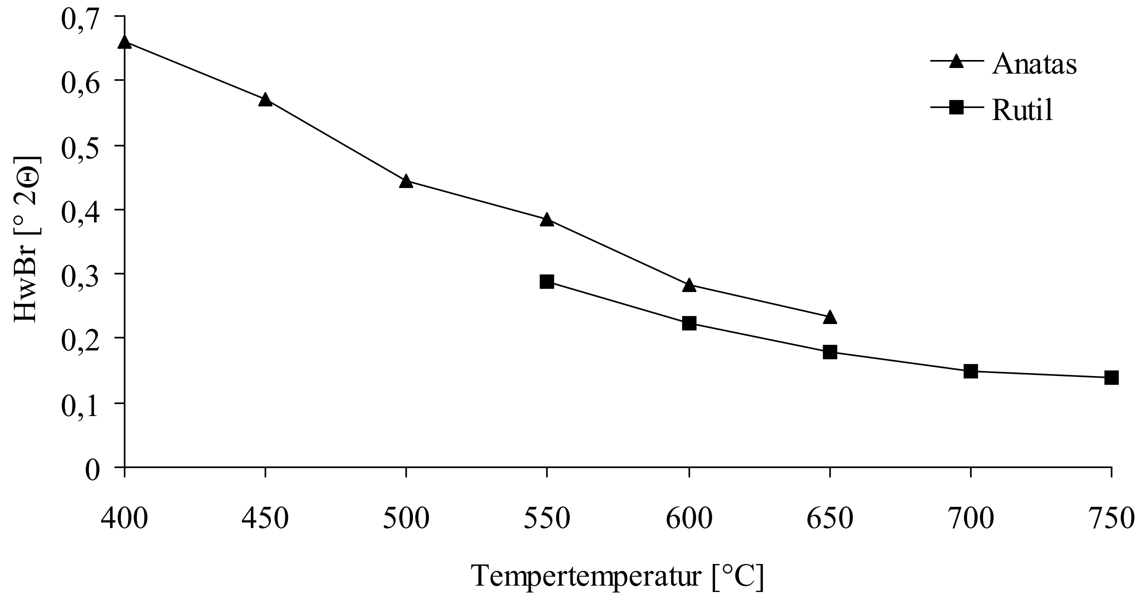


Abbildung 3.7.2-8: Halbwertsbreite des (101)-Reflexes der Anatas-Phase und des (110)-Reflexes der Rutil-Phase von Titandioxid-Photokatalysatoren mit 0,5 % Al-Dotierung in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T

Die Reflexe werden mit steigender Tempertemperatur deutlich schärfer. Wie auch bei den undotierten Katalysatoren beobachtet (siehe Abbildung 3.7.1-3, Seite 40), sind die Reflexe der Anatas-Phase breiter als die der Rutil-Phase. Dies ergibt folgende durchschnittliche Kristallitgrößen L.

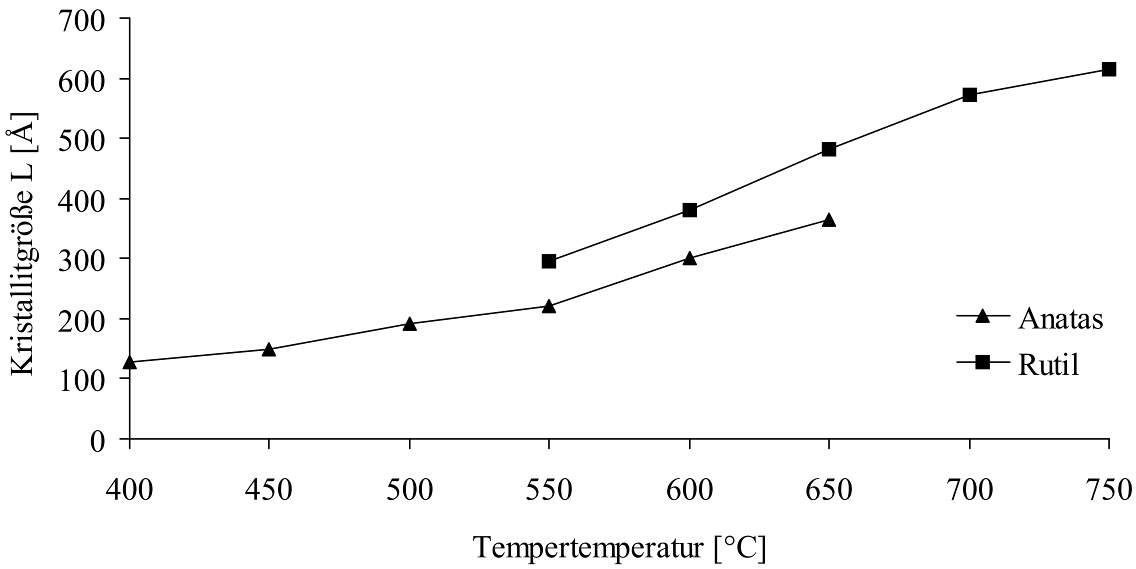


Abbildung 3.7.2-9: Durchschnittliche Kristallitgröße L von Titandioxid-Photokatalysatoren mit 0,5 % Al-Dotierung in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T

Die durchschnittliche Kristallitgröße nimmt mit steigender Tempertemperatur von 128 auf 614 Å zu. Die Anatas-Kristallite sind deutlich (rund 25 %) kleiner als die der Rutil-Phase bei gleicher Tempertemperatur. Die durchschnittliche Kristallitgröße L der mit 0,5 % Al dotierten ist kleiner als die der undotierten Katalysatoren. Die Abhängigkeit der Kristallinität von der Al-Konzentration wird aus folgender Abbildung deutlich.

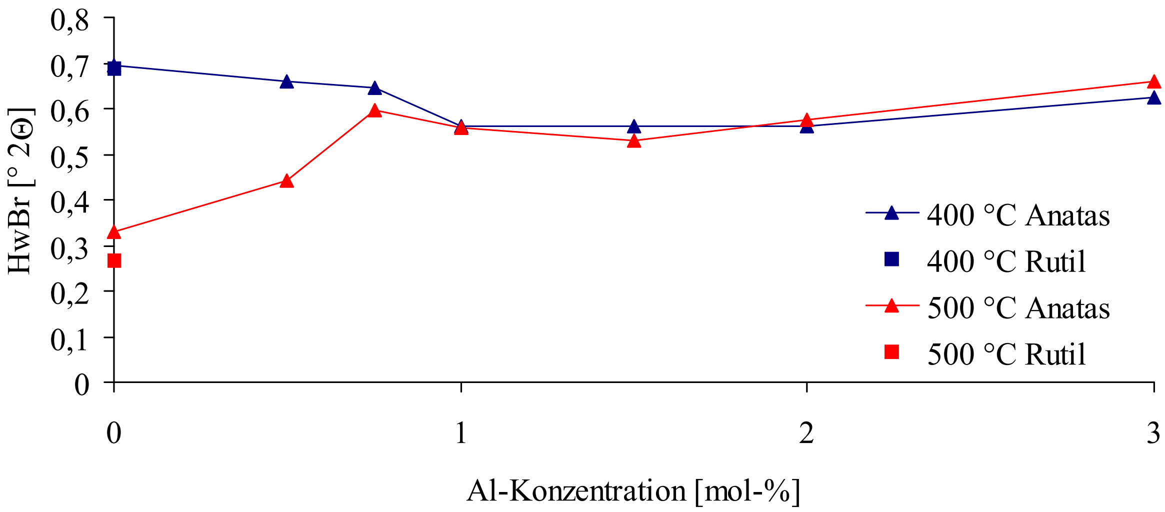


Abbildung 3.7.2-10: Halbwertsbreite des (101)-Reflexes der Anatas-Phase und des (110)-Reflexes der Rutil-Phase von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Al-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Al-Konzentration

Daraus ergeben sich die in Abbildung 3.7.2-11 dargestellten durchschnittlichen Kristallitgrößen L.

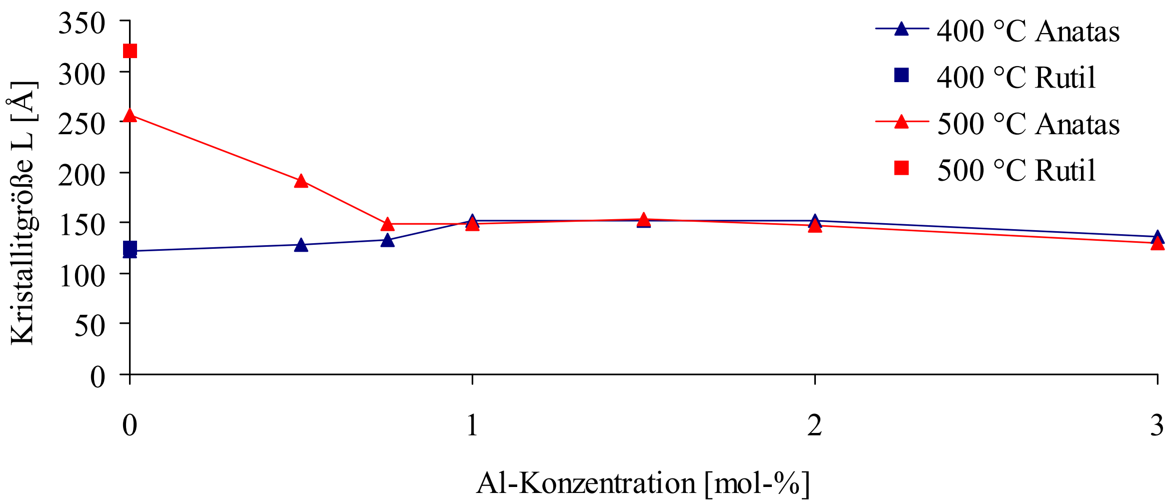


Abbildung 3.7.2-11: Durchschnittliche Kristallitgrößen L von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Al-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Al-Konzentration

Die Al-Konzentration hat nur geringen Einfluss auf die Kristallinität der bei 400 °C getemperten Katalysatoren. L wächst mit steigender Al-Konzentrationen leicht von 130 Å auf 150 Å an. Der Einfluss ist bei T_T von 500 °C stärker, dort sinkt L_{Rutil} von 260 Å bei undotierten Katalysatoren auf 130 Å. Dies entspricht ungefähr dem Wert für eine Tempertemperatur von 400 °C. Eine weitere Erhöhung der Al-Konzentration beeinflusst die Kristallinität nicht signifikant.

Aus den durchschnittlichen Kristallitgrößen L lassen sich unter der Annahme von kugelförmigen, separierten Kristalliten folgende spezifische Oberflächen S_{PD} berechnen.

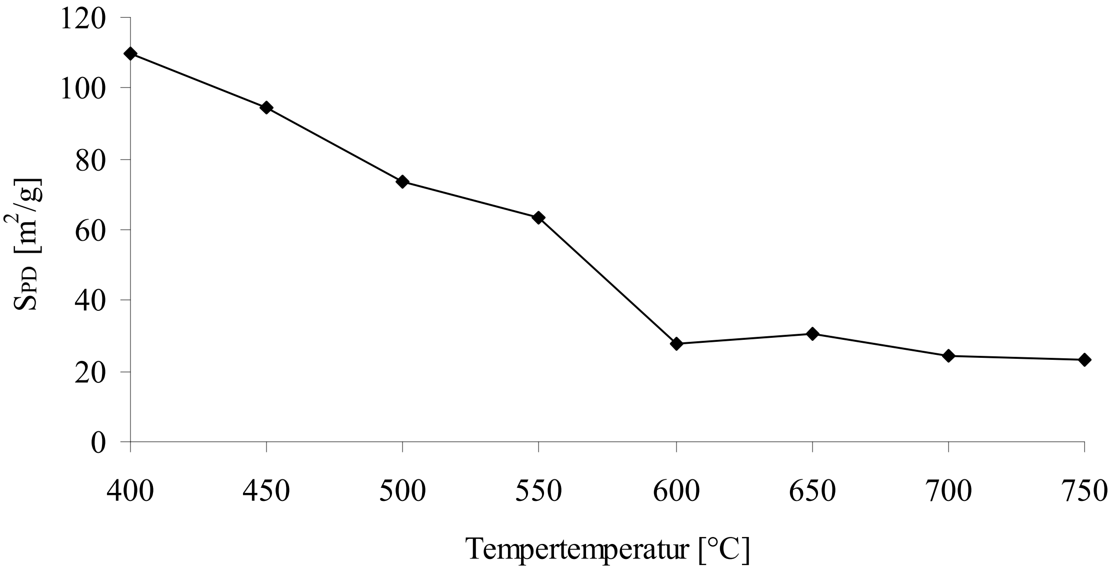


Abbildung 3.7.2-12: Aus PD-Daten berechnete spezifische Oberfläche S_{PD} von Titandioxid-Photokatalysatoren mit 0,5 % Al-Dotierung in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T

Der Verlauf von S_{PD} gibt den Verlauf der spezifischen Oberfläche S_{BET} (siehe Abbildung 3.7.2-14) wieder, d.h. mit steigender Tempertemperatur sinkt die spezifische Oberfläche stark ab. S_{PD} von Katalysatoren mit 0,5 % Al-Dotierung ist größer als S_{PD} der undotierten Katalysatoren. Die Abhängigkeit der aus PD-Daten berechneten Oberfläche S_{PD} von der Al-Konzentration wird aus folgender Abbildung deutlich.

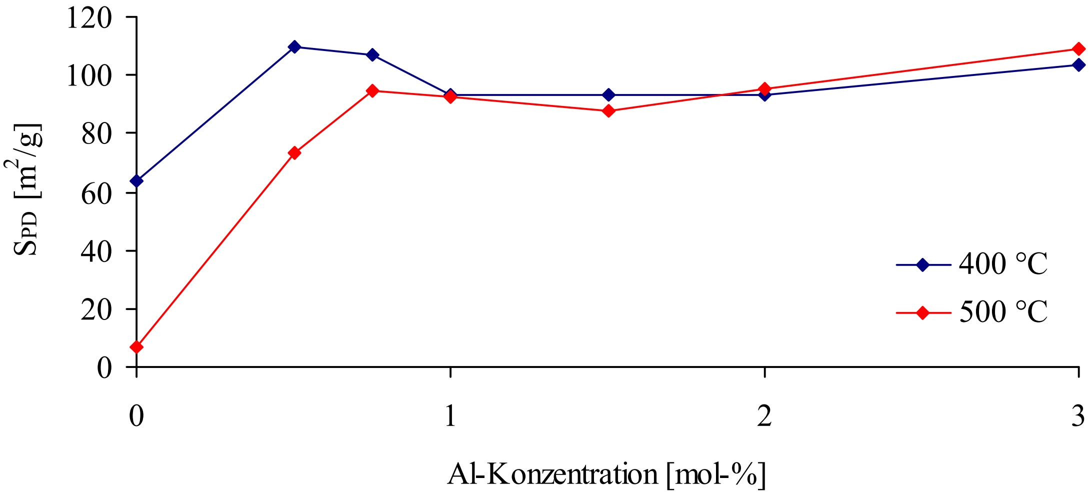


Abbildung 3.7.2-13: Aus PD-Daten berechnete spezifische Oberfläche S_{PD} von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Al-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Al-Konzentration

Die spezifische Oberfläche S_{PD} steigt bis zu einer Al-Konzentration von rund 0,5 % an, eine weitere Erhöhung der Al-Konzentration hat kaum noch Einfluss auf S_{PD}. Die Tempertemperatur bis 500 °C hat bei Al-Konzentrationen ab 0,75 % kaum noch Auswirkungen auf S_{PD}.

Die spezifische Oberfläche S_{BET} der mit 0,5 % Al dotierten Katalysatoren nimmt mit steigender Tempertemperatur drastisch ab (siehe Abbildung 3.7.2-14).

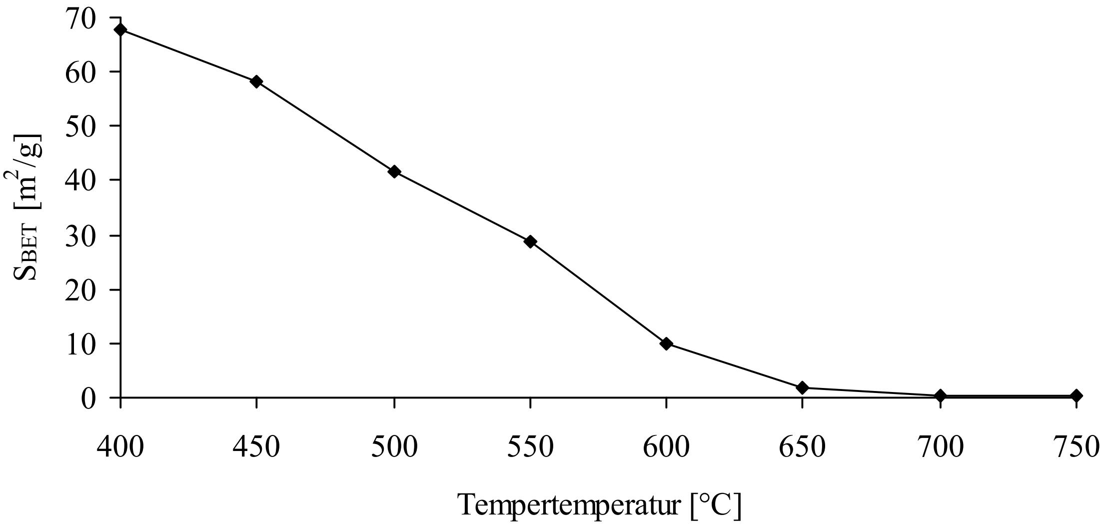


Abbildung 3.7.2-14: Spezifische Oberfläche S_{BET} von Titandioxid-Katalysatoren mit 0,5 % Al-Dotierung in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T

Die Verkleinerung der spezifischen Oberfläche S_{BET} mit steigender Tempertemperatur ist geringer als bei den undotierten Katalysatoren. Der Einfluss der Dotierung wird durch Variation der Al-Konzentration deutlich (siehe Abbildung 3.7.2-15).

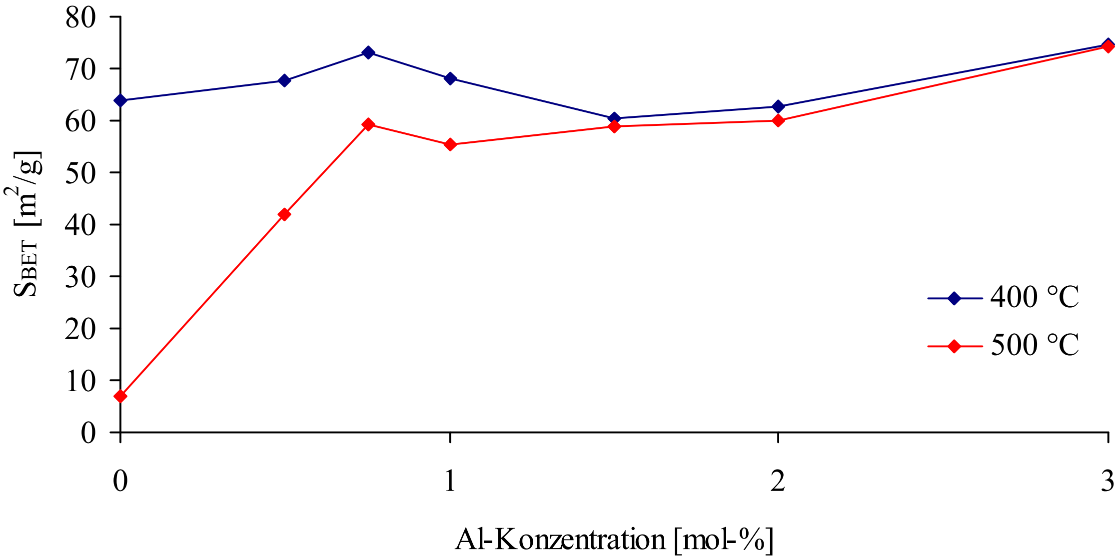


Abbildung 3.7.2-15: Spezifische Oberfläche S_{BET} von Al-dotierten und bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Al-Konzentration

Bei einer Tempertemperatur von 400 °C hat die Al-Konzentration kaum Einfluss auf die spezifische Oberfläche S_{BET}, bei T_T = 500 °C steigt S_{BET} bis ca. 0,75 % Al stark an. Eine weitere Erhöhung der Al-Konzentration hat kaum Auswirkungen auf S_{BET}.

Eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch Erhöhung der Dotierungskonzentration wurde für Cu-dotierte Katalysatoren beschrieben [106]. Für Katalysatoren mit 0,5 % Al-Dotierung lässt sich die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche S_{BET} von der Tempertemperatur bis zu T_T = 600 °C aus der Veränderung der Kristallinität erklären.

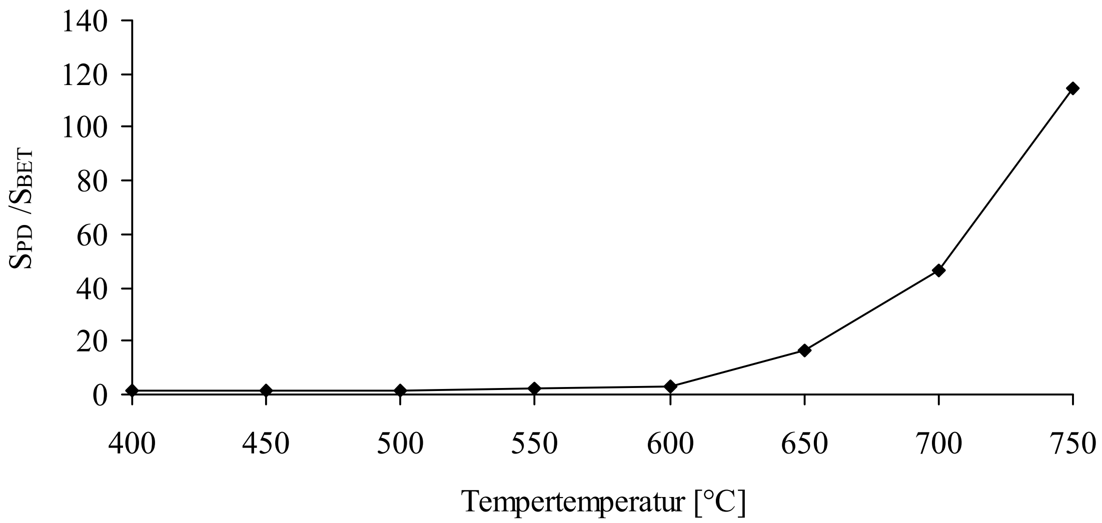


Abbildung 3.7.2-16: Verhältnis der aus PD-Daten berechneten sowie mittels BET bestimmten spezifischen Oberfläche S_{PD}/S_{BET} von Titandioxid-Photokatalysatoren mit 0,5 % Al-Dotierung in Abhängigkeit von der Tempertemperatur

Das Verhältnis der spezifischen Oberflächen S_{PD}/S_{BET} bis zu einer Tempertemperatur von rund 600 °C ist mit 1,6 bis 2,7 relativ klein und steigt nur leicht mit T_T an. Das Verhältnis S_{PD}/S_{BET} steigt durch eine Erhöhung der Tempertemperatur über 600 °C hinaus stark bis auf 115 an. Daraus ergibt sich, das bis zu T_T = 600 °C die Kristallite relativ separiert voneinander vorliegen und ein großer Teil der Kristallit-Oberfläche von N_2 erreicht werden kann. Die Veränderung der BET-Oberfläche S_{BET} ist bis T_T = 600 °C vor allem durch eine Veränderung der Kristallinität bedingt. Bei Tempertemperaturen oberhalb von 600 °C erfolgt ein starkes Zusammensintern der Kristallite und bei der N_2-Adsorption wird nur ein kleiner Teil der Oberfläche der Kristallite erreicht.

Die Abhängigkeit von S_{PD}/S_{BET} von der Al-Konzentration wird deutlich aus folgender Abbildung 3.7.2-17.

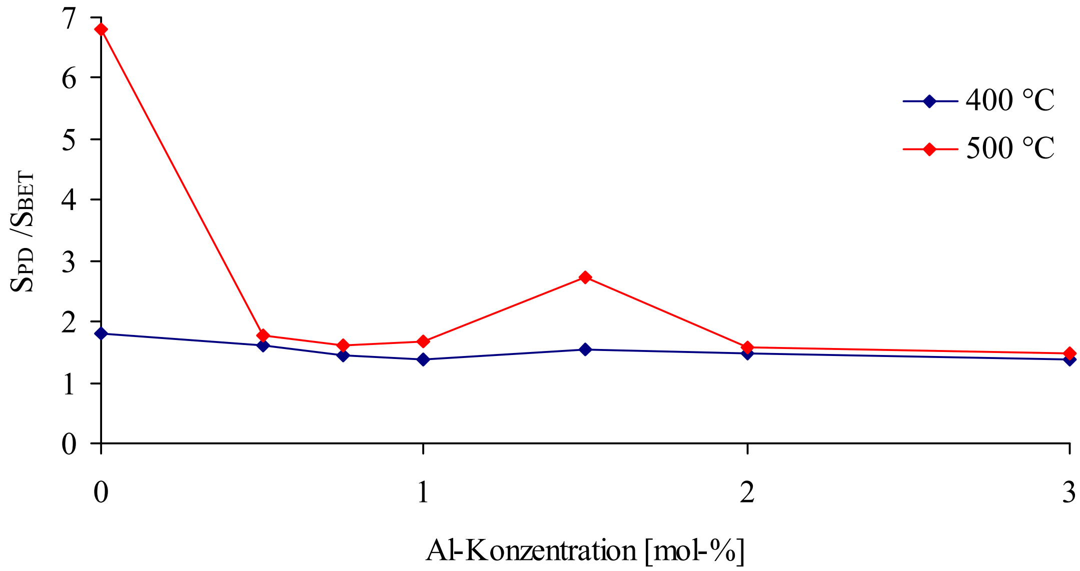


Abbildung 3.7.2-17: Verhältnis S_{PD}/S_{BET} der aus PD-Daten berechneten sowie mittels BET bestimmten spezifischen Oberfläche von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Al-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Al-Konzentration

Es wird deutlich, dass eine Erhöhung der Al-Konzentration über ca. 0,5 % hinaus kaum noch Einfluss auf S_{PD}/S_{BET} hat und die Veränderung der spezifischen Oberfläche S_{BET} im wesentlichen durch eine Veränderung der Kristallinität des Katalysators bedingt ist. Ein großer Teil der Oberfläche der Kristallite steht für die Adsorption zur Verfügung, d.h. die Kristallite liegen weitgehend separiert vor. Die Dotierung der Titandioxid-Katalysatoren mit Aluminium vermindert das Zusammensintern der Kristallite. Dies geschieht möglicherweise durch die Bildung von Aluminiumoxid auf der Oberfläche der Titandioxid-Kristallite. Auch bei sehr niedrigen Al-Konzentrationen, die noch im Bereich der auf Seite 47 angegebenen geschätzten Löslichkeit von Al^{3+}-Ionen in Anatas liegen, erfolgt die Ausbildung dieser „Deckschicht“ aus Partikeln von ausgeschiedenem Aluminiumoxid. Dafür sind mehrere Gründe denkbar. Es ist möglich, dass bei dem hier zur Darstellung verwendeten Verfahren der Ko-Fällung die thermodynamisch mögliche Löslichkeit durch Separierung während der Fällung und langsame Diffusion während des Tempervorgangs nicht erreicht wird. Dagegen spricht die relativ schnelle Entfernung des Lösungsmittels, bei der eine nennenswerte Entmischung nicht auftreten sollte, sowie die relativ lange Temperdauer. Wahrscheinlich liegt die stark temperatur- und phasenabhängige Löslichkeit von Al^{3+} in TiO_2 bei den hier angewandten Tempertemperaturen deutlich unterhalb der verwendeten Dotierungskonzentrationen.

Der Wendepunkt λ_R der Kurve diffuser optischer Reflexion von Katalysatoren mit 0,5 % Al-Dotierung (siehe Abbildung 3.7.2-18) zeigt die gleiche Abhängigkeit von der Tempertemperatur wie bei undotierten Katalysatoren (siehe Abbildung 3.7.1-9, Seite 44).

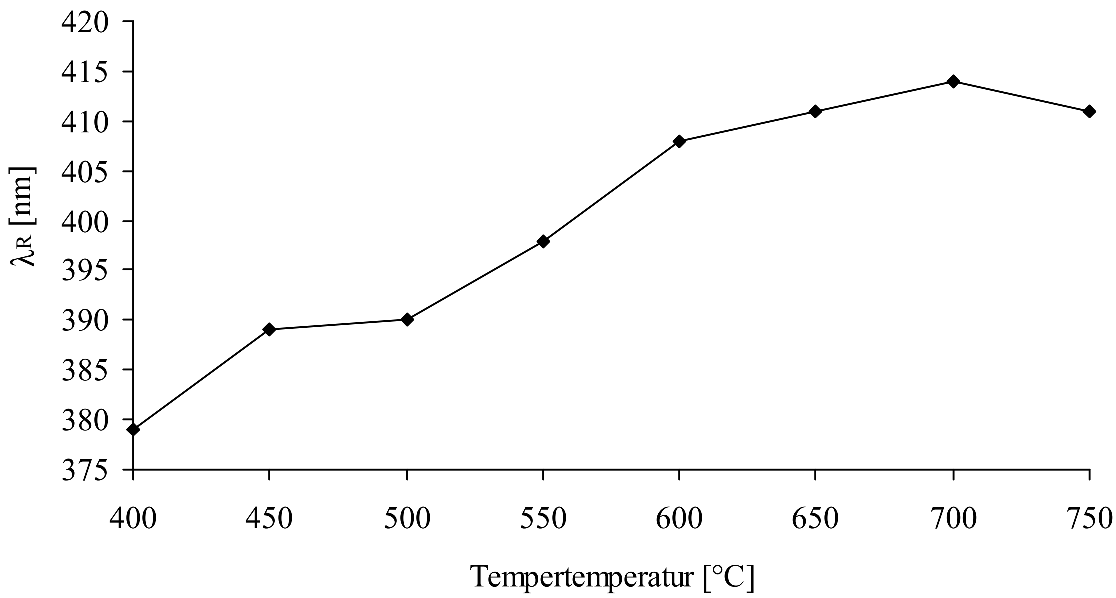


Abbildung 3.7.2-18: Wendepunkt λ_R der Kurve diffuser optischer Reflexion an Titandioxid-Photokatalysatoren mit 0,5 % Al-Dotierung in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T

Das Reflexionsverhalten ist durch den steigenden Rutil-Anteil mit erhöhter Tempertemperatur bedingt. Die bei undotiertem TiO_2 beobachteten breiten Kurven bei niedrigen T_T (siehe Abbildung 3.7.1-9) werden bei Al-dotierten Katalysatoren bei 400 °C T_T ebenfalls beobachtet. Der Einfluss der Al-Konzentration auf die optischen Eigenschaften wird aus folgender Abbildung 3.7.1-19 deutlich.

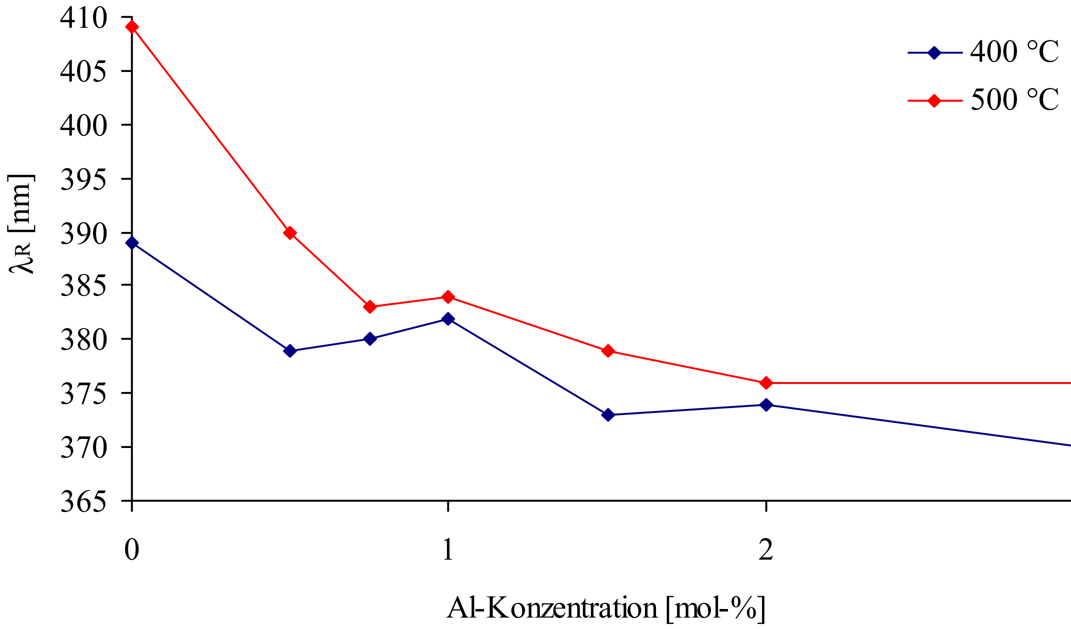


Abbildung 3.7.2-19: Wendepunkte λ_R der Kurven diffuser optischer Reflexion von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Al-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Al-Konzentration

Der Wendepunkt λ_R der Kurve diffuser optischer Reflexion wird durch steigende Al-Konzentration tendenziell in den Bereich kleinerer Wellenlängen verschoben. Der große Unterschied der Werte zwischen 0 und 0,5 % Al bei einer Tempertemperatur von 500 °C ist durch den hohen Rutil-Anteil (67 %) des undotierten Katalysators bedingt.

Eine Verschiebung von λ_R zu niedrigen Wellenlängen hin kann für leicht reduziertes Rutil beobachtet werden [107]. Durch Einbau von Al^{3+} auf den Ti^{4+}-Positionen werden Leerstellen im Sauerstoffteilgitter erzeugt gemäß:

$$Al_2O_3 = 2Al'_{Ti} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O \qquad \text{Gleichung 3.7.2-1}$$

Die so gebildeten Sauerstoffleerstellen wirken möglicherweise genauso wie die durch Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} gebildeten Leerstellen.

Die Azidität der Oberfläche kann einen Einfluss auf die katalytische Aktivität von Katalysatoren haben. Sie wird durch die Fähigkeit zur Adsorption von Basen bestimmt. Die von verschiedenen Al-dotierten Katalysatoren adsorbierten Basenmengen sind in der folgenden Abbildung angegeben.

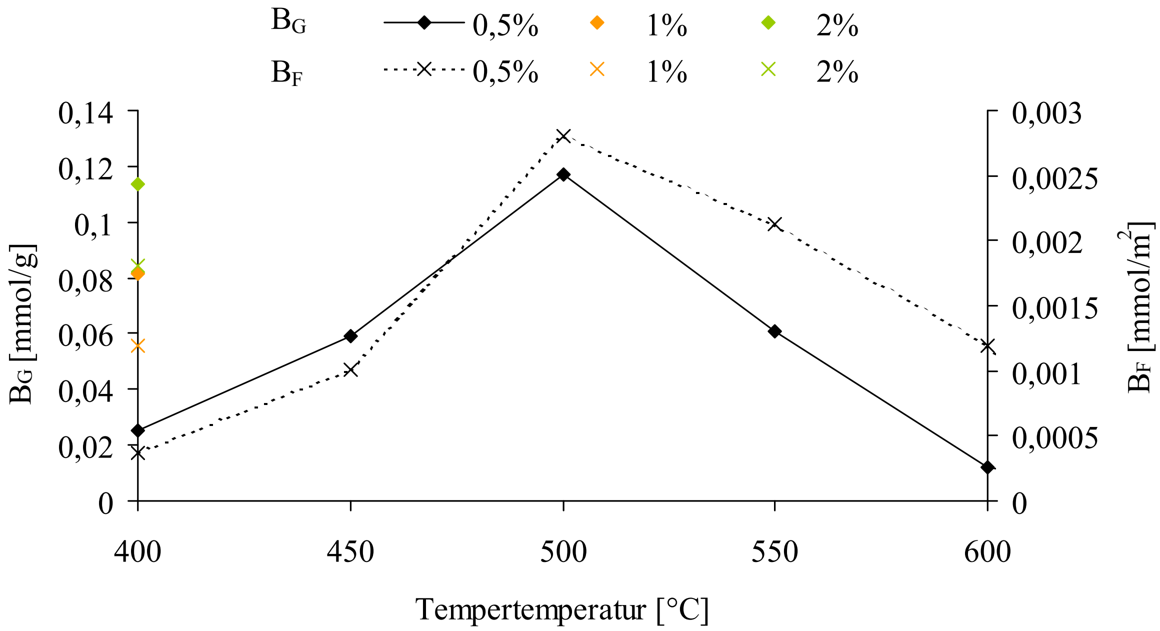


Abbildung 3.7.2-20: Gewichtsbezogene (B_G in mmol/g) und flächenbezogene (B_F in mmol/m^2) Menge der von Al-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren adsorbierten Menge n-Butylamin in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T

Die Menge an adsorbiertem n-Butylamin steigt bis zu einer Tempertemperatur von 500 °C stark an, darüber hinaus sinkt sie wieder ab. Der Abfall der adsorbierten Menge wird nicht durch die mit steigender T_T kleiner werdende spezifische Oberfläche S_{BET} kompensiert, sodass die Azidität der Katalysatoroberfläche bis T_T von 500 °C steigt und darüber hinaus wieder sinkt.

Bei T_T = 400 °C steigt B_G mit steigender Al-Konzentration bis 2 % Al an, bei 3 % Al ist die Azidität aber so gering, dass der Umschlag des Indikators bereits ohne Basenzugabe erfolgt. Das gleiche gilt für die bei 500 °C getemperten Katalysatoren mit mehr als 0,5 % Al.

Dies bestätigt Untersuchungen, nach denen der isoelektrische Punkt von Al(III)-oxiden mit 7,5 höher liegt als der von TiO_2 mit 6,6 [87]. Ein höherer isoelektrischer Punkt entspricht der hier festgestellten geringeren Basenmenge.

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität wurden unter für alle Katalysatoren gleichen Bedingungen Abbauversuche an Diethylamin durchgeführt [50]. Aus der Anfangssteigung der Abbaukurve wurden formale Quanteneffizienzen FQE berechnet, welche den Anteil der Photonen im Wellenlängenbereich bis rund 400 nm angibt, der für den Abbau genutzt wird.

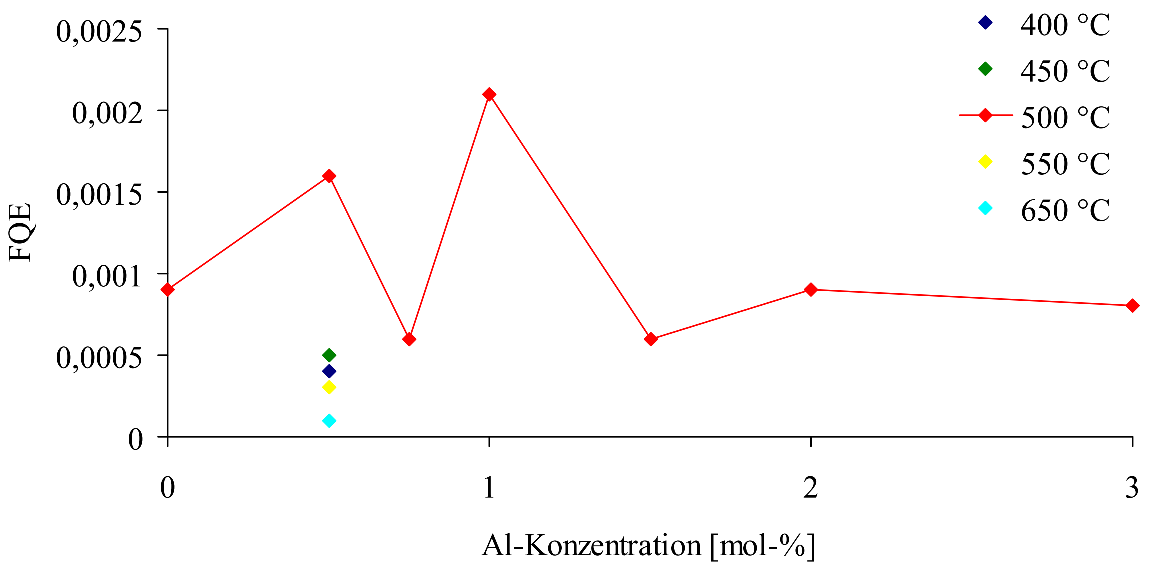


Abbildung 3.7.2-21: Formale Quanteneffizienzen FQE von bei verschiedenen Temperaturen T_T getemperten Al-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Al-Konzentration

Die katalytische Effektivität, ausgedrückt durch die FQE, ist für Katalysatoren mit einer Tempertemperatur von 500 °C bei 1 % Al-Dotierung am höchsten. Sie liegt gut doppelt so hoch wie die eines undotierten und eines mit mehr als 2 % Al dotierten Katalysators. Eine Erhöhung der T_T auf 650 °C senkt FQE stark ab.

Dieser Verlauf der formalen Quanteneffizienz mit der Tempertemperatur T_T kann durch die Adsorptionsfähigkeit des Katalysators erklärt werden. Die maximal adsorbierbare Menge der Base n-Butylamin liegt ebenfalls bei einer Tempertemperatur von 500 °C.

3.7.3 Gallium-dotierte Katalysatoren

Gallium als höheres Homologe des Aluminiums hat große Bedeutung als Dotierungselement im Bereich der Halbleiter. Es dient der p-Dotierung von Halbleitern auf Silizium-Basis und in Verbindungen mit Elementen der 5. Hauptgruppe als $A^{III}B^{V}$-Halbleiter. In den letzten Jahren wird es in Form von GaN als Material für blaue Leuchtdioden verwendet [108]. Als Dotierung für Titandioxid-Photohalbleiter ist es bislang kaum untersucht, lediglich der Abbau von CCl_4 und $CHCl_3$ mit Ga-dotiertem quantum-sized-TiO_2 wurde bislang untersucht [57]. Die Abbaueffizienz war deutlich besser als die von Al-dotiertem TiO_2 und entsprach ungefähr der von undotiertem TiO_2.

Wie bei Al^{3+} ist die Löslichkeit von Ga^{3+} in Titandioxid kaum untersucht. Phasendiagramme umfassen nur den Bereich sehr hoher Temperaturen oberhalb von 1000 °C [101]. Ga_2O_3 bildet analog zum Al_2O_3 mit TiO_2 erst bei Temperaturen von über 1100 °C eine ternäre Phase.

Von allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dotierungselementen liegt der Ionenradius von Ga^{3+} mit 62 pm [103] in oktaedrischer Koordination dem Ionenradius von Ti^{4+} mit 61 pm [103] in oktaedrischer Koordination am nächsten. Von allen dreiwertigen Dotierungselementen sollte es daher am besten in die Titandioxid-Struktur passen.

Gallium-Ionen Ga^{3+} wirken ebenso wie Al^{3+} als n-Dotierung möglicherweise lokalisierend auf Ladungsträger. Ihr verzerrender Einfluss auf die Kristallstruktur sollte jedoch deutlich kleiner sein als der von Al^{3+}. Die Ergebnisse der Untersuchungen an Ga-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren sind in Tabelle 3.7.3-3 aufgeführt.

Tabelle 3.7.3-3: Parameter von Ga-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren

Ga-Anteil [mol-%]	**T_T [°C]**	**Phasen-anteil A:R [%]**	**HwBr [°2Θ]**	**L [Å]**	**S_{PD} [m²/g]**	**S_{BET} [m²/g]**	**Verhältnis S_{PD}/S_{BET}**	**λ_R [nm]**	**Menge n-Butylamin [mmol/g]**	**FQE [50]**
0,5	400	100 A	0,6869	123,9	113,88	70,2	1,622	375	0,233	/
0,5	500	89A 11 R	0,4410 0,4058	193,0 210,7	72,44	38,7	1,872	398	0,400	0,001
1	400	100 A	0,7435	114,5	123,27	77,9	1,582	375	0,147	/
1	500	93 A 7 R	0,4922 0,5217	173,0 163,9	81,92	45,4	1,804	397	0,450	0,0012
2	400	100 A	0,8181	104,1	135,63	94,9	1,429	373	0,183	/
2	500	98 A 2 R	0,6730 /	126,5 /	111,57	64,4	1,732	388	0,585	0,0008
3	400	100 A	0,8447	100,8	140,04	99,8	1,403	373	0,030	/
3	500	99 A	0,7260	117,3	120,35	68,4	1,760	388	0,559	0,001
4	500	96 A 4 R	0,8157 /	104,4 /	135,22	87,4	1,547	371	/	/
5	500	100 A	0,7841	108,6	130,01	74,7	1,740	377	/	/

Gallium stabilisiert ebenso wie Aluminium die Anatas-Modifikation gegenüber der Rutil-Modifikation von TiO_2.

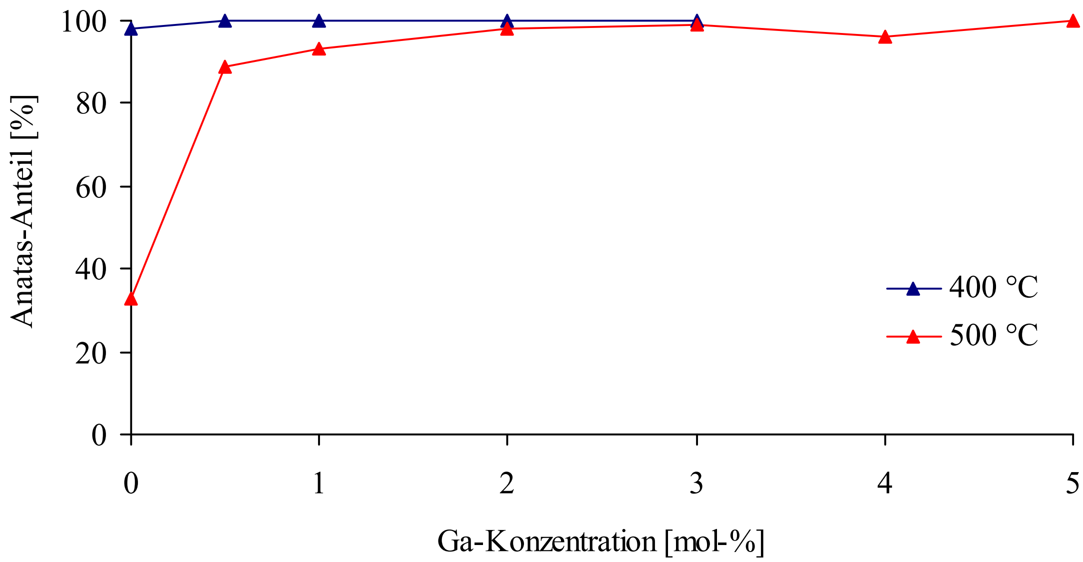


Abbildung 3.7.3-1: Anatas-Anteil von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Ga-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration

Der Rutil-Anteil ist bei vergleichbarer Konzentration jedoch höher als bei der Dotierung mit Aluminium (siehe Abbildung 3.7.2-7).

Raman-Spektren der Ga-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren zeigen neben den intensiven Anatas-Banden nur schwache Banden der Rutil-Phase bei hohen Tempertemperaturen und geringen Dotierungskonzentrationen. Hinweise auf andere Phasen wie z.B. Ga_2O_3 sind nicht zu finden.

Die Kristallinität von dotierten Katalysatoren wird durch Ga ebenso wie durch Al vermindert, erkennbar an den durch steigende Dotierungskonzentrationen diffuser werdenden Reflexen des Pulverdiffraktogramms (für Al-dotiertes TiO_2 siehe auch Seite 50 und 51).

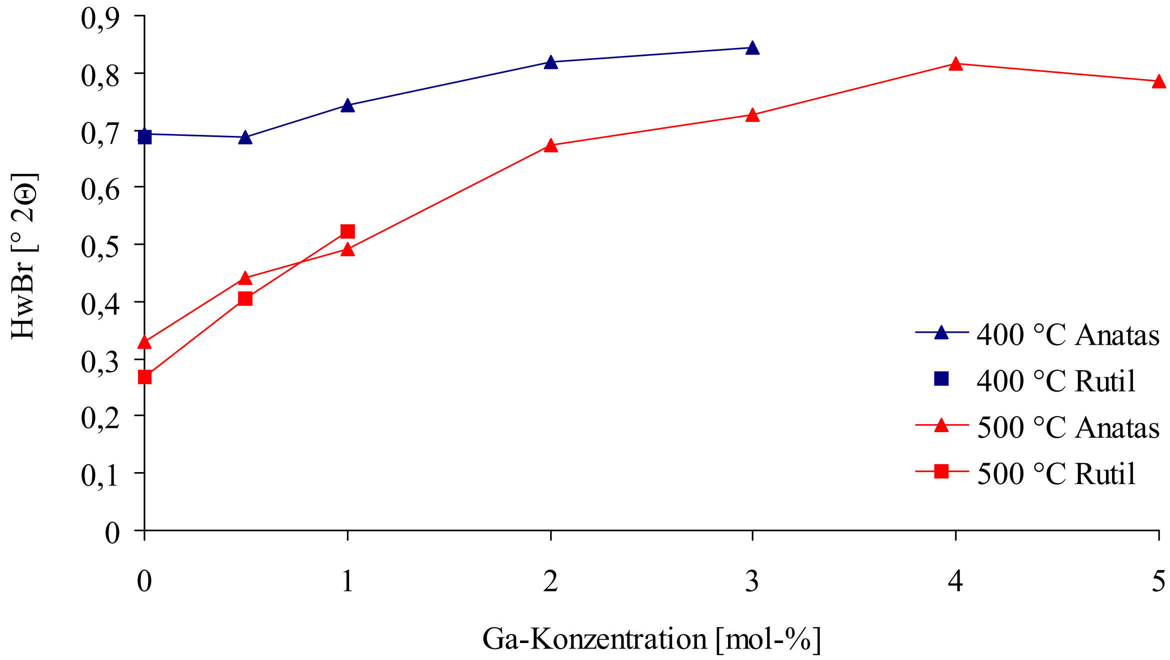


Abbildung 3.7.3-2: Halbwertsbreite des (101)-Reflexes der Anatas-Phase und des (110)-Reflexes der Rutil-Phase von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Ga-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration

Die durchschnittliche Kristallitgröße der bei 400 °C getemperten Katalysatoren wird leicht gesenkt. Für die bei 500 °C getemperten Katalysatoren sinkt sie bis zu einer Ga-Konzentration von rund 2 % stärker ab, weitere Erhöhung der Ga-Konzentration beeinflusst L kaum.

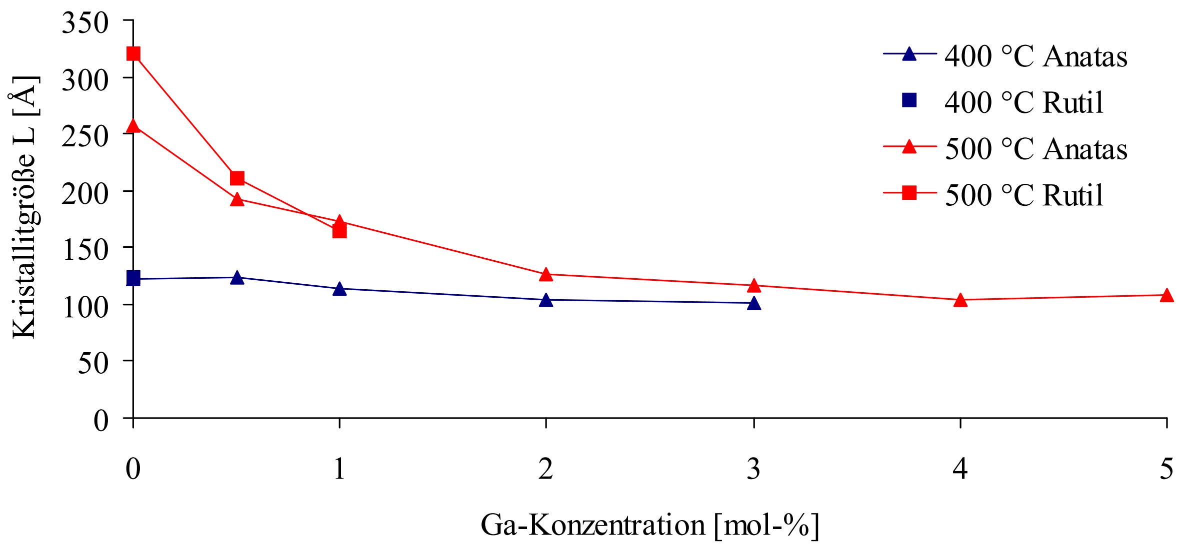


Abbildung 3.7.3-3: Durchschnittliche Kristallitgrößen L der Anatas- und Rutil-Modifikation von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Ga-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration

Der bei 500 °C getemperte Katalysator mit einer Ga-Konzentration von 1 % ist neben einigen V-dotierten Proben der einzige, bei der im Rahmen dieser Arbeit die durchschnittliche Kristallitgröße der Anatas-Phase die der Rutil-Phase übersteigt. Dies ist möglicherweise durch eine im Vergleich zur Rutil-Phase außergewöhnlich hohe Löslichkeit von Ga^{3+} in der Anatas-Modifikation bedingt, wodurch die Dotierungsionen nicht so stark als Störstellen bei der Kristallisation von Anatas wirken.

Aufgrund der mit steigender Dotierung verminderten Kristallinität steigt die spezifische Oberfläche S_{PD} an.

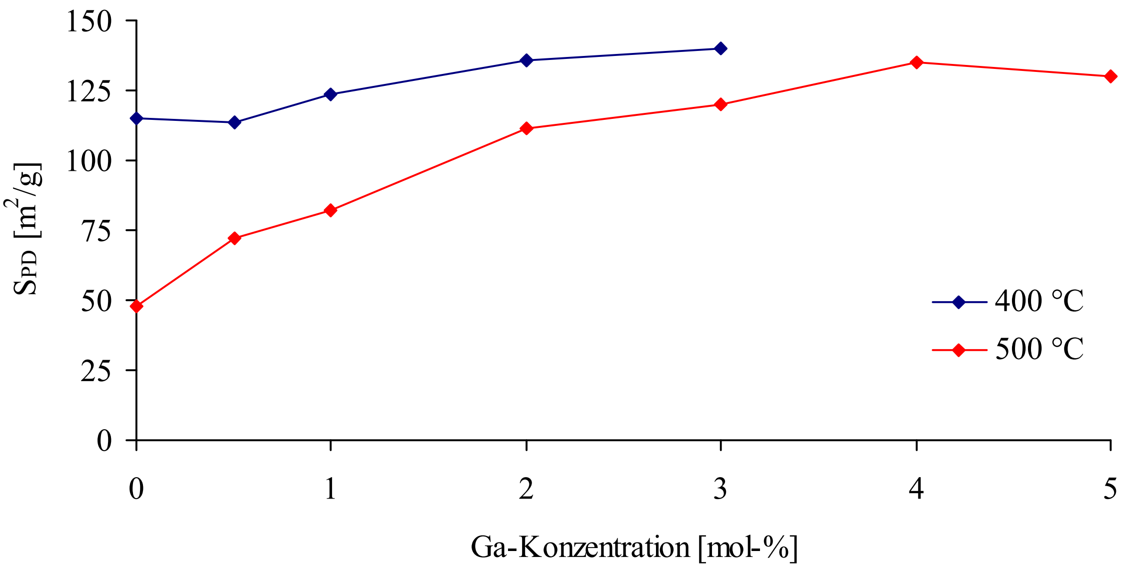


Abbildung 3.7.3-4: Aus PD-Daten berechnete spezifische Oberfläche S_{PD} von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Ga-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration

Ebenso wie S_{PD} steigt auch S_{BET} bis zu einer Ga-Konzentration von 3-4 % an. Die Dotierung mit Gallium vergrößert die spezifische Oberfläche S_{BET} wie die mit Aluminium.

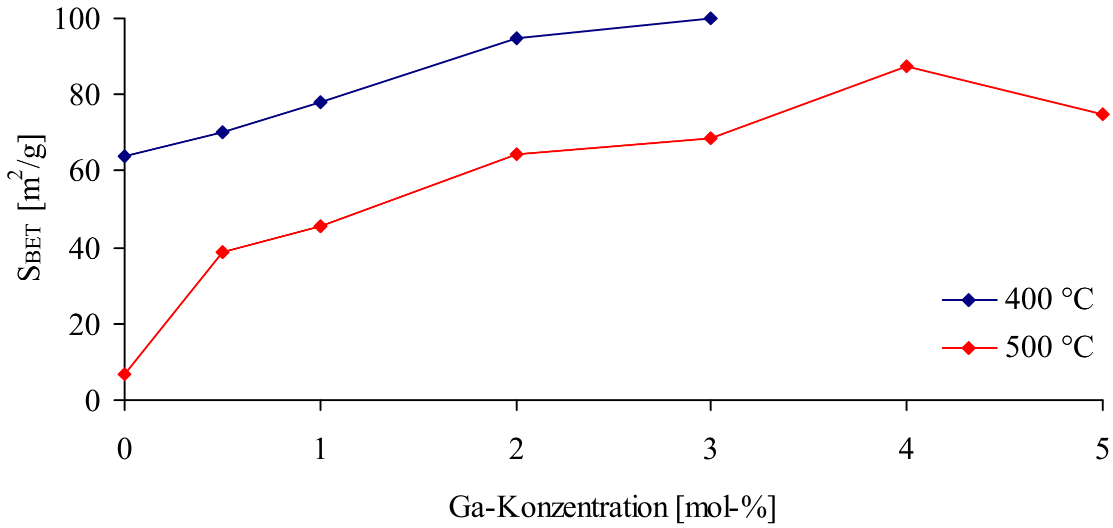


Abbildung 3.7.3-5: Spezifische Oberfläche S_{BET} von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Ga-dotierten Titandioxid-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration

Die spezifische Oberfläche S_{BET} steigt bei Ga-Dotierung anders als bei der Dotierung mit Al^{3+} auch bei Konzentrationen von über 1 % weiter deutlich an. Für eine Tempertemperatur von 500 °C wird die maximale S_{BET} erst bei rund 4 % erreicht.

Der Einfluss der Kristallinität auf die spezifische Oberfläche S_{BET} wird aus dem Verhältnis S_{PD}/S_{BET} deutlich.

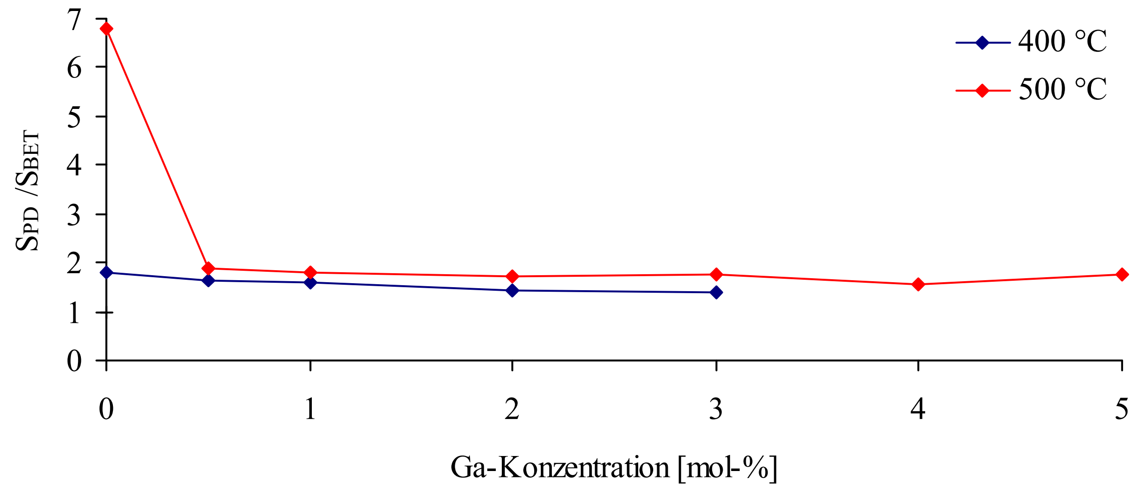


Abbildung 3.7.3-6: Verhältnis der aus PD-Daten berechneten sowie mittels BET bestimmten spezifischen Oberfläche S_{PD}/S_{BET} von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Ga-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration

Die Veränderung der spezifischen Oberfläche S_{BET} mit steigender Dotierungskonzentration ist schon bei niedrigen Ga-Konzentrationen von 0,5 % beinahe ausschließlich durch eine verringerte Kristallinität bedingt. Die einzelnen Kristallite sind möglicherweise durch ausgeschiedenes Ga_2O_3 voneinander separiert. Dies deutet darauf hin, dass die maximale Löslichkeit von Ga^{3+} in Titandioxid nicht erreicht wird oder dass sie sehr gering ist.

Der Einfluss der Ga-Dotierung auf die diffuse Reflexion ist mit dem von Al zu vergleichen.

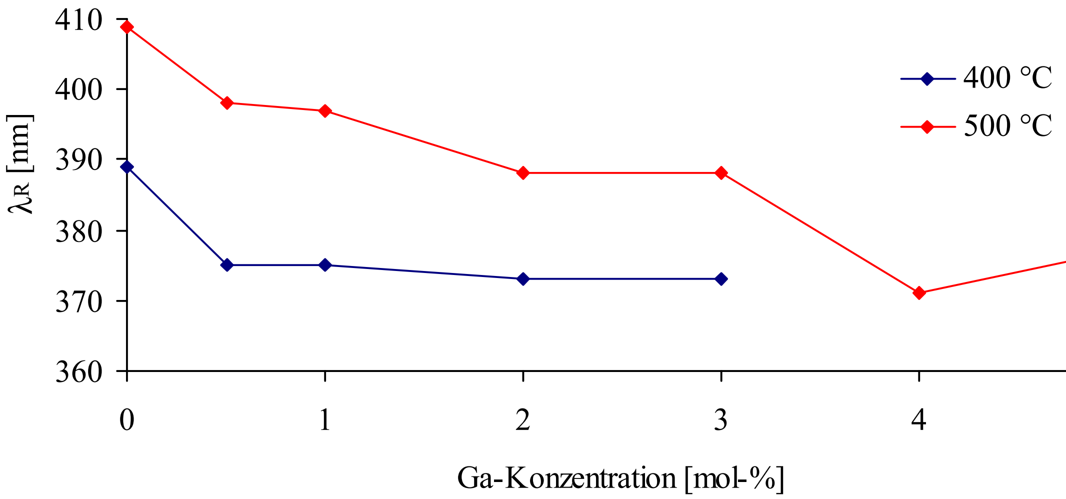


Abbildung 3.7.3-7: Wendepunkte λ_R der Kurven diffuser optischer Reflexion von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Ga-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration

Die Dotierung mit Ga^{3+}-Ionen verschiebt den Wendepunkt der Kurve diffuser optischer Reflexion mit steigender Konzentration zu kleineren Wellenlängen. Dadurch verringert sich der maximal nutzbare Anteil der einfallenden Strahlung.

Bei 400 °C T_T ist die Kurve der diffusen Reflexion etwas breiter als bei T_T = 500 °C. Eine Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration kann nicht beobachtet werden.

Die Azidität von Ga-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren ist von der Tempertemperatur und der Dotierungskonzentration abhängig.

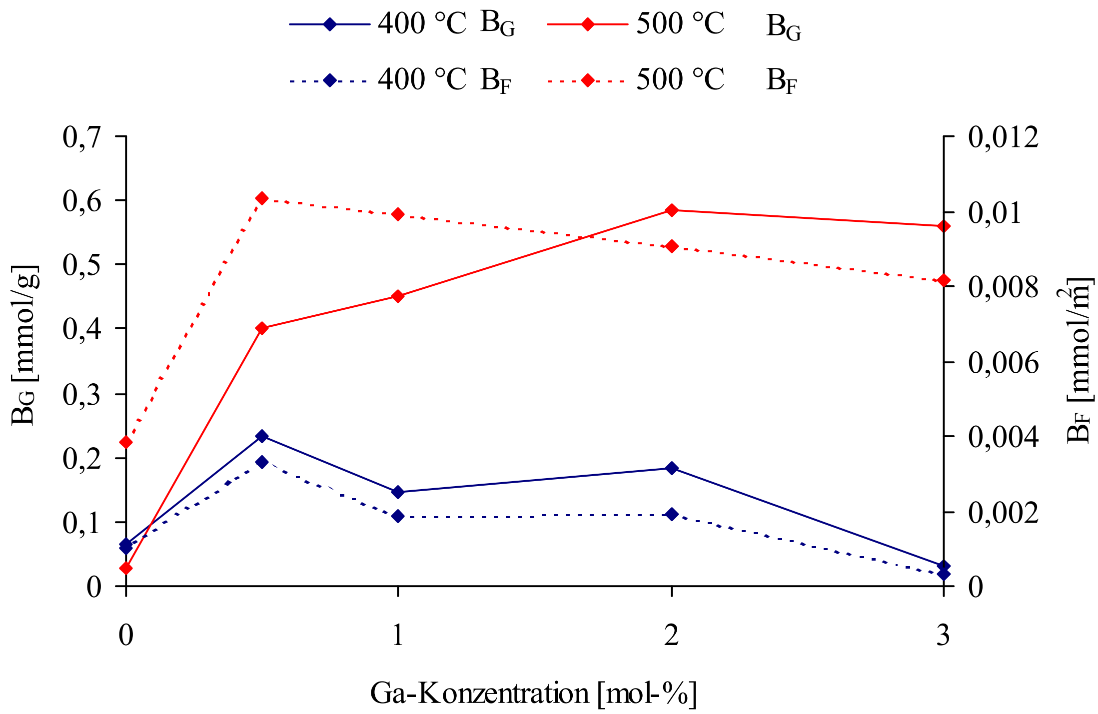


Abbildung 3.7.3-8: Gewichtsbezogene (B_G in mmol/g) und flächenbezogene (B_F in mmol/m^2) Menge der bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Ga-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren adsorbierten Menge n-Butylamin in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration

Die Adsorptionsfähigkeit der Ga-dotierten ist signifikant größer als die der undotierten Katalysatoren. Wie bei den mit Al dotierten Katalysatoren ist auch bei den Ga-dotierten Katalysatoren die Adsorptionsfähigkeit der Oberfläche bei T_T = 500 °C deutlich höher als bei T_T von 400 °C. Die auf die Masse bezogene adsorbierte Basenmenge B_G sinkt bei T_T = 400 °C ab 1 % Ga und liegt ungefähr im Bereich des undotierten Katalysators. Sie steigt bei T_T von 500 °C leicht an und ist deutlich höher als die von undotiertem TiO_2. Bezogen auf die Fläche sinkt B_F für T_T = 400 °C stark ab, für T_T = 500 °C leicht. Die abnehmende Adsorptionsfähigkeit mit steigender Dotierungskonzentration ist vermutlich durch Ausscheidungen von Ga_2O_3 bedingt. Die bei höheren Temperaturen größere Löslichkeit und die damit geringeren Ausscheidungen sorgen für einen geringeren Einfluss der Dotierungskonzentration auf die Azidität bei hohen Tempertemperaturen. Der Einfluss der Dotierungskonzentration auf das Adsorptionsvermögen der Oberfläche ist deutlich kleiner als der der Tempertemperatur.

Der isoelektrische Punkt des binären Ga_2O_3 ist rund 3-4 pH-Einheiten größer als der von Al_2O_3 mit 7,5 und daher auch rund 5-6 pH-Einheiten größer als reines TiO_2 [87]. Die bei geringen Dotierungskonzentrationen deutlich erhöhte Adsorptionsfähigkeit ist daher vermutlich durch die Lösung von Ga^{3+} in TiO_2 bedingt. Die mit steigender Dotierungskonzentration sinkende Adsorptionsfähigkeit ist jedoch durch die Ausscheidung des wenig aziden Ga_2O_3 verursacht.

Ga-dotierte Titandioxid-Photokatalysatoren zeigen eine relativ hohe formale Quanteneffizienz FQE.

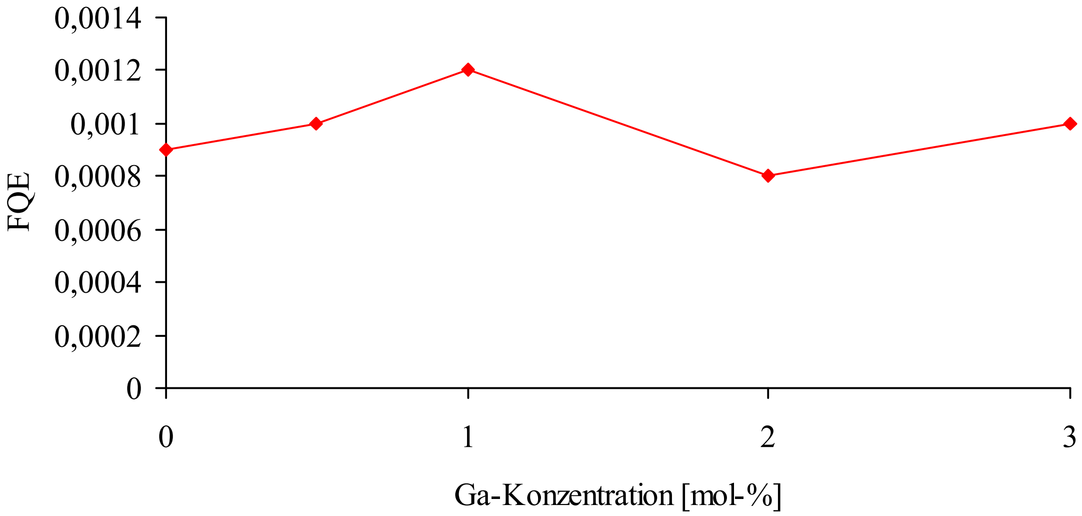


Abbildung 3.7.3-9: Formale Quanteneffizienz FQE von bei 500 °C getemperten Ga-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Ga-Konzentration

Die katalytische Effektivität der mit Gallium dotierten ist im Vergleich zu den mit anderen Dotierungselementen dotierten Katalysatoren hoch und relativ unabhängig von der Ga-Konzentration. Im Vergleich mit undotierten Titandioxid-Photokatalysatoren liegt die FQE der Ga-dotierten Katalysatoren etwas höher, was durch ihre deutlich bessere Adsorptionsfähigkeit für Basen erklärt werden kann.

3.7.4 Indium-dotierte Katalysatoren

Indium spielt ebenso wie Gallium eine Rolle als Dotierungselement für Halbleiter und als Bestandteil von $A^{III}B^{V}$-Halbleitern. In Titandioxid-Photokatalysatoren ist es bislang noch nicht als Dotierungselement verwendet worden. Dies liegt möglicherweise an dem durch die geringen Vorkommen (10^{-5} % in der Erdkruste) bedingten hohen Preis. Lediglich in einem TiO_2/ZrO_2-Katalysator zur Zersetzung von NO (siehe Kapitel 3.7.7) wurde Indium verwendet [109].

Die Löslichkeit von In^{3+} in Titandioxid ist kaum untersucht. Der Ionenradius von In^{3+} in oktaedrischer Koordination von 80 pm [103] ist deutlich größer als der von Ti^{4+} in oktaedrischer Koordination mit 61 pm [103]. Dies lässt eine sehr geringe Löslichkeit erwarten.

Ebenso wie Al^{3+} und Ga^{3+} wirkt In^{3+} als n-Dotierung. Durch den großen Ionenradius hat In^{3+} ebenfalls einen verzerrenden Einfluss auf die Titandioxid-Struktur. Die Ergebnisse der Untersuchungen an In-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren sind in Tabelle 3.7.4-4 aufgeführt.

Tabelle 3.7.4-4: Parameter von In-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren

In-Anteil [mol-%]	**T_T [°C]**	**Phasenanteil A:R [%]**	**HwBr [°2Θ]**	**L [Å]**	**S_{PD} [m²/g]**	**S_{BET} [m²/g]**	**Verhältnis S_{PD}/S_{BET}**	**λ_R [nm]**	**Menge n-Butylamin [mmol/g]**	**FQE [50]**
0,5	400	100 A	0,7334	116,1	121,58	75,1	1,619	379	/	/
0,5	450	100 A	0,6131	138,8	101,65	61,7	1,647	381	/	/
0,5	500	83 A 17 R	0,4921 0,3352	173,0 255,1	77,12	43,6	1,769	399	0,378	0,0013
1	400	100 A	0,7845	108,5	130,07	83,0	1,567	377	/	/
1	450	100 A	0,6652	128,0	110,29	69,9	1,578	378	/	/
1	500	94 A 6 R	0,5814 0,4444	146,4 192,4	95,01	52,7	1,803	392	0,331	0,002
2	400	100 A	0,8342	102,0	138,32	89,7	1,542	374	/	/
2	450	100 A	0,7151	119,1	118,55	77,6	1,528	375	/	/
2	500	100 A	0,6279	135,6	104,09	63,0	1,652	382	0,394	0,0011
3	400	100 A	0,7731	110,1	128,17	91,1	1,407	372	/	/
3	450	100 A	0,7207	118,1	119,49	74,4	1,606	376	/	/
3	500	100 A	0,5859	145,2	97,16	60,0	1,619	379	0,365	0,0014

Die Dotierung mit Indium hat ebenso wie mit Al und Ga einen stabilisierenden Effekt auf die Anatas-Modifikation (siehe Abbildung 3.7.4-1).

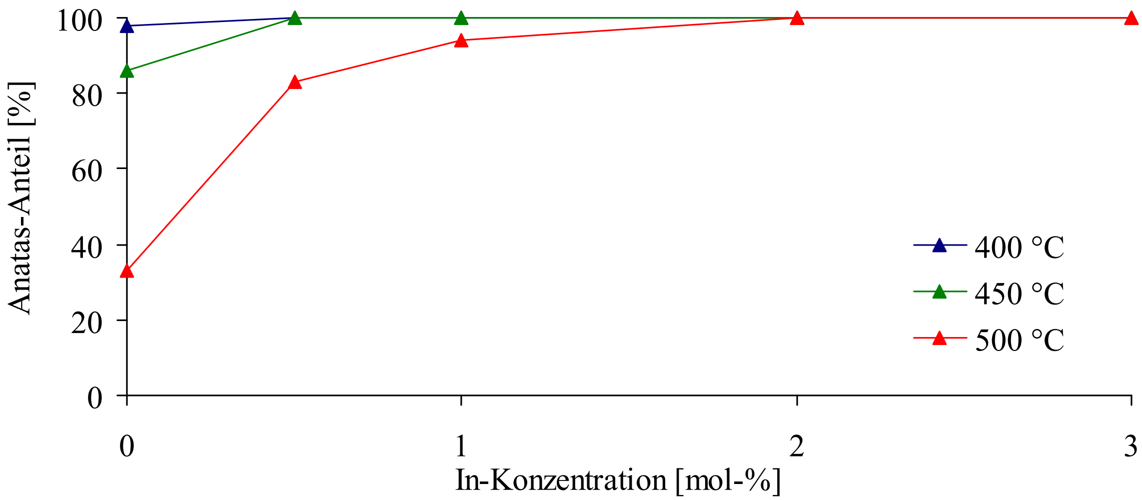


Abbildung 3.7.4-1: Anatas-Anteil von bei 400 °C, 450 °C und bei 500 °C getemperten In-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der In-Konzentration

Der Rutil-Anteil bei einer Tempertemperatur von 500 °C ist etwas höher als bei der Dotierung mit Gallium sowie deutlich höher als bei der Dotierung mit Aluminium.

Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie werden durch die Raman-Streuung bestätigt. In den Raman-Spektren sind nur die Banden der Anatas-Phase zu erkennen. Lediglich bei hohen Tempertemperaturen und niedrigen Dotierungskonzentrationen sind schwache Rutil-Banden zu sehen. Hinweise auf Fremdphasen wie In_2O_3 sind nicht zu finden.

Der Verlauf der Halbwertsbreiten durch die Dotierung mit Indium ist mit dem der Dotierung mit Al und Ga vergleichbar.

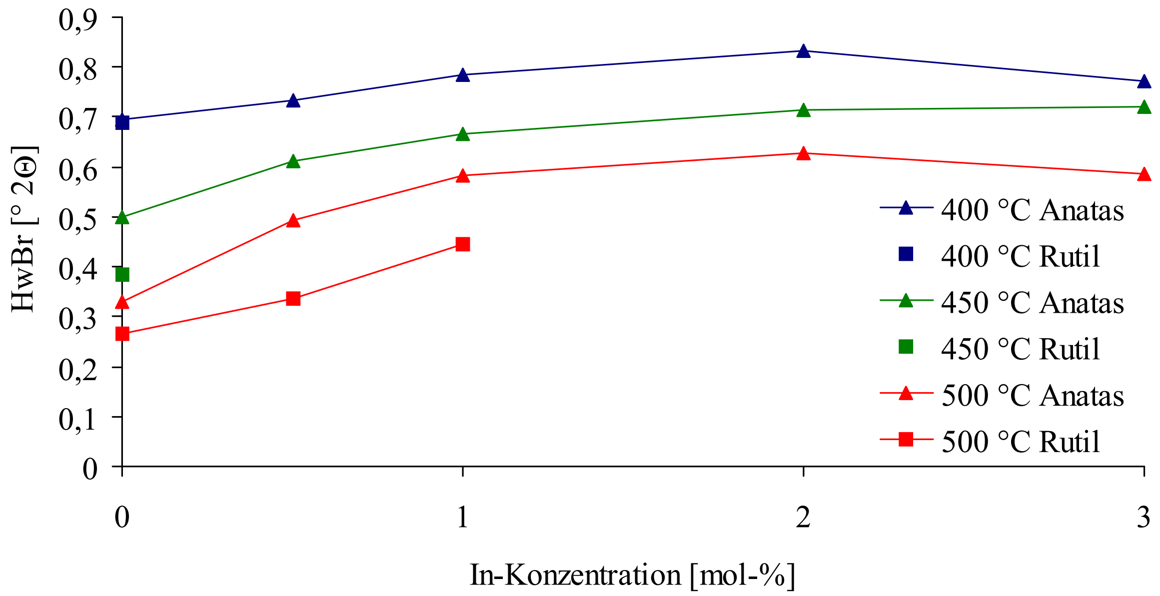


Abbildung 3.7.4-2: Halbwertsbreite des (101)-Reflexes der Anatas-Phase und des (110)-Reflexes der Rutil-Phase von bei 400 °C, 450 °C und bei 500 °C getemperten In-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der In-Konzentration

Daraus ergeben sich die folgenden durchschnittlichen Kristallitgrößen L:

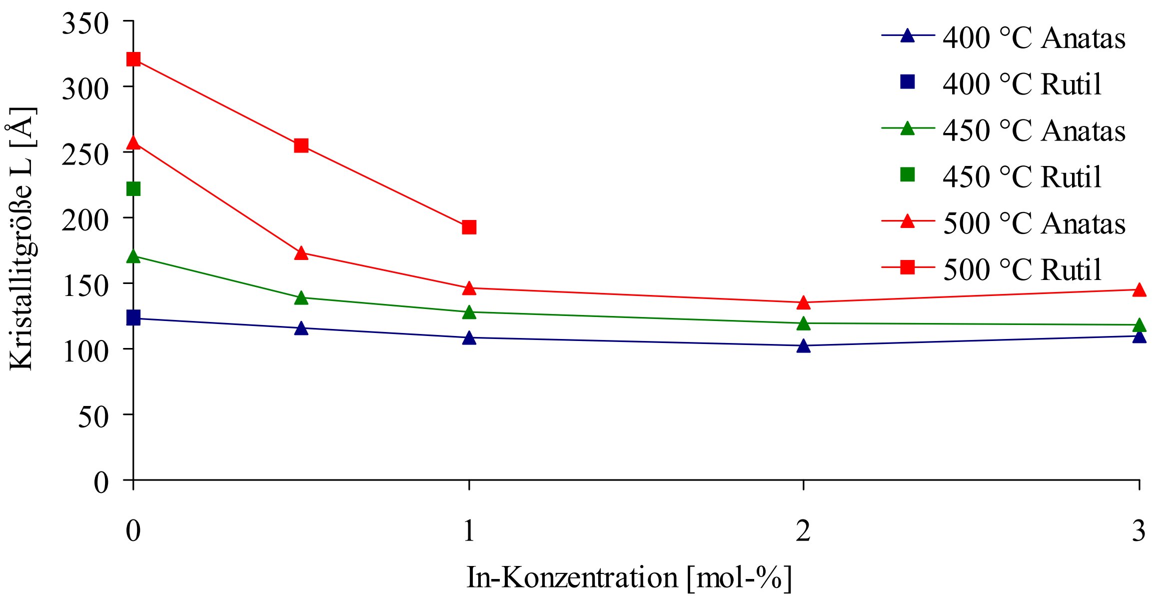


Abbildung 3.7.4-3: Durchschnittliche Kristallitgrößen L von bei 400 °C, 450 °C und bei 500 °C getemperten In-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der In-Konzentration

Die Kristallinität wird durch eine Dotierung mit Indium bei T_T = 400 °C nur wenig beeinflusst. Bei höheren Tempertemperaturen von 450 °C bzw. 500 °C sinkt die durchschnittliche Kristallitgröße L bis zu einer In-Konzentration von 1 % ebenso wie bei der

Dotierung mit Al und Ga ab, um durch weitere Erhöhung der In-Konzentration kaum noch beeinflusst zu werden. Daraus ergibt sich folgende spezifische Oberfläche S_{PD}.

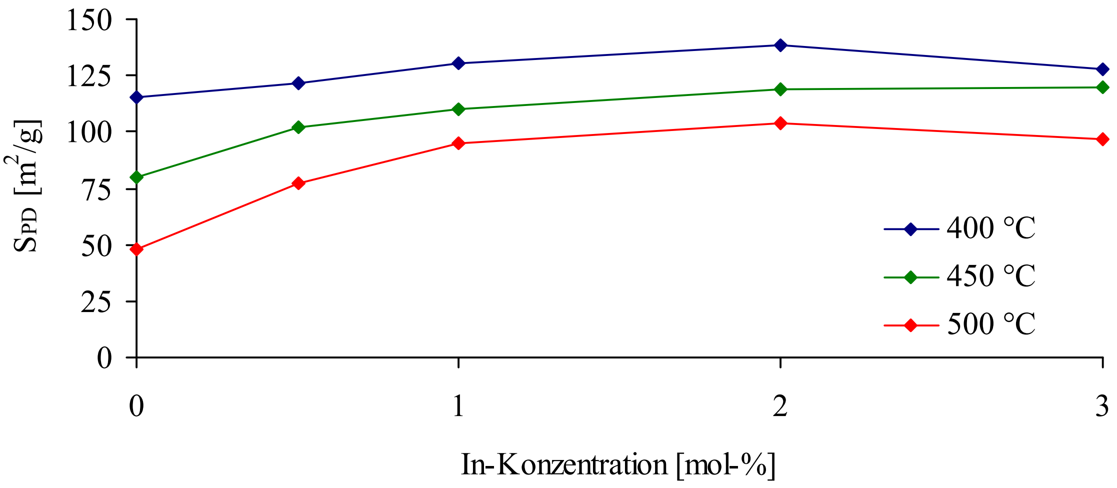


Abbildung 3.7.4-4: Aus PD-Daten berechnete spezifische Oberfläche S_{PD} von bei 400 °C, 450 °C und bei 500 °C getemperten In-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der In-Konzentration

Der Verlauf von S_{PD} entspricht dem von S_{BET} (siehe Abbildung 3.7.4-5). Indium als Dotierungselement beeinflusst die spezifische Oberfläche S_{BET} ähnlich wie Al und Ga.

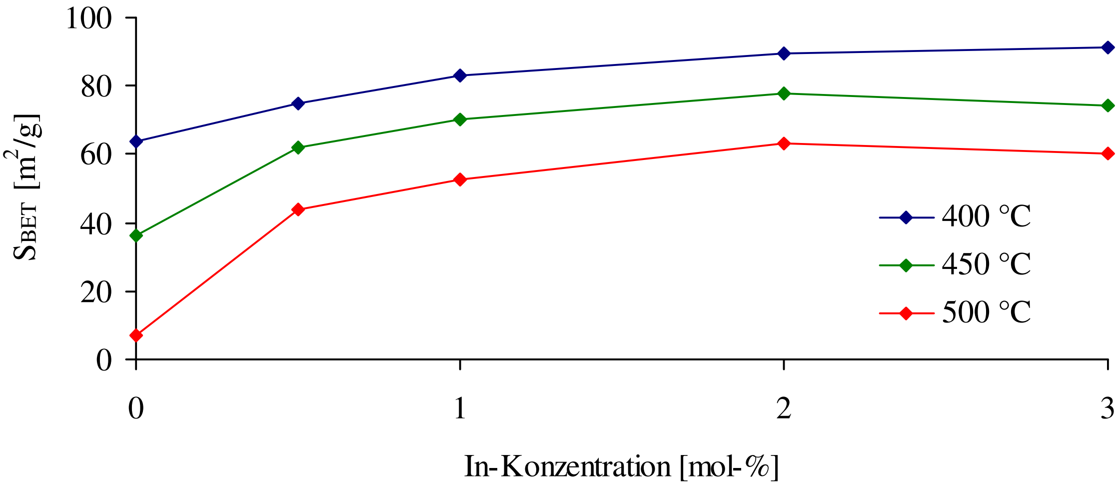


Abbildung 3.7.4-5: Spezifische Oberfläche S_{BET} von bei 400 °C, 450 °C und bei 500 °C getemperten In-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der In-Konzentration

Aus den beiden, auf verschiedene Arten berechneten spezifischen Oberflächen erhält man das Verhältnis S_{PD}/S_{BET} (siehe Abbildung 3.7.4-6).

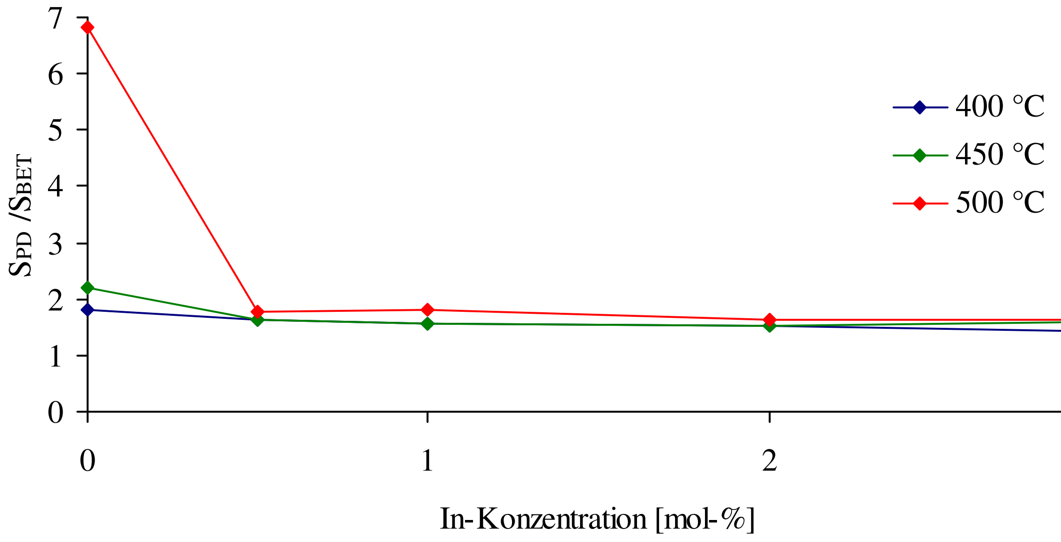


Abbildung 3.7.4-6: Verhältnis der aus PD-Daten berechneten sowie mittels BET bestimmten spezifischen Oberfläche S_{PD}/S_{BET} von bei 400 °C, 450 °C und 500 °C getemperten In-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der In-Konzentration

Die Veränderung von S_{BET} mit In-Konzentration über 0,5 % hinaus ist vor allem durch eine Veränderung der Kristallinität der Katalysatoren bestimmt. Ebenso wie bei der Dotierung mit Al^{3+} und Ga^{3+} liegen die Kristallite der In^{3+}-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren möglicherweise durch Ausscheidungen von In_2O_3 nahezu vollständig separiert vor.

Die diffuse Reflexion von In-dotierten ähnelt dem der Al- und Ga-dotierten Katalysatoren.

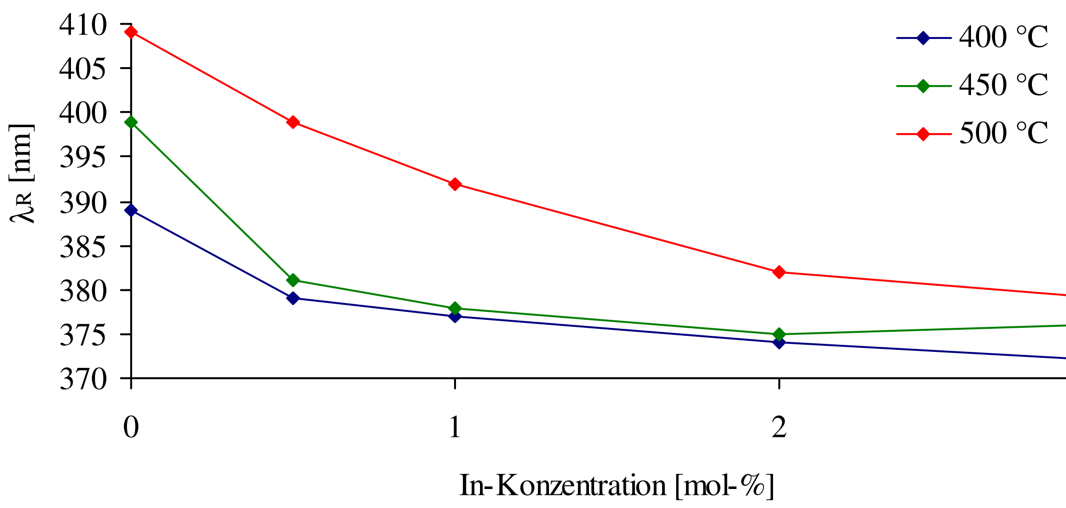


Abbildung 3.7.4-7: Wendepunkte λ_R der Kurven diffuser optischer Reflexion von bei 400 °C, 450 °C und bei 500 °C getemperten In-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der In-Konzentration

Der Wendepunkt der Kurve diffuser optischer Reflexion λ_R verschiebt sich mit steigender In-Konzentration zu kleineren Wellenlängen. Dies entspricht dem bei Al und Ga beobachteten Verhalten. Die relativ großen Werte für λ_R bei T_T = 500 °C und einer In-Konzentration von 0,5 und 1 % sind durch hohe Anteile von Rutil (17 bzw. 6 %) und dessen kleinere Bandlücke bedingt. Bei T_T = 400 °C ist der Übergang etwas diffuser als bei höheren T_T, eine Konzentrationsabhängigkeit kann jedoch nicht beobachtet werden. Für diesen diffusen Übergang können wie bei den anderen hier untersuchten Katalysatoren Quanteneffekte verantwortlich sein, die bedingt durch die kleine Kristallitgröße auftreten.

Als Maß für die Azidität des Katalysators bei einer Tempertemperatur von 500 °C wird die in Abbildung 3.7.4-8 dargestellte Adsorptionsfähigkeit für n-Butylamin bestimmt.

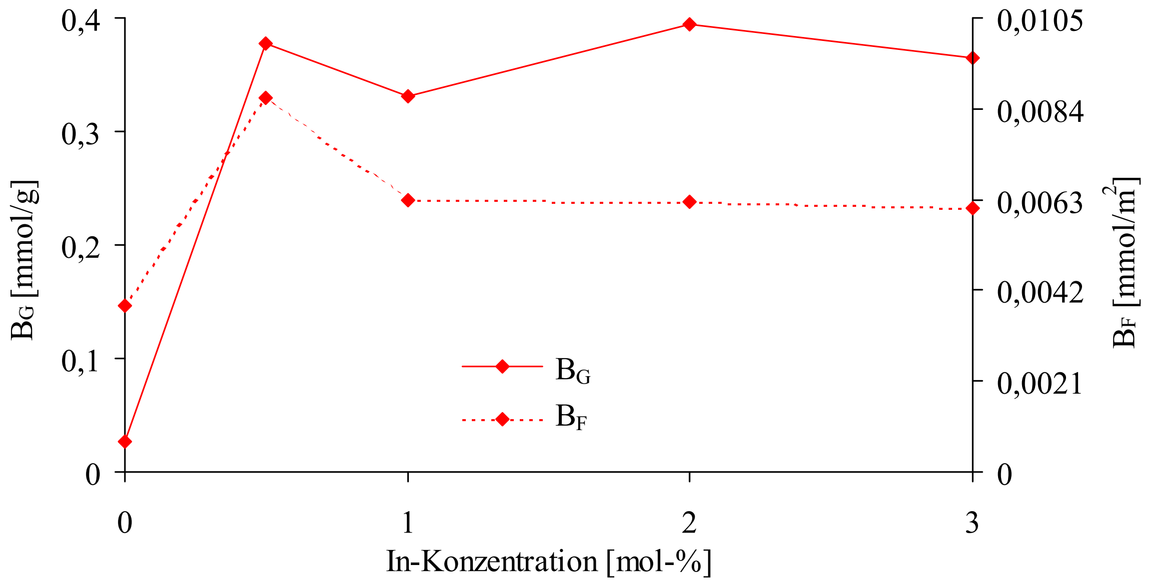


Abbildung 3.7.4-8: Gewichtsbezogene (B_G in mmol/g) und flächenbezogene (B_F in mmol/m^2) Menge der von In-dotierten und bei 500 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren adsorbierten Menge n-Butylamin in Abhängigkeit von der In-Konzentration

Die adsorbierte Basenmenge B_G steigt durch kleine In-Konzentrationen drastisch gegenüber undotierten Katalysatoren an, wird aber durch weitere Erhöhung der Dotierungskonzentration nicht signifikant verändert. Bezogen auf die spezifische Oberfläche steigt B_F stark an, fällt aber bei weiter erhöhter In-Konzentration etwas ab. Die adsorbierte Basenmenge ist bei allen Dotierungskonzentrationen deutlich größer als die von undotiertem TiO_2 adsorbierte Menge n-Butylamin.

Wie bei den Ga-dotierten kann auch die hohe Adsorptionsfähigkeit der In-dotierten Katalysatoren nicht über die Azidität des reinen In_2O_3 erklärt werden. In_2O_3 ist noch weniger azide als Ga_2O_3 und Al_2O_3. Der isoelektrische Punkt liegt vermutlich bei über 11. Damit ist In_2O_3 deutlich basischer als TiO_2. Die starke Adsorption der In-dotierten Katalysatoren bei geringen In-Konzentrationen ist daher vermutlich auf eine Lösung von In in TiO_2 zurückzuführen. Bei höheren In-Konzentrationen wird die Adsorptionsfähigkeit jedoch durch wenig azides In_2O_3 an der Oberfläche reduziert.

Die formale Quanteneffizienz In-dotierter Katalysatoren ist in Abbildung 3.7.4-9 dargestellt.

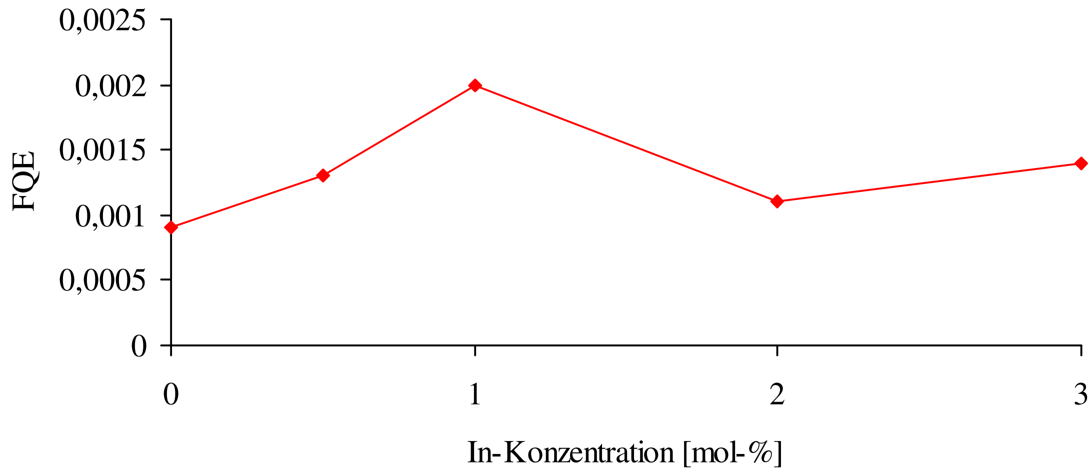


Abbildung 3.7.4-9: Formale Quanteneffizienz FQE von bei 500 °C getemperten In-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der In-Konzentration

Die katalytische Effektivität der In-dotierten Katalysatoren ist im Vergleich mit undotierten bzw. mit Al- und Ga-dotierten Katalysatoren relativ hoch. Die FQE ist maximal bei einer In-Konzentration von 1 % und sinkt bei höheren oder niedrigeren In-Konzentrationen deutlich ab. Die Konzentrationsabhängigkeit ist größer als bei der Dotierung mit Ga, jedoch deutlich kleiner als bei Al-Dotierung.

Die gegenüber undotierten Katalysatoren erhöhte FQE kann mit der höheren Adsorptionsfähigkeit der In-dotierten Photokatalysatoren erklärt werden.

3.7.5 Eisen-dotierte Katalysatoren

Die Dotierung von Titandioxid-Photokatalysatoren mit Eisen-Ionen ist verglichen mit anderen Dotierungselementen gut untersucht [73].
Die strukturellen Eigenschaften von auf verschiedenen Synthesewegen dargestellten Katalysatoren mit bis zu 10 % Fe sind systematisch, aber nicht einheitlich charakterisiert. Der Dotierung mit Fe^{3+}-Ionen wurde kein Effekt auf das Phasenverhältnis [73] oder eine die Rutil-Struktur stabilisierende Wirkung zugeschrieben [22, 105, 110].
Von allen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Dotierungselementen ist die Löslichkeit von Eisen in TiO_2 am besten untersucht [104, 105]. Phasendiagramme der Systeme Fe-Ti-O und Fe_2O_3-TiO_2 umfassen den Temperaturbereich oberhalb von 1200 °C. Lediglich ein System [111] beschreibt den Temperaturbereich zwischen 0 und 1300 °C. Bei niedrigen Temperaturen wird neben den binären Oxiden nur die Phase Pseudobrookit Fe_2TiO_5 erwähnt, die Löslichkeit von geringen Mengen Fe wird nicht beschrieben.
Andere Untersuchungen bestimmen die Löslichkeit von Fe^{3+} in Anatas zu ungefähr 1 %, in Rutil zu 0,1 % [105].
Die n-Dotierung mit Fe^{3+} bewirkt eine Ladungsträger-Lokalisierung. Die Fe^{3+}-Ionen besetzen Ti^{4+}-Plätze des TiO_2-Gitters, zur Ladungskompensation entsteht für zwei eingebaute Fe^{3+}-Ionen eine Leerstelle im Sauerstoffionenteilgitter $V_O^{\bullet\bullet}$. Aufgrund der Lage des Redox-Levels oberhalb der Leitungsbandunterkante von TiO_2 ist eine Reduzierung von Fe^{3+} gemäß $Fe^{3+} + e_{LB}^- \leftrightarrows Fe^{2+}$ energetisch ausgeschlossen. Die Ladungslokalisierung findet durch die Lokalisierung der Defektelektronen unter Bildung von formal vierwertigem Fe^{4+} gemäß $Fe^{3+} + h_{VB}^+ \leftrightarrows Fe^{4+}$ statt. Die Ladungslokalisierung von Leitungsbandelektronen auf den Sauerstoffleerstellen gemäß $V_O^{\bullet\bullet} + e_{LB}^+ \leftrightarrows V_O^{\bullet}$ findet kaum statt, da die Konzentration von $V_O^{\bullet\bullet}$ gegenüber oberflächlichen Ti^{4+}-Ionen sehr gering ist [112]. Der im Vergleich mit Ti^{4+} (61 pm) in oktaedrischer Umgebung mit 65 pm [103] etwas größere Ionenradius von Fe^{3+} in oktaedrischer Umgebung verzerrt die Titandioxid-Struktur nur leicht.
Untersuchungen an mit Fe^{3+}-Ionen dotiertem Titandioxid haben eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche bis zu einer Fe-Konzentration von 0,5 % festgestellt, darüber hinaus sinkt S_{BET} wieder leicht ab [73].

Um die Reproduzierbarkeit der Katalysatoren zu überprüfen, wurden Vergleichsproben der mit Eisen dotierten Katalysatoren dargestellt und die spezifische Oberfläche S_{BET} bestimmt.

Zur separaten Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Edukte und des Tempervorgangs wurden je drei Edukte A, B und C mit einer Fe-Konzentration von jeweils 0,5 %, 1 %, 2 % und 3 % dargestellt. Sie wurden in sechs Teile aufgeteilt in je zwei unabhängigen Tempervorgängen bei Temperaturen von 400 °C, 500 °C und 600 °C getempert. Die dabei erhaltenen spezifischen Oberflächen der Katalysatoren sind in Tabelle 3.7.5-5 dargestellt. Die Werte für S_{BET} sind angegeben für die Edukte A, B und C und die Tempervorgänge I und II, der Mittelwert und die Standardabweichung umfassen alle sechs Katalysatoren.

Die Berechnung der Standardabweichung erfolgt nach:

$$\text{Standardabweichung} = \sqrt{\frac{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}{n(n-1)}}$$

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit von Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren sind in Tabelle 3.7.5-5 aufgeführt.

Tabelle 3.7.5-5: Spezifische Oberflächen S_{BET} und ihre Standardabweichungen von Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren; die Werte für S_{BET} beziehen sich jeweils auf Tempervorgang I und II.

Fe-Anteil [mol-%]	**T_T [°C]**	**S_{BET} Edukt A [m²/g]**	**S_{BET} Edukt B [m²/g]**	**S_{BET} Edukt C [m²/g]**	**Mittelwert S_{BET} [m²/g]**	**Standardab-weichung S_{BET} [m²/g]**
0,5	400	66,8/69,1	60,2/47,9	64,6/65,0	62,3	7,6
0,5	500	19,7/19,0	14,8/15,3	17,6/17,3	17,3	2,0
0,5	600	2,0/1,4	1,0/0,7	1,1/0,9	1,2	0,5
1	400	71,9/73,3	70,7/72,7	69,9/68,5	71,1	1,8
1	500	37,0/37,4	33,8/34,4	37,3/36,2	36,0	1,5
1	600	2,3/1,4	1,7/1,4	3,1/1,7	2,0	0,6
2	400	79,0/82,2	71,2/72,7	74,3/75,1	75,8	4,1
2	500	60,1/60,1	52,4/56,5	52,6/55,0	56,1	3,5
2	600	30,8/31,8	15,7/20,1	18,7/20,7	23,0	6,7
3	400	77,9/83,7	78,1/83,1	76,5/87,7	81,2	4,4
3	500	61,9/60,3	62,3/62,7	63,9/60,3	61,9	1,4
3	600	32,7/29,1	27,5/24,1	25,6/29,3	28,0	3,1

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des Tempervorgangs dient die Auftragung der spezifischen Oberfläche der beiden Tempervorgänge I und II (die Fehlerbalken beziehen sich nur auf die drei Edukte eines einzelnen Tempervorgangs). Die sonst in dieser Arbeit einheitliche Darstellung in Grafiken bezüglich der Farben und Symbole gilt für Abbildung 3.7.5-1 und Abbildung 3.7.5-2 nicht.

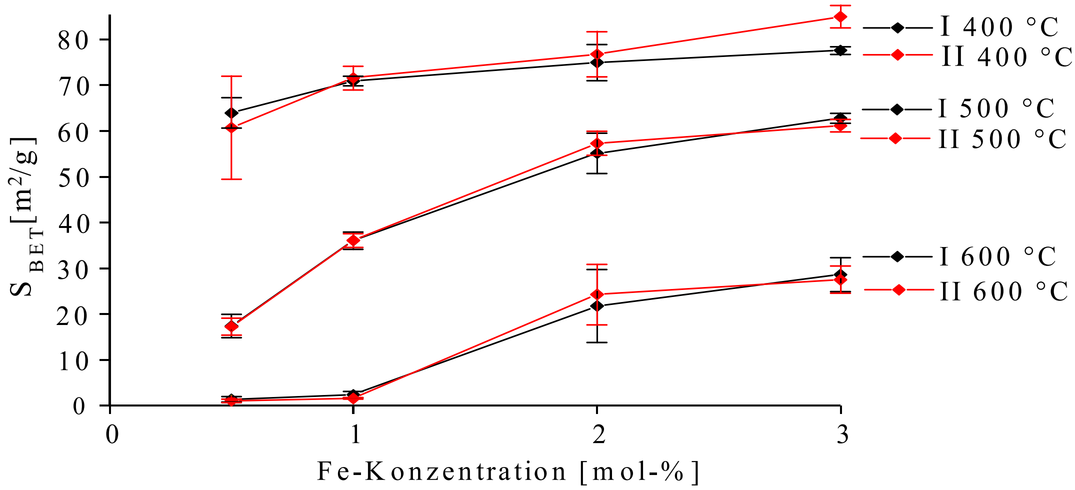


Abbildung 3.7.5-1: Spezifische Oberfläche S_{BET} aus zwei unabhängigen Tempervorgängen I und II von bei 400 °C, 500 °C und 600 °C getemperten Fe-dotierten Titandioxid-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration; die Fehlerbalken geben die Standardabweichung für die drei Edukte A, B und C an.

Es wird deutlich, dass die Katalysatoren aus verschiedenen Tempervorgängen reproduzierbare spezifische Oberflächen S_{BET} ergeben. Der Einfluss der verschiedenen Edukte A, B und C wird aus der folgenden Abbildung deutlich.

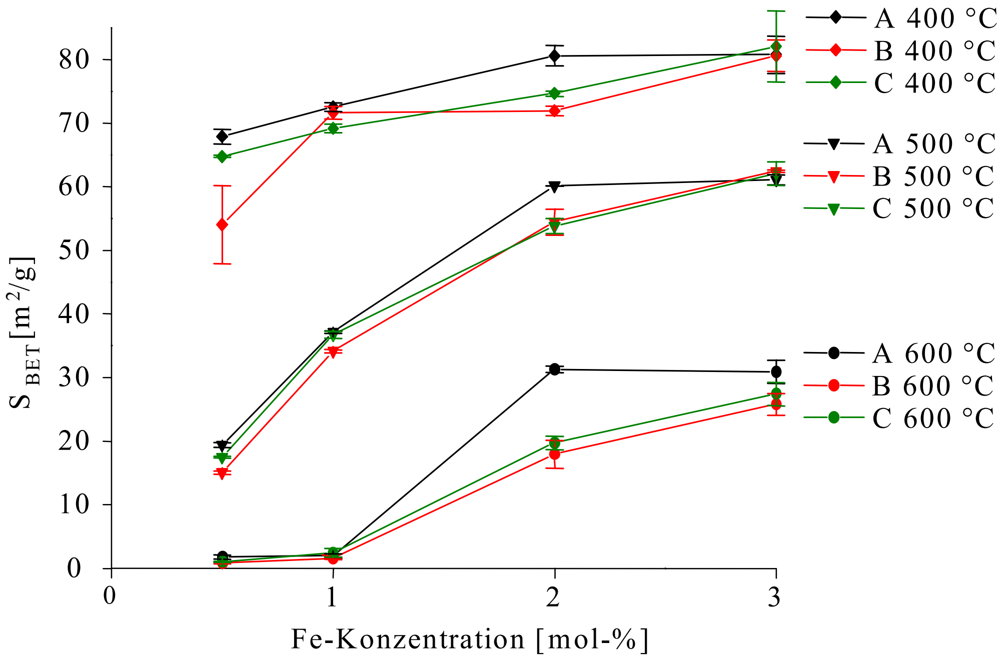


Abbildung 3.7.5-2: Spezifische Oberfläche S_{BET} aus drei unabhängigen Edukten A, B und C von bei 400 °C, 500 °C und 600 °C getemperten Fe-dotierten Titandioxid-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration; die Fehlerbalken geben die Spanne der Werte aus den beiden Tempervorgängen I und II an

Die Edukte haben einen signifikanten Einfluss auf S_{BET}. Edukt B mit 0,5 % Fe hat die geringste, Edukt A mit 2 % Fe die höchste spezifische Oberfläche S_{BET} bei allen drei Tempertemperaturen. Die Gründe für diese systematischen Abweichungen vom Mittelwert können in leichten Änderungen bei der Eduktpräparation liegen, z.B. stärkeres Vermahlen des Edukts vor dem Tempern. Die grundsätzlichen Tendenzen der spezifischen Oberfläche mit steigender Tempertemperatur und Dotierungskonzentration sind jedoch klar zu erkennen. Dies wird aus der Auftragung aller jeweils sechs Werte für S_{BET} und den daraus erhaltenen Abweichungen deutlich.

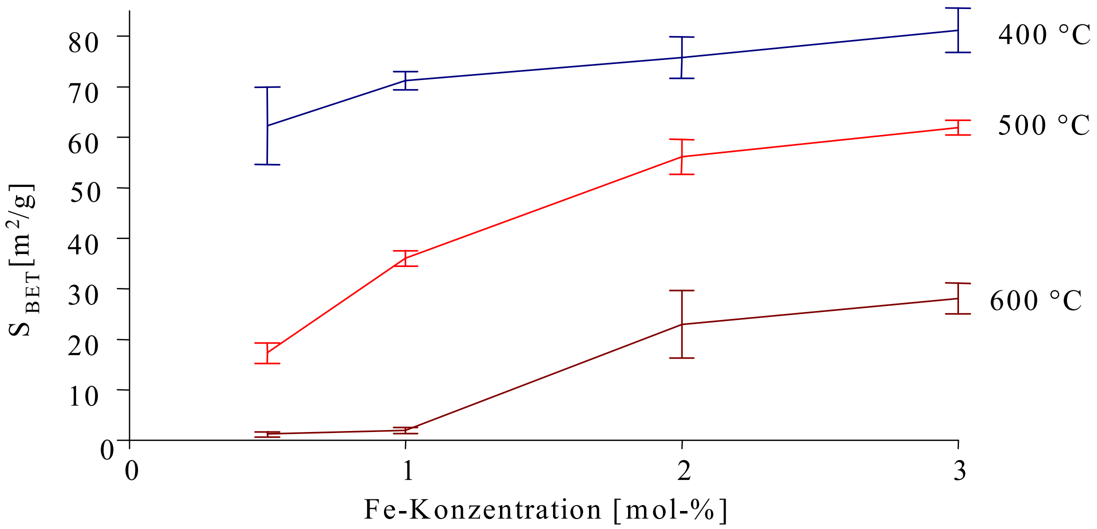


Abbildung 3.7.5-3: Spezifische Oberfläche S_{BET} und Standardabweichung aus sechs Proben von bei 400 °C, 500 °C und 600 °C getemperten Fe-dotierten Titandioxid-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration

Die grundsätzlichen Tendenzen, d.h. steigende spezifische Oberfläche S_{BET} mit steigender Dotierungskonzentration und mit sinkender Tempertemperatur sind klar erkennbar. Daher ist zu sagen, dass die Ergebnisse für S_{BET} reproduzierbar sind und lediglich Veränderungen in der Eduktpräparation einen Einfluss auf die Beschaffenheit der entstehenden Titandioxid-Photokatalysatoren haben können.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Eisen-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren sind in Tabelle 3.7.5-6 aufgeführt.

Tabelle 3.7.5-6: Parameter von Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren; λ_R der mit n.m. bezeichneten Katalysatoren war nicht messbar

Fe-Anteil [mol-%]	**T_T [°C]**	**Phasen-anteil A:R [%]**	**HwBr [°2Θ]**	**L [Å]**	**S_{PD} [m²/g]**	**S_{BET} [m²/g]**	**Verhältnis S_{PD}/S_{BET}**	**λ_R [nm]**	**FQE [50]**
0,1	400	99 A	0,6459	131,8	107,09	67,0	1,598	374	/
0,1	450	93 A 7 R	0,4564 0,3526	186,5 242,4	74,45	35,4	2,103	396	0,0002
0,5	400	100 A	0,6464	131,7	107,19	65,7	1,632	371	/
0,5	450	100 A	0,5074	167,8	84,12	44,4	1,895	378	/
0,5	500	94 A 6 R	0,3741 0,3671	227,5 278,4	61,35	28,8	2,130	390	0,0004
0,5	600	6 A 94 R	0,2860 0,2482	297,7 344,4	41,36	1,7	24,33	397	/
1	400	100 A	0,6029	141,2	99,96	67,3	1,485	367	/
1	450	100 A	0,5384	158,1	89,27	57,7	1,547	365	/
1	500	100 A	0,5343	159,3	88,58	46,4	1,909	n. m.	0,0004
1	600	80 A 20 R	0,2654 0,1602	320,7 533,8	40,49	13,8	2,934	n. m.	/
2	400	100 A	0,5681	149,8	94,19	67,7	1,391	363	/
2	450	100 A	0,5657	150,5	93,80	60,0	1,563	n. m.	/
2	500	100 A	0,4919	173,1	81,55	56,2	1,451	n. m.	0,0004
2	600	99 A	0,4638	183,5	76,91	39,8	1,932	n. m.	/
3	400	100 A	0,6009	141,7	99,62	69,4	1,435	n. m.	/
3	450	100 A	0,5794	146,9	96,06	59,5	1,614	n. m.	/
3	500	100 A	0,5423	157,0	89,91	55,8	1,611	n. m.	0,0003
3	600	98 A 2 R	0,4487 /	189,7 /	74,40	42,3	1,759	n. m.	/
10	400	100 A	0,7798	97,5	144,79	85,0	1,703	n. m.	/
	500	100 A	0,7132	119,3	118,26	52,0	2,274	n. m.	/

Die mit Eisen dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren sind abhängig von der Fe-Konzentration farbig, mit steigendem Fe-Gehalt nehmen die zuerst nur leicht farbigen Katalysatoren die rostrote Farbe von Eisenoxid Fe_2O_3 an.

Anders als in verschiedenen Berichten für Eisen als Dotierungselement beschrieben (s. o.) ist ebenso wie Al, Ga und In bei den hier untersuchten Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren ein stabilisierender Einfluss auf die Anatas-Modifikation feststellbar.

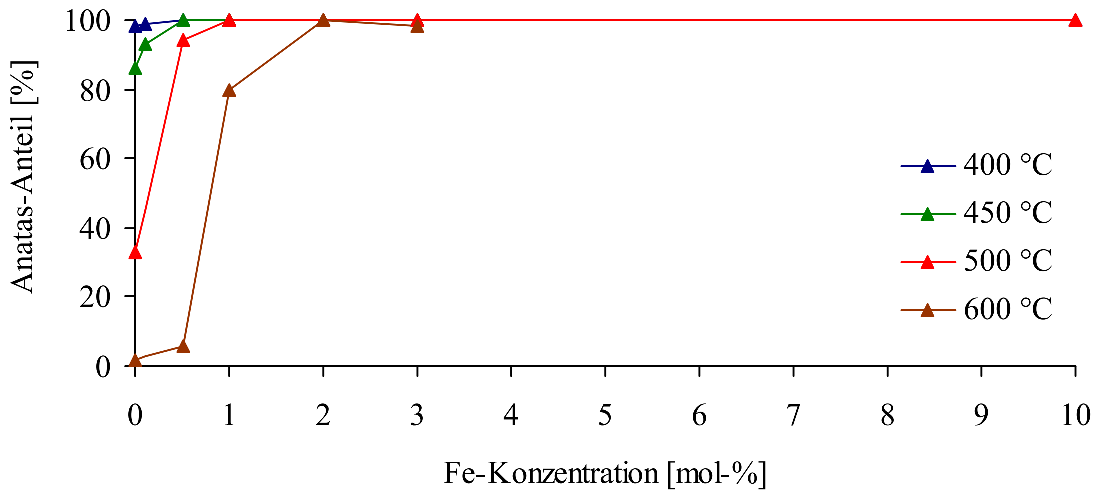


Abbildung 3.7.5-4: Anatas-Anteil von bei 400 °C, 450 °C, 500 °C und 600 °C getemperten Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration

Der die Anatas-Modifikation stabilisierende Einfluss der Fe-Dotierung ist geringer als der von Al und stärker als der von Ga und In. Die Aufnahme von Raman-Spektren von Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren war wegen der intensiven Eigenfarbe und der damit verbundenen starken Fluoreszenz nicht möglich.

Die Kristallinität wird durch die Dotierung mit Fe herabgesetzt, die Reflexe der Röntgenpulverbeugung werden breiter.

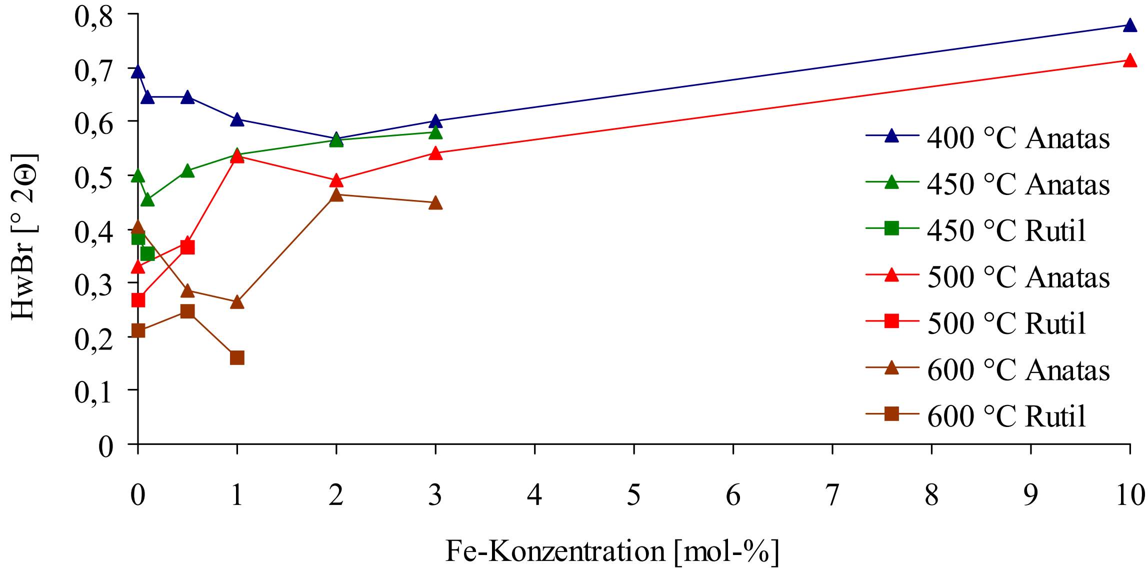


Abbildung 3.7.5-5: Halbwertsbreite des (101)-Reflexes der Anatas-Phase und des (110)-Reflexes der Rutil-Phase von bei 400 °C, 450 °C, 500 °C und 600 °C getemperten Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration

Aus den Halbwertsbreiten ergeben sich folgende durchschnittliche Kristallitgrößen.

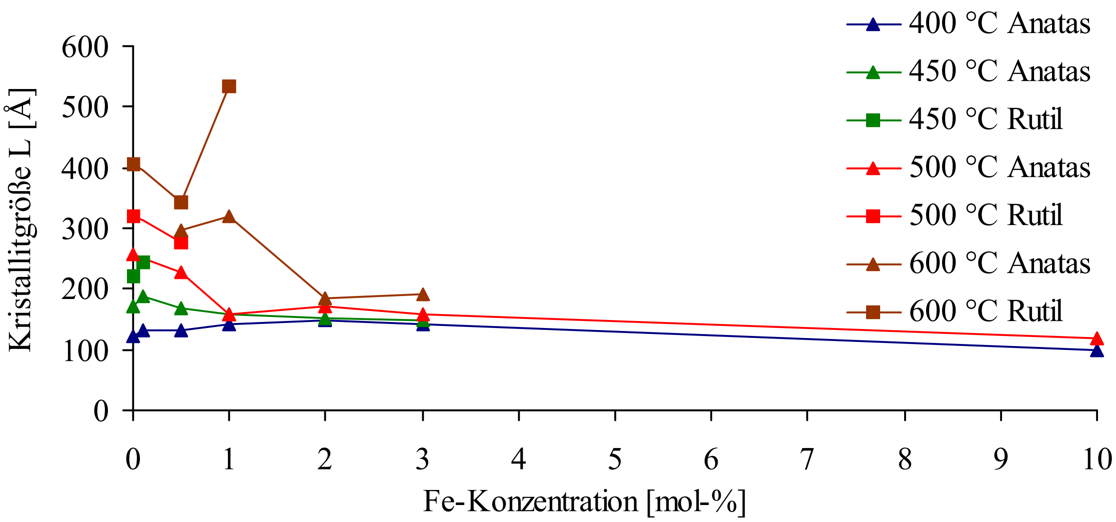


Abbildung 3.7.5-6: Durchschnittliche Kristallitgrößen L von bei 400 °C, 450 °C, 500 °C und 600 °C getemperten Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration

Die Kristallinität wird bei einer Tempertemperatur von 400 °C kaum durch die Dotierung beeinflusst. Bei erhöhten Tempertemperaturen wird L mit steigender Fe-Konzentration kleiner, für T_T = 450 °C sinkt L leicht, für 500 °C bis 1 % Fe stark, darüber nur noch leicht ab. Die Kristallinität der Anatas-Phase bei T_T = 600 °C sinkt ab 1 % stark ab, über 2 % hinaus bleibt sie nahezu konstant. Die Kristallitgröße der Rutil-Phase zeigt keine klare Tendenz, ist aber signifikant größer als die der Anatas-Phase. Allgemein sinkt die Kristallinität mit steigender Fe-Konzentration und sinkender Tempertemperatur.

Aus der durchschnittlichen Kristallitgröße L ergibt sich folgende spezifische Oberfläche S_{PD}.

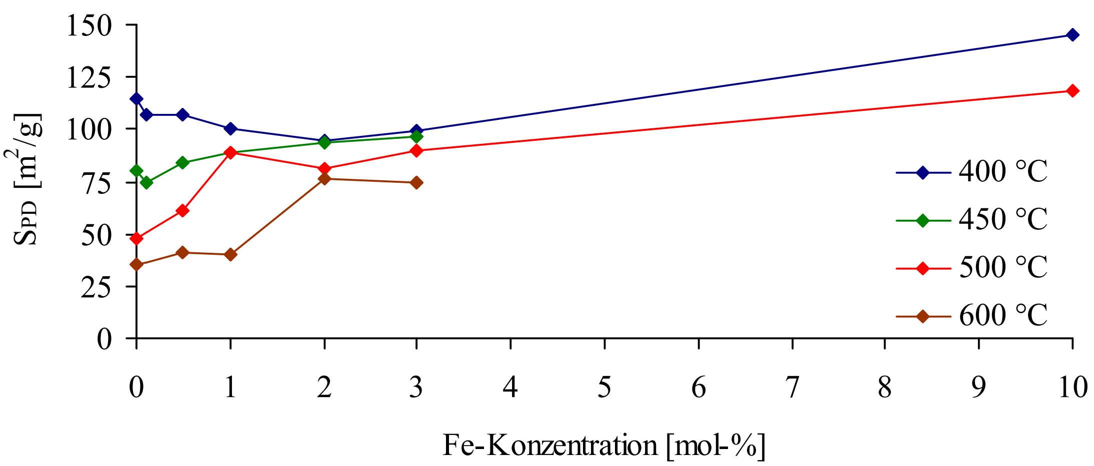


Abbildung 3.7.5-7: Aus PD-Daten berechnete spezifische Oberfläche S_{PD} von bei 400 °C, 450 °C, 500 °C und 600 °C getemperten Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration

Die spezifische Oberfläche S_{PD} zeigt einen tendenziell gleichen Verlauf wie S_{BET}. Die spezifische Oberfläche von Fe^{3+}-dotierten TiO_2 zeigt die gleichen Tendenzen wie die der undotierten und der mit Al^{3+}, Ga^{3+} und In^{3+} dotierten Katalysatoren.

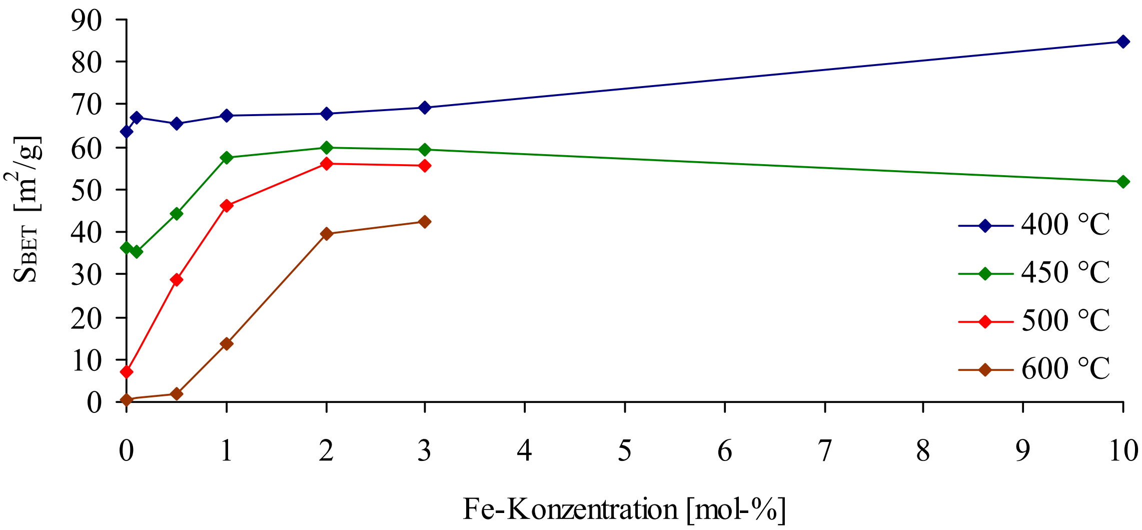


Abbildung 3.7.5-8: Spezifische Oberfläche S_{BET} von bei 400 °C, 450 °C, 500 °C und 600 °C getemperten Fe-dotierten Titandioxid-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration

Bei einer Tempertemperatur von 400 °C steigt S_{BET} nur gering mit zunehmender Dotierungskonzentration an, bei T_T = 450 °C steigt S_{BET} signifikant bis 1 % Fe^{3+}, für T_T von 500 °C und 600 °C bis 2 %. Dies ist vermutlich durch eine Schicht aus Partikeln aus Eisenoxid bzw. Fe_2TiO_5 an der Oberfläche der Titandioxid-Partikel bedingt. Aufgrund der bei dieser Temperatur bereits hohen Löslichkeit von Fe^{3+} in Rutil (ca. 0,1 %) und Anatas (ca. 1 %) ist der Anstieg von S_{BET} durch 0,5 % Fe bei T_T von 600 °C gering, da die Fe-Ionen zum großen Teil von Titandioxid gelöst werden und das Zusammensintern nicht erschweren.
Der starke Anstieg von S_{BET} bei T_T = 600 °C durch geringe Dotierungskonzentration bis zu 1 % ist aus S_{PD} nicht ersichtlich und daher nicht durch verkleinerte Kristallite bedingt. Dies wird aus dem Verhältnis von S_{PD}/S_{BET} deutlich.

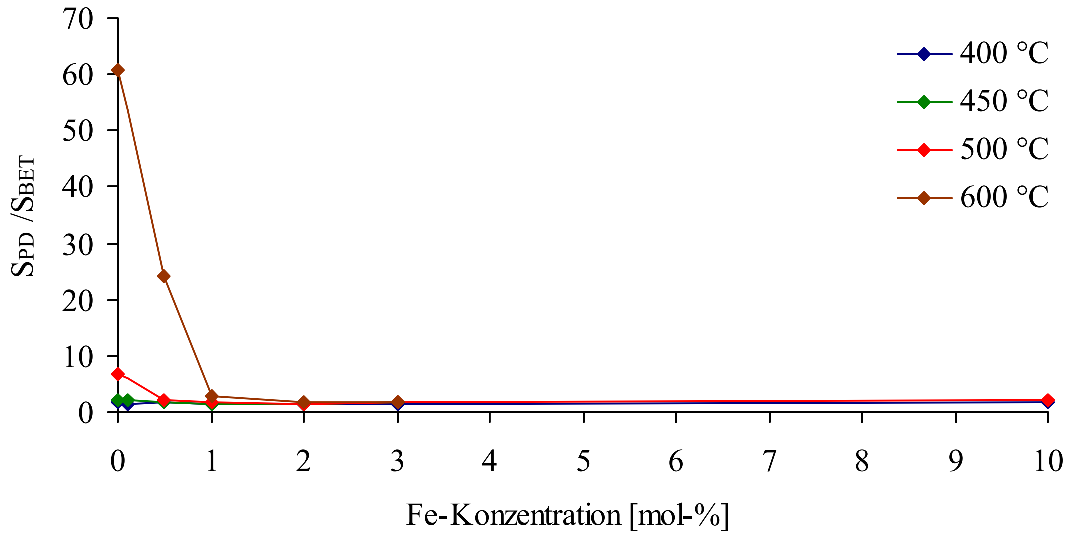


Abbildung 3.7.5-9: Verhältnis S_{PD}/S_{BET} der aus PD-Daten berechneten sowie mittels BET bestimmten spezifischen Oberfläche von bei 400 °C, 450 °C, 500 °C und 600 °C getemperten Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration

Das Verhältnis S_{PD}/S_{BET} ist nahezu konstant, lediglich bei sehr hohen Tempertemperaturen und niedriger Fe-Konzentration steigt S_{PD}/S_{BET} stark an. Daraus folgt, dass die Abhängigkeit von S_{BET} von der Fe-Konzentration durch eine verringerte Kristallinität bedingt ist und große Teile der Oberfläche der Kristallite für die N_2-Adsorption zugänglich sind. Lediglich bei sehr hoher Tempertemperatur und sehr geringer Dotierungskonzentration sintern die Kristallite stark zusammen und der Anteil innerer, nicht durch N_2 erreichbarer Oberflächen nimmt stark zu. Die Separierung der Kristallite ist vermutlich durch die den Sinterprozess erschwerenden Ausscheidungen von Eisenoxiden bedingt, welche durch die bei hohen Tempertemperaturen erhöhte Löslichkeit von Fe^{3+} in Titandioxid aufgenommen werden.
Partikel aus Dotierungsmetalloxiden auf der Oberfläche von Titandioxid-Partikeln sind bei Fe-dotierten Katalysatoren bereits beschrieben (siehe Abbildung 3.8-7 und [113]).

Aus REM-Aufnahmen lässt sich erkennen, dass die Kristallite bei höherer Fe-Konzentration weniger zusammengesintert sind.

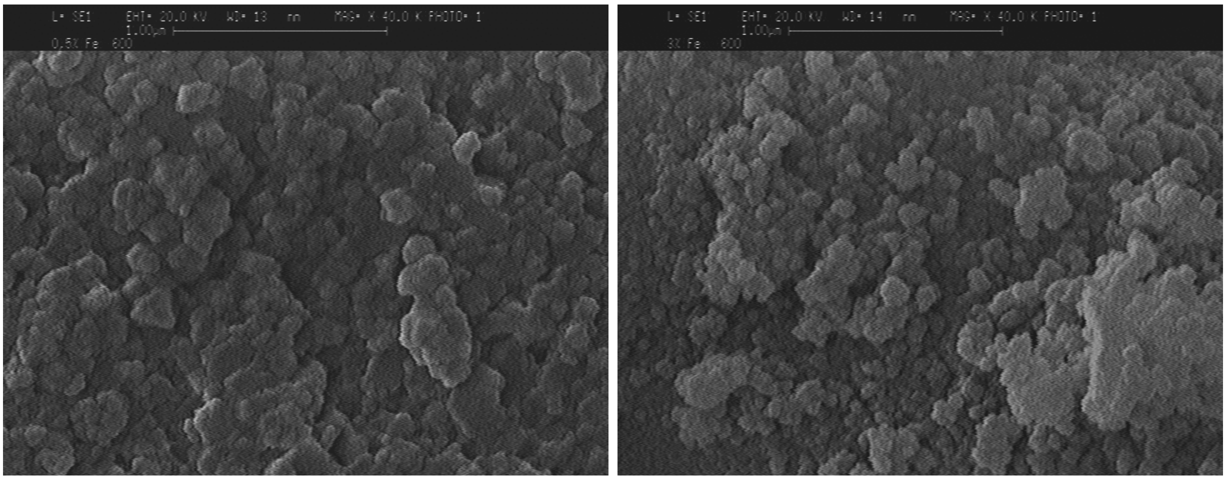


Abbildung 3.7.5-10: REM-Aufnahmen von bei 600 °C getemperten und mit 0,5 % bzw. 3 % Fe dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren bei 40000-facher Vergrößerung; die oben in der Abbildung angegebene Linie entspricht 1 µm.

Wie aus den Abbildungen deutlich wird, sind die Kristallite des mit 0,5 % Fe dotierten Katalysators stärker zusammengesintert als die des relativ feinteiligen, mit 3 % Fe dotierten Titandioxid-Photokatalysators. Die Größe der einzelnen Kristallite nimmt mit zunehmender Fe-Konzentration ab.

Die diffuse optische Reflexion an Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren wird durch die bei hohen Fe-Konzentrationen starke Färbung der Katalysatoren erschwert. Der Übergang von hoher Reflexion im Bereich großer Wellenlängen von über 400 nm zum Bereich geringer Reflexion im Bereich niedriger Wellenlängen unter 300 nm wird bei Tempertemperaturen ab 450 °C so breit, dass ein Wendepunkt nur für mit maximal 0,5 mol-% Fe dotierte Katalysatoren zu erkennen ist. Ein durch nebeneinander vorliegende Phasen TiO_2 und Fe_2O_3 bedingter zweistufiger Übergang ist nicht zu erkennen. Reflexionsspektren von durch Imprägniertechnik (siehe Seite 20) dargestelltes Fe^{3+}-beschichtetes TiO_2 zeigen stark strukturierte Spektren mit einer Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Wellenlängen [110].

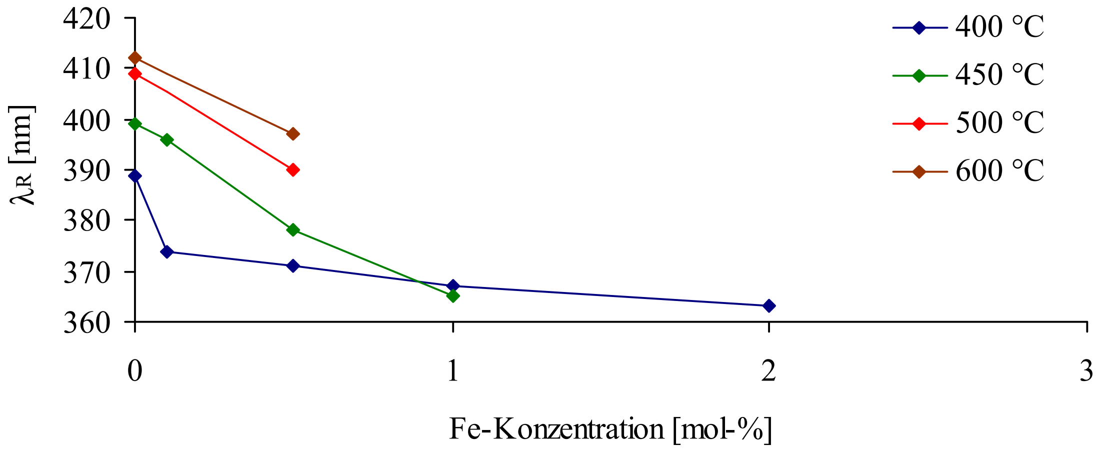


Abbildung 3.7.5-11: Wendepunkte λ_R der Kurven diffuser optischer Reflexion von bei 400 °C, 450 °C, 500 °C und 600 °C getemperten Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration

Mit steigender Fe-Konzentration sinkt λ_R, sofern beobachtbar, immer weiter ab. Steigende Tempertemperaturen erhöhen λ_R durch einen höheren Rutil-Anteil. Die mit steigender Fe-Konzentration und Tempertemperatur vergrößerte Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Wendepunktes λ_R erklärt, dass λ_R für T_T = 450 °C unter dem Wert für T_T = 400 °C liegt.
Eine Messung der Azidität durch Titration mit dem Indikator Methylrot war aufgrund der rostroten Eigenfarbe der Katalysatoren nicht möglich.

Die katalytische Aktivität, ausgedrückt durch die formale Quanteneffizienz FQE, von Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren wird durch die Dotierung mit Fe gesenkt.

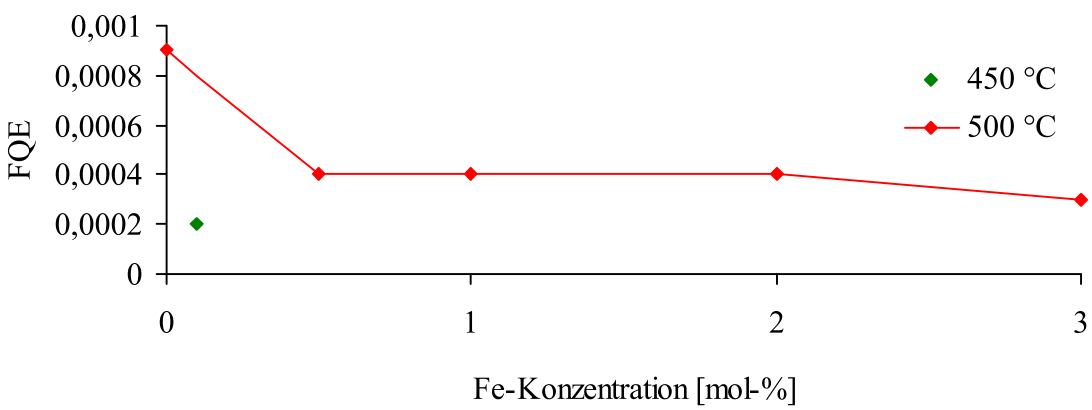


Abbildung 3.7.5-12: Formale Quanteneffizienz FQE von bei 450 °C und 500 °C getemperten Fe-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Fe-Konzentration

Die katalytische Aktivität durch Dotierung mit Eisen ist wesentlich niedriger als bei undotierten und mit Al, Ga oder In dotierten Katalysatoren. Bereits mit 0,5 % Fe-Dotierung sinkt FQE gegenüber undotierten Katalysatoren auf die Hälfte ab, ein signifikanter Einfluss der Fe-Konzentration darüber hinaus ist nicht erkennbar. Die geringe katalytische Aktivität der Fe-dotierten Katalysatoren ist möglicherweise durch eine geringe Absorptionsfähigkeit bedingt. Aufgrund der nicht möglichen Bestimmung der Absorptionsfähigkeit ist eine Beurteilung des Einflusses nicht möglich. Es ist jedoch zu erwarten, dass durch die Dotierung mit Fe^{3+} die adsorbierte Basenmenge sinkt, da der isoelektrische Punkt von Fe(III)-oxiden mit 8,0 höher liegt als der von TiO_2 mit 6,6 [87].

Die gefundene reduzierte katalytische Aktivität der Fe-dotierten Katalysatoren steht im Widerspruch zu Untersuchungen, die von einer deutlich verringerten Elektronen-Loch-Paar-Rekombination berichten [112]. Andere Untersuchungen bestätigen jedoch die hier gefundene geringe Aktivität, welche möglicherweise durch Eisenoxide auf der Oberfläche bedingt ist [73].

3.7.6 Zirkonium-dotierte Katalysatoren

Zirkonium als Dotierung von Titandioxid-Photokatalysatoren wurde bislang vor allem zum Abbau von gasförmigen Luftschadstoffen verwendet [18], wobei die katalytische Aktivität durch die Zr-Dotierung erhöht wurde. Für Zirkonium-dotierte Katalysatoren mit einer Tempertemperatur von 400 °C ist die Abhängigkeit einiger Parameter von der Zr-Konzentration systematisch untersucht. So stabilisiert Zr-Dotierung die Anatas-Modifikation und vergrößert die spezifische Oberfläche S_{BET}. Die Größe der Elementarzelle steigt bis zu einer Dotierungskonzentration von 0,075 %. Dies wurde als Grenze der Löslichkeit von Zr^{4+} in Anatas interpretiert.

Das Phasendiagramm TiO_2-ZrO_2 ist zu relativ niedrigen Temperaturen hin untersucht [80]. Es ist durch zwei ZrO_2-Phasen (monoklin und tetragonal) sowie die Phase $ZrTiO_4$ im Zr-reichen Teil deutlich komplexer als die Phasendiagramme der anderen verwendeten Dotierungselemente, zur Löslichkeit von kleinen Mengen Zr^{4+}-Ionen in Titandioxid, besonders in der Anatas-Phase, ist jedoch nichts bekannt. Zirkonium hat zwar als einzige der hier untersuchten Dotierungen dieselbe Oxidationsstufe wie Titan in Titandioxid, besitzt aber einen deutlich größeren Ionenradius von 72 pm in oktaedrischer Koordination [103] ($Ti^{4+}_{okt.}$ = 61 pm) und realisiert daher im thermodynamisch stabilsten Oxid ZrO_2 den verzerrten Calciumfluorid-Strukturtyp mit achtfacher Koordination des Zirkoniums durch Sauerstoff. Dies deutet auf die trotz gleicher Ionenladung geringe Löslichkeit von Zr^{4+} in Anatas und Rutil hin (s. oben). Bei 1000 °C liegt sie bei rund 5 %, sinkt zu geringeren Temperaturen jedoch stark ab. Die Löslichkeit von TiO_2 in ZrO_2 liegt jedoch deutlich höher, sie erreicht über 40 % bei 1000 °C und 4 % bei 500 °C.

Zr^{4+}-Dotierung ist im Gegensatz zu den anderen hier verwendeten Dotierungselementen weder eine p- noch eine n-Dotierung. Der Einfluss auf die katalytische Aktivität ist vor allem in der Größe und dem dadurch bedingten verzerrenden Effekt auf die TiO_2-Kristallstruktur zu suchen.

Bei den Zr-dotierten Katalysatoren wurde die Konzentration der Dotierung nur von 0,05 bis 1 % untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.7.6-7 aufgeführt.

Tabelle 3.7.6-7: Parameter von Zr-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren

Zr-Anteil [mol-%]	**T_T [°C]**	**Phasen-anteil A:R [%]**	**HwBr [°2Θ]**	**L [Å]**	**S_{PD} [m²/g]**	**S_{BET} [m²/g]**	**Verhältnis S_{PD}/S_{BET}**	**λ_R [nm]**	**Menge n-Butylamin [mmol/g]**	**FQE [50]**
0,05	400	97 A 3 R	0,5767 0,4763	147,6 179,5	95,09	54,1	1,758	392	/	/
0,05	500	31 A 69 R	0,3721 0,2977	228,8 287,2	53,03	15,2	3,489	410	0,138	0,0003
0,1	400	98 A	0,5809	146,6	96,30	59,5	1,618	389	/	/
0,1	500	55 A 45 R	0,3706 0,2552	229,7 334,9	52,76	32,1	1,643	404	0,339	0,0006
0,5	400	100 A	0,6703	127,0	111,13	72,7	1,529	383	/	/
0,5	500	99 A	0,5167	164,7	85,60	52,3	1,637	390	0,177	0,0005
1	400	100 A	0,6702	127,0	111,12	81,4	1,365	380	/	/
1	500	100 A	0,6240	136,4	103,47	70,8	1,461	384	0,398	0,0003

Wie bereits beschrieben [18], hat die Dotierung von Titandioxid mit Zirkonium-Ionen einen stabilisierenden Einfluss auf die Anatas-Modifikation (siehe Abb. 3.7.6-1).

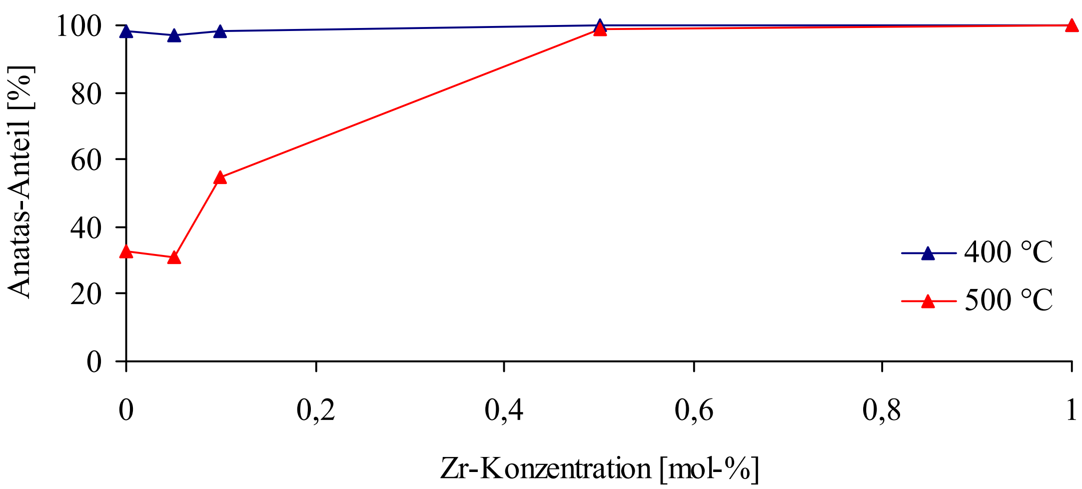


Abbildung 3.7.6-1: Anatas-Anteil von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Zr-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Zr-Konzentration

Bereits 0,5 % Zr bei T_T = 500 °C vermeiden die Bildung der katalytisch weniger aktiven Rutil-Modifikation nahezu vollständig.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugung werden von Raman-Spektren bestätigt. Bei hohen Tempertemperaturen werden Banden der Rutil-Phase beobachtet, bei den anderen Katalysatoren werden lediglich intensive Banden der Anatas-Phase gefunden. Hinweise auf ZrO_2 oder ternäre Phasen können nicht gefunden werden.

Die Halbwertsbreiten von Reflexen der Zr-dotierten Katalysatoren verhalten sich ähnlich wie bei der Dotierung mit den bisher diskutierten n-Dotierungen.

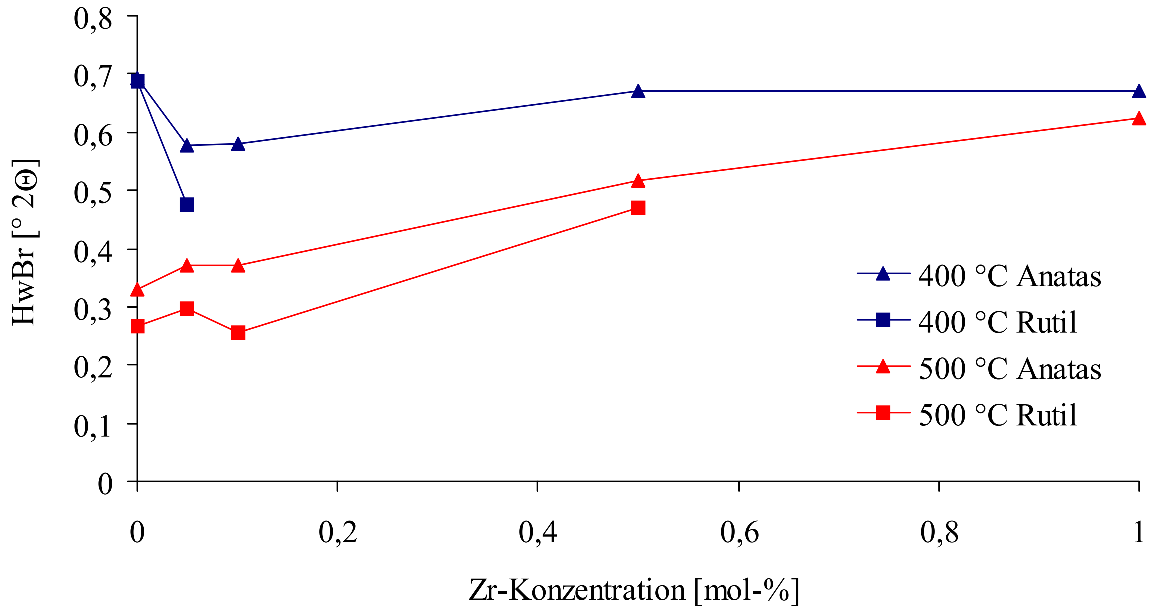


Abbildung 3.7.6-2: Halbwertsbreite des (101)-Reflexes der Anatas-Phase und des (110)-Reflexes der Rutil-Phase von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Zr-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Zr-Konzentration

Daraus ergibt sich für die durchschnittliche Kristallitgröße L:

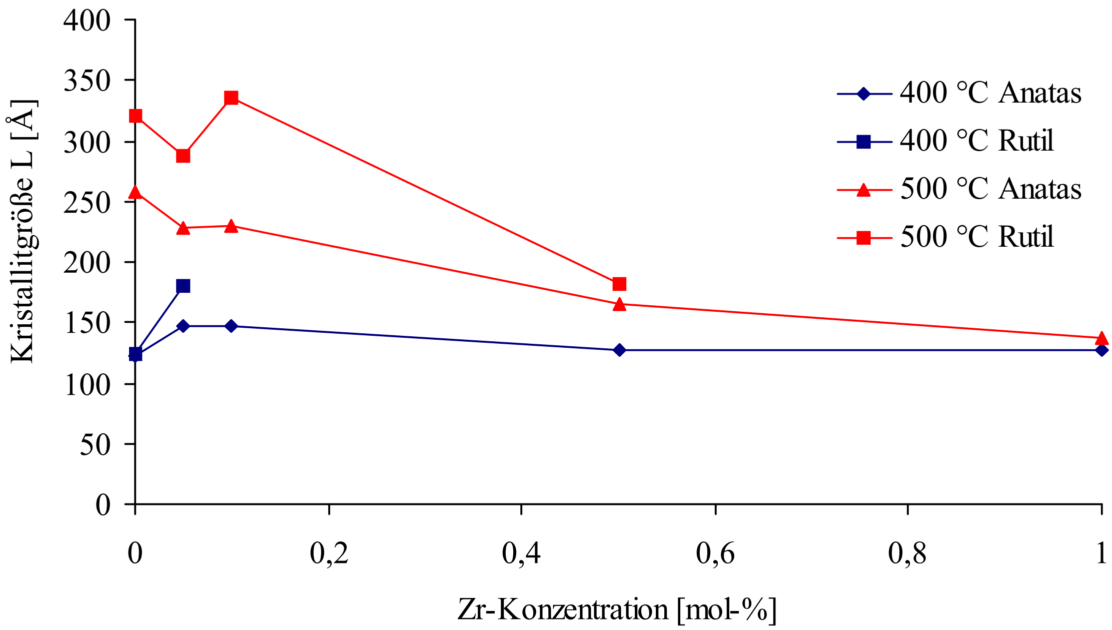


Abbildung 3.7.6-3: Durchschnittliche Kristallitgrößen L von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Zr-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Zr-Konzentration

Bei niedriger Tempertemperatur von 400 °C hat die Dotierungskonzentration kaum Einfluss auf die durchschnittliche Kristallitgröße L, während L für T_T von 500 °C mit steigender Zr-Konzentration signifikant sinkt. Daraus ergeben sich folgende spezifische Oberflächen S_{PD}.

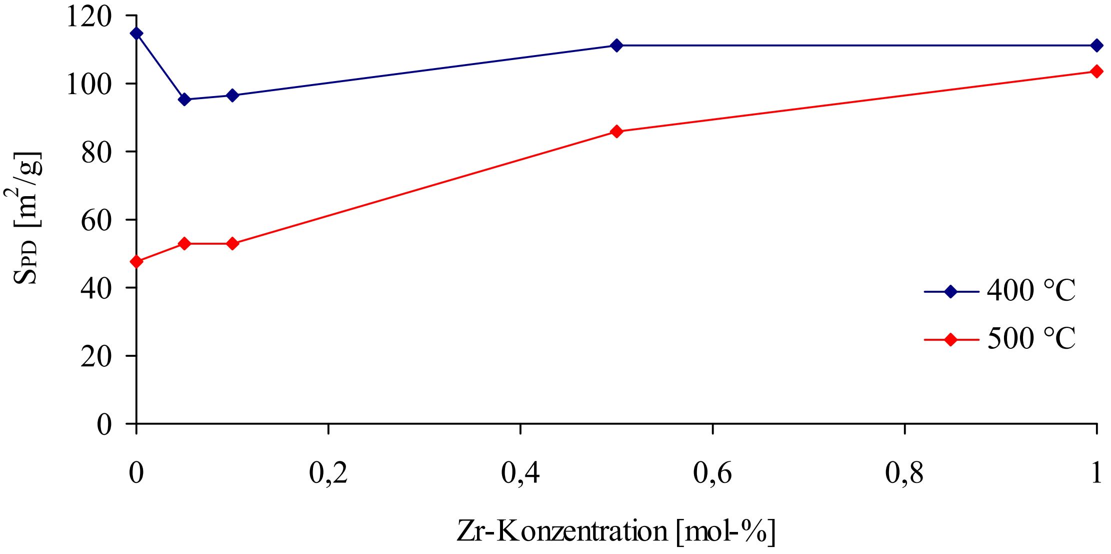


Abbildung 3.7.6-4: Aus PD-Daten berechnete spezifische Oberfläche S_{PD} von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Zr-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Zr-Konzentration

Der Verlauf von S_{PD} entspricht dem von S_{BET} (siehe Abbildung 3.7.6-5). Die spezifische Oberfläche S_{BET} wird durch die Dotierung mit Zr ähnlich beeinflusst wie durch die anderen Dotierungselemente.

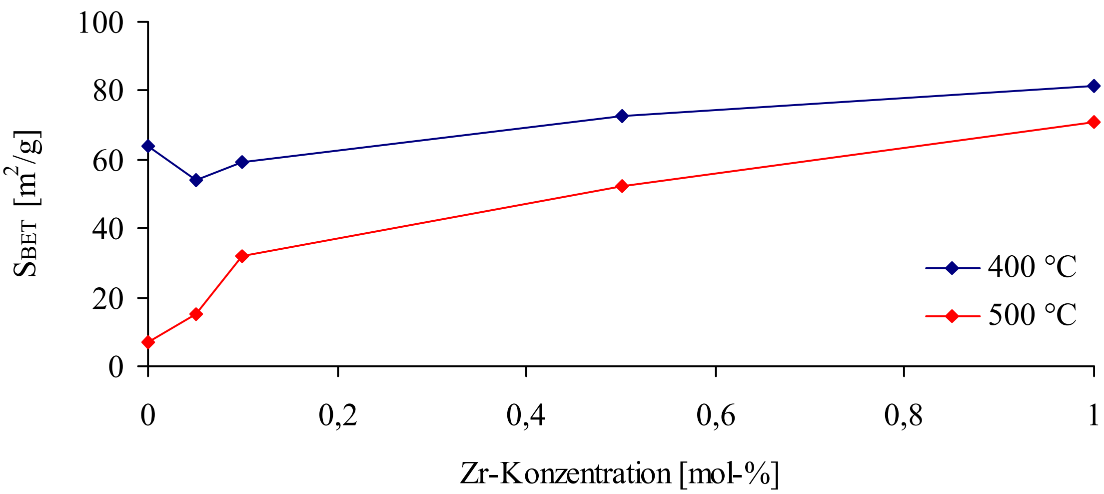


Abbildung 3.7.6-5: Spezifische Oberfläche S_{BET} von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Zr-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Zr-Konzentration

Bei einer Tempertemperatur von 400 °C sinkt S_{BET} bei geringer Zr-Konzentration leicht gegenüber undotiertem Titandioxid, um bei höheren Konzentrationen leicht anzusteigen. Bei T_T von 500 °C steigt bereits bei niedrigen Zr-Konzentrationen S_{BET} signifikant an, um bei 1 % nahezu den Wert für T_T von 400 °C zu erreichen. Für das Verhältnis S_{PD}/S_{BET} ergibt sich:

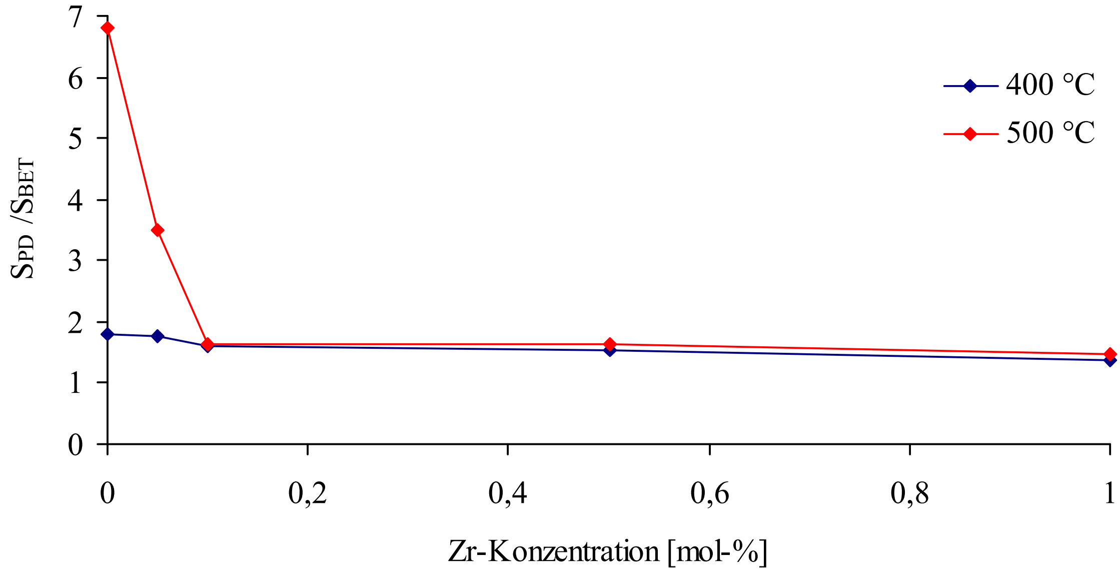


Abbildung 3.7.6-6: Verhältnis der aus PD-Daten berechneten sowie mittels BET bestimmten spezifischen Oberfläche S_{PD}/S_{BET} von bei 400 °C sowie 500 °C getemperten Zr-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Zr-Konzentration

Bei einer Tempertemperatur von 400 °C beeinflusst die Zr-Konzentration das Verhältnis S_{PD}/S_{BET} praktisch nicht, für T_T = 500 °C ist S_{PD}/S_{BET} nur bei sehr geringen Zr-Konzentrationen signifikant erhöht. Daraus ergibt sich, dass die Zr-dotierten Titandioxid-Kristallite weitgehend nicht zusammengesintert sind und große Teile der Oberfläche von N_2 benetzt werden können. Dies ist möglicherweise durch Ausscheidungen von ZrO_2 bzw. $TiZrO_4$ auf der Oberfläche bedingt, welche wegen ihrer geringen Konzentration röntgenografisch nicht nachgewiesen werden können. Die Abweichung bei T_T = 500 °C und einer Zr-Konzentration von 0,05 % ist durch eine weitgehende Lösung der Zr-haltigen Ausscheidungen in der Titandioxid-Matrix bedingt.

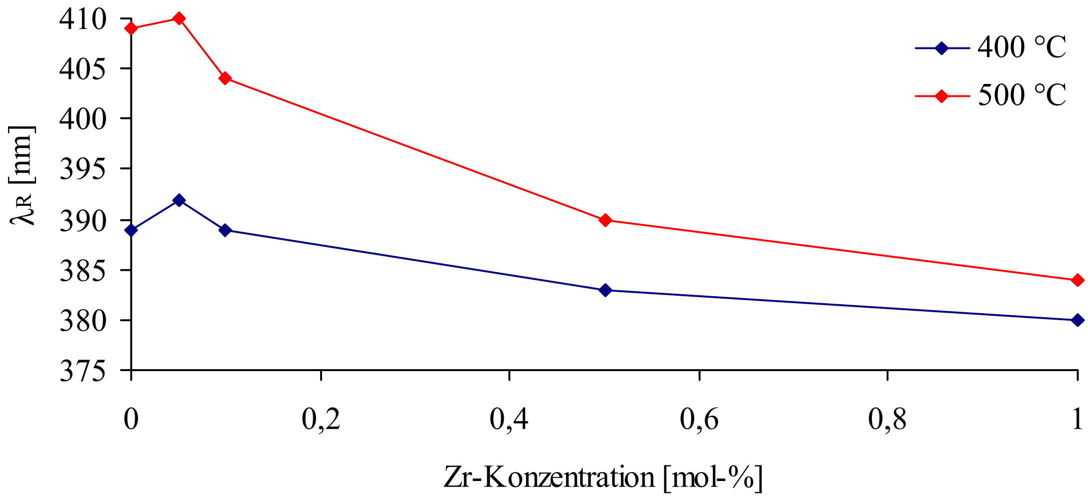


Abbildung 3.7.6-7: Wendepunkte λ_R der Kurven diffuser optischer Reflexion von bei 400 °C und bei 500 °C getemperten Zr-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Zr-Konzentration

Wie bei anderen Dotierungselementen wird λ_R auch durch die Dotierung mit Zr zu niedrigeren Wellenlängen hin verschoben. Dies bewirkt eine geringere Ausnutzung des Sonnenspektrums. Der Effekt ist jedoch deutlich kleiner als bei anderen Dotierungselementen und ist vor allem durch die Stabilisierung der Anatas-Modifikation bedingt.

Die Azidität der bei 500 °C getemperten Katalysatoren hat ein Maximum bei 0,1 % Zr.

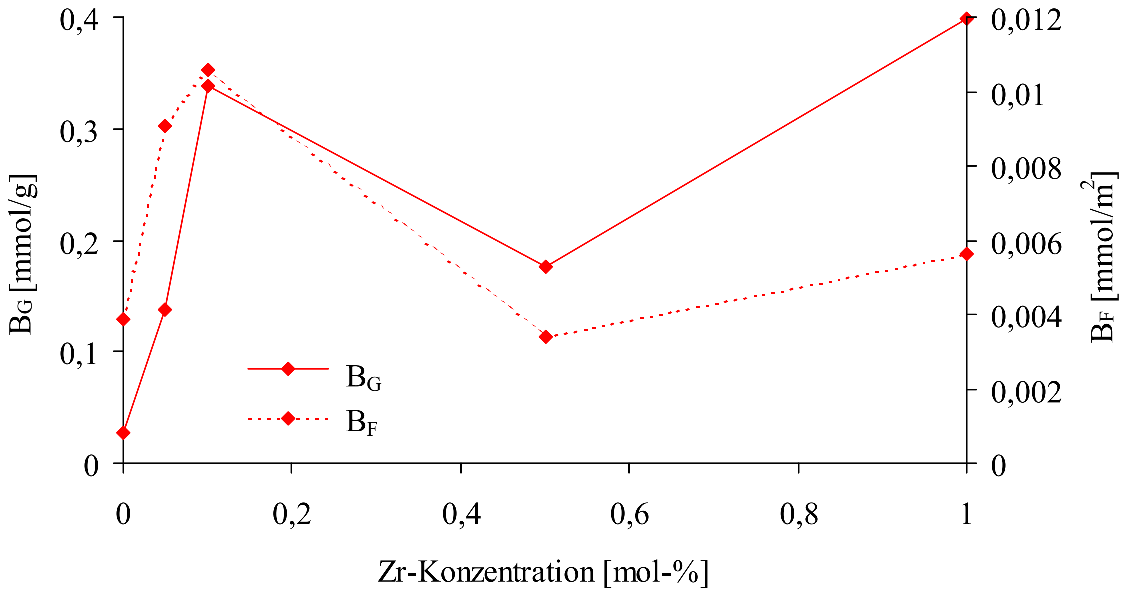


Abbildung 3.7.6-8: Gewichtsbezogene (B_G in mmol/g) und flächenbezogene (B_F in mmol/m^2) Menge der von bei 500 °C getemperten Zr-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren adsorbierten Menge n-Butylamin in Abhängigkeit von der Zr-Konzentration

Die Fähigkeit zur Adsorption von n-Butylamin steigt mit steigender Zr-Konzentration stark an und schwankt bei weiter steigender Zr-Konzentration. Bezieht man die spezifische Oberfläche S_{BET} mit ein, so steigt die Adsorption bis 0,1 % Zr an, um bei weiter steigender Zr-Konzentration drastisch zu sinken. Der Anstieg der Azidität bis zu einer Zr-Konzentration von 0,1 % bestätigt die von *Yu* et al. berichteten Ergebnisse [18]. Bis 0,075 % Zr wurde ein sinkendes Zeta-Potential beobachtet (siehe S. 29), was einer steigenden Basenmenge entspricht. Bei weiter steigender Zr-Konzentration steigt das Zeta-Potential wieder an.
Die höchste Azidität der Oberfläche wird im Bereich der maximalen Löslichkeit von Zr in TiO_2 erreicht. Weitere Erhöhung der Zr-Konzentration reduziert die Azidität durch Ausscheidung von ZrO_2 stark. ZrO_2 ist mit einem isoelektrischen Punkt von 9,8-10,5 weniger azide als TiO_2 mit 6,6 [87] und kann weniger als Zentrum bevorzugter Adsorption dienen, um die abzubauenden Schadstoffe in der Nähe der katalytisch aktiven Titandioxid-Oberfläche zu konzentrieren.

Die katalytische Wirksamkeit, ausgedrückt durch die formale Quanteneffizienz FQE wird durch die Dotierung mit Zr^{4+} deutlich gesenkt.

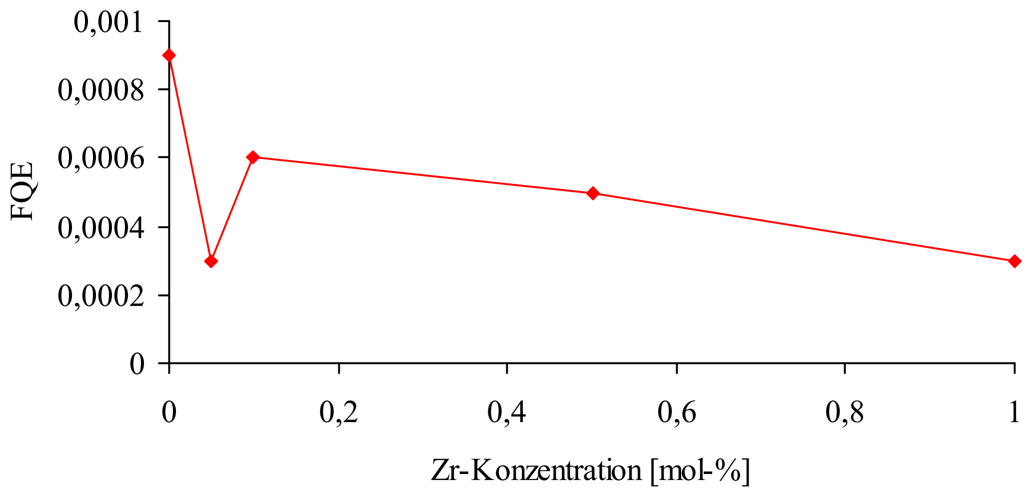


Abbildung 3.7.6-9: Formale Quanteneffizienz FQE von Zr-dotierten und bei 500 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Zr-Konzentration

Die FQE nimmt mit steigender Zr-Konzentration kontinuierlich ab. Bei einer Dotierung mit 1 % Zr liegt FQE halb so hoch wie bei undotierten Katalysatoren. Der mit 0,1 % Zr dotierte Katalysator hat eine sehr geringe FQE, die nicht in die Reihe der anderen Zr-dotierten Katalysatoren passt. Die durch Zr-Dotierung reduzierte katalytische Aktivität steht im

Gegensatz zu der beim Abbau von Aceton aus Luft gefundenen gesteigerten Aktivität und kann möglicherweise durch einen anderen Abbaumechanismus in Luft und in Lösungen erklärt werden. Eine Erklärung anhand eines oder mehrerer Parameter wie des optischen Verhaltens oder der Absorptionsfähigkeit ist nicht möglich, da diese Parameter im Vergleich zu anderen Dotierungselementen relativ hohe Aktivitäten erwarten lassen.
Die FQE von Zr-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren ist im Vergleich zu mit Al, Ga oder In dotierten Katalysatoren relativ gering.

3.7.7 Vanadium-dotierte Katalysatoren

Kombinierte Vanadium-Titan-oxid-Katalysatoren spielen eine wichtige Rolle für eine große Anzahl von Oxidationsreaktionen in der organischen Chemie sowie für die katalytische Zersetzung von Stickoxiden [114, 115]. Daher ist das Verhalten von Vanadium in diesen Katalysatoren recht gut untersucht. Titandioxid dient in diesen Katalysatoren vor allem als Trägermaterial für das katalytisch aktive V_2O_5. Es hat jedoch auch eine die Struktur des Vanadiumoxids beeinflussende Wirkung. Besonders interessant ist dabei das sogenannte „surface spreading", die Tendenz des Vanadiumoxids, sich unter oxidierender Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen als amorphes Vanadiumoxid auf Anatas-Oberflächen zu legen. Ähnlich dem Benetzen einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit mit geringer Eigenspannung wird ab ungefähr 0,1 Gewichts-% V_2O_5 pro m^2 Titandioxid eine geschlossene Monolage aufgebaut. Diese Monolage besteht aus Lamellen der V_2O_5-Struktur, bei denen (010)-Ebenen mit terminalen, doppelt gebundenen und nach außen gerichteten Sauerstoff-Atomen vorliegen. Diese Sauerstoff-Atome sind leichter zu reduzieren als die in grobkristallinem V_2O_5, außerdem können bis zu 90% der gesamten Oberfläche statt der normalen rund 50% von dieser Schicht mit den nach außen gerichteten Sauerstoff-Atomen der (010)-Ebene besetzt sein [65]. Daher ist die katalytische Aktivität deutlich höher als bei elementarem V_2O_5. Eine schematische Darstellung einer monomolekularen Schicht aus V_2O_5 auf einem TiO_2-Trägermaterial ist in Abbildung 3.7.7-1 gegeben.

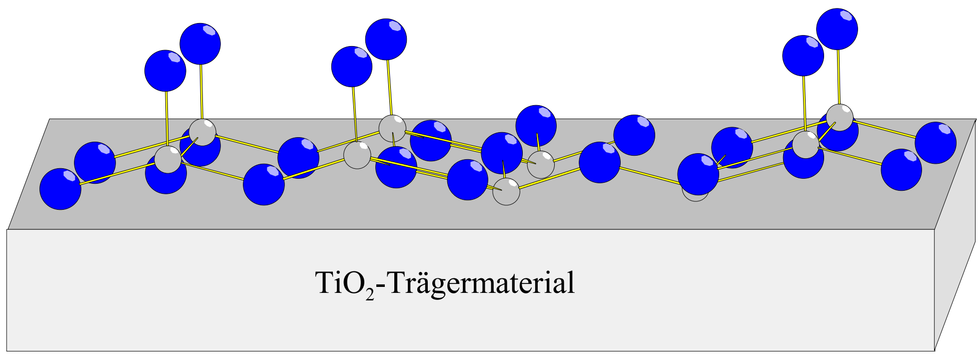


Abbildung 3.7.7-1: Schematische Darstellung einer monomolekularen Schicht der (010)-Ebene aus V_2O_5 mit terminalen V=O-Gruppen auf einem TiO_2-Trägermaterial („surface spreading")

Aufgrund des großen Unterschiedes in der freien Oberflächenenergie zwischen V_2O_5 mit 80-90 mJ/m^2 und TiO_2 mit 280-380 mJ/m^2 [116] wird die gesamte freie Oberflächenenergie des Systems durch die Bedeckung der TiO_2-Oberfläche mit V_2O_5 vermindert [99]. Unter reduzierenden Bedingungen entsteht aus V_2O_5 das V(IV)-oxid VO_2, welches in Rutil-Struktur kristallisiert und eine dem TiO_2 vergleichbare freie Oberflächenenergie hat. Daher tritt diese spontane Bedeckung unter reduzierenden Bedingungen nicht auf. Eine schematische Darstellung der sich aus verschiedenen Grenzflächenenergien ergebenden Arten der Bedeckung von Festkörpern ist in Abbildung 3.7.7-2 angegeben.

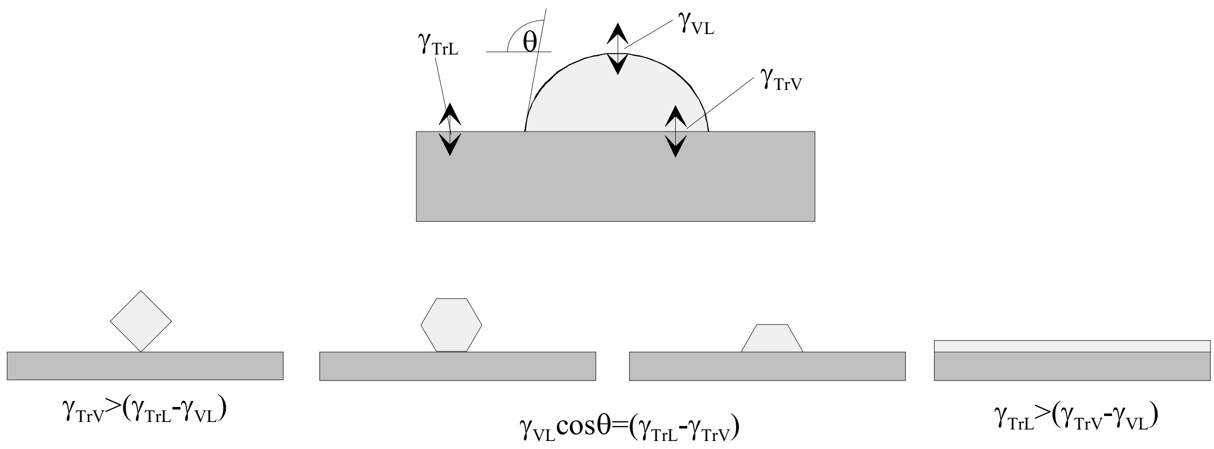


Abbildung 3.7.7-2: Schematische Darstellung der Grenzflächenenergien und der sich daraus ergebenden Bedeckungsformen kristalliner Partikel auf Festkörperoberflächen; nach [117]

Dabei gelten folgende Bezeichnungen:

γ_{TrV} = Grenzflächenenergie zwischen Trägermaterial und Partikel

γ_{TrL} = Grenzflächenenergie zwischen Trägermaterial und Atmosphäre

γ_{VL} = Grenzflächenenergie zwischen Partikel und Atmosphäre

θ = Winkel zwischen Trägermaterial und Oberfläche

Aufgrund der sehr geringen Grenzflächenenergie von Vanadium zu Luft und der großen Grenzflächenenergie von Titandioxid zu Luft ist die Bildung einer monomolekularen Schicht thermodynamisch begünstigt. Eine genaue Berechnung ist jedoch problematisch, da γ_{TrV} nicht bekannt ist und γ_{VL} in monomolekularer Schicht vom Wert für reine Stoffe abweicht.

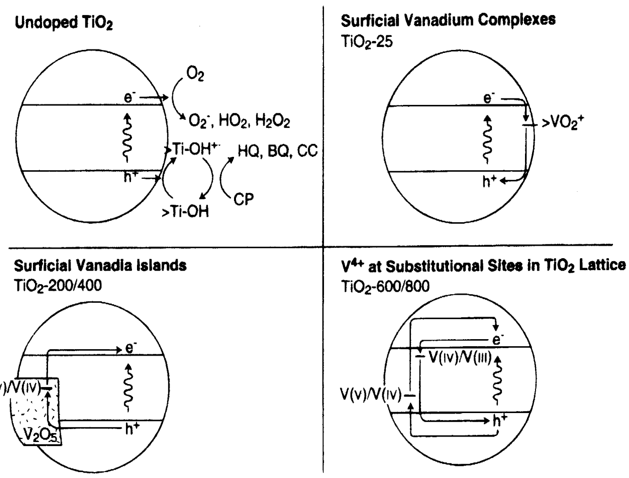
Eine andere Erklärung für dieses Verhalten besteht in der Bildung einer neuen, zweidimensionalen Phase mit besonderen thermodynamischen Eigenschaften, z.B. bezüglich der Oberflächendiffusion.

Der Mechanismus für das „surface spreading" und die Bedingungen, unter denen das Phänomen auftritt, sind nicht genau bekannt. Während manche Untersuchungen nicht zwischen Anatas und Rutil unterscheiden [124], stellen andere gleiches Verhalten für beide Modifikationen fest. Teilweise wird von einer vollständigen Bedeckung aller Flächen von

Anatas, Rutil, Al_2O_3 und anderen Oxiden berichtet [65], teilweise von einer bevorzugten Bedeckung von Anatas. Manche Autoren berichten über eine Bevorzugung bestimmter Anatas-Flächen ohne eine Bedeckung von Rutil oder von anderen Oxiden [118].

Die Temperatur, bei der eine V^{5+}-Schicht auf TiO_2 zu V^{4+} reduziert wird, liegt niedriger als für grobkristallines V_2O_5 [119]. Durch die Bildung von V^{4+} sinkt die Umwandlungstemperatur von Anatas zu Rutil [120]. Beide Prozesse werden als sich gegenseitig katalysierend angesehen [65].

Vanadium wirkt als p-Dotierung und kann möglicherweise Leitungsband-Elektronen lokalisieren. Als Dotierung in Titandioxid-Photokatalysatoren ist Vanadiumoxid detailliert untersucht. Die V-Konzentration von 1 % lag dabei unter der zur Ausbildung der Monolage nötigen Menge. Aufgrund des Effekts des „surface spreading“ und des leichten Wechsels der Oxidationsstufe von +V nach +IV kann die Dotierung in mehreren verschiedenen Zuständen vorliegen, welche alle als die photokatalytische Aktivität verringernd beschrieben werden:



Unterhalb von 200 °C liegt V als $>VO_2^+$, bei Temperaturen zwischen 200 °C und 400 °C als V_2O_5-Inseln auf der Oberfläche des TiO_2 und bei höheren Temperaturen als Lösung von V^{4+} in TiO_2 vor [75].

Die Dotierung mit V bietet je nach Zustand der Dotierung verschiedene Wege zur Rekombination der bei Bestrahlung gebildeten Elektronen-Loch-Paare.

Abbildung 3.7.7-3: Zustände der V-Dotierung bei dotierten V-Titandioxid-Photokatalysatoren und Rekombinationsmöglichkeiten für h^+_{VB}-e^-_{LB}-Paare [75]

Die bei niedrigen Tempertemperaturen vorliegenden $>VO_2^+$-Gruppen auf der Oberfläche wirken als Zentren zum Elektroneneinfang, die V_2O_5-Inseln zum Einfang von Defektelektronen. Die bei hohen Tempertemperaturen vorliegenden V^{4+}-Ionen im Titandioxid ziehen Ladungsträger von der Oberfläche ab und verringern dadurch die photokatalytische Aktivität.

Die trotz der großen Oberflächenenergie von TiO_2 relativ große kinetische Stabilität der Oberfläche liegt an der kinetisch gehemmten Oberflächendiffusion. Durch die Dotierung von

Titandioxid mit Vanadium wird bei erhöhten Tempertemperaturen die spezifische Oberfläche S_{BET} stark reduziert. Dies wird durch die Tendenz des amorphen Vanadium-Oxids zur Bildung von kristallinem V_2O_5 begründet [125]. Die Oberflächendiffusion von Ti^{4+}-Ionen in der zweidimensionalen Vanadium-Titan-oxid-Phase ist vermutlich kinetisch sehr viel weniger gehemmt als in reinem oder mit verschiedenen anderen Elementen dotiertem Titandioxid.
Das Verhalten von Vanadium-dotiertem Titandioxid ist vor allem durch das „surface spreading“ und den leichten Valenzwechsel des Vanadiums sehr kompliziert. Die in der Literatur angeführten Begründungen für die durch V-Dotierung verringerte spezifische Oberfläche und die die katalytische Aktivität herabsetzende Wirkung sind lediglich erste Versuche, die experimentellen Befunde zu begründen. Genaue Untersuchungen für das Verhalten der Ladungsträger, z.B. durch Messung der Lebensdauer durch Mikrowellenspektroskopie stehen bislang aus.
Die Löslichkeit von Vanadiumoxid in Titandioxid ist stark abhängig von der Temperatur und damit von der Oxidationsstufe des Vanadiums. Der Ionenradius von oktaedrisch koordiniertem V^{5+} beträgt 54 pm [103], was zusammen mit der nicht dem Ti^{4+}-Ionenteilgitter entsprechenden Ionenladung eine geringe Löslichkeit bedingt. Der Ionenradius von V^{4+} mit 58 pm [103] entspricht dem des Ti^{4+} von 61 pm deutlich besser. Die leichte Reduzierbarkeit von V^{5+} zu V^{4+} besonders bei erhöhten Temperaturen oberhalb von 600 °C ermöglicht eine Löslichkeit von V^{4+} in Rutil von rund 4 % [75], die Löslichkeit des bei unterhalb von 400 °C vorliegenden V^{5+} in Anatas ist mit rund 0,01 % deutlich geringer [75]. VO_2 kristallisiert in der Rutil-Struktur, der Zellparameter a ist annähernd gleich, c liegt rund 3 % kleiner als bei Rutil.
Die Dotierung mit Vanadium stabilisiert die Rutil-Modifikation gegenüber der Anatas-Modifikation [120] durch die gegenseitige Reduzierung der Umwandlungstemperatur und der Reduktionstemperatur von V_2O_5. Außerdem stabilisiert die Lösung von V^{4+} in Rutil diese Phase. Der stabilisierende Effekt wird jedoch hauptsächlich bei hohen V-Konzentrationen von bis zu 20 % beobachtet. Die Größe der Kristallite wird durch die V-Dotierung erhöht.
Die mit Vanadiumoxid dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren haben eine mit steigender V-Konzentration dunkler werdende graue Eigenfarbe. Diese graue Farbe tritt bei mit fünf- oder sechsfach geladenen Kationen dotiertem Titandioxid auf und wird auf die Bildung von Ti^{3+}-Ionen und ihre grau-blaue Farbe zurückgeführt [121]. Durch den Einbau von V^{5+}-Ionen auf Ti^{4+}-Plätze im Kationenteilgitter kommt es zu einem Ladungsausgleich durch die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} und zur Bildung von Leerstellen im Kationenteilgitter. Durch die Farbe wird die Messung der diffusen Reflexion und der Oberflächenazidität erschwert.

Ergebnisse der Untersuchungen an V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren sind in Tabelle 3.7.7-8 aufgeführt.

Tabelle 3.7.7-8: Parameter von V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren

V-Anteil [mol-%]	**T_T [°C]**	**Phasen-anteil A:R [%]**	**HwBr [°2Θ]**	**L [Å]**	**S_{PD} [m²/g]**	**S_{BET} [m²/g]**	**Verhältnis S_{PD}/S_{BET}**	**λ_R [nm]**	**Menge n-Butylamin [mmol/g]**	**FQE [50]**
0,5	400	100 A	0,7197	118,3	119,32	77,3	1,544	369	0	0,0006
0,5	450	97 A 3 R	0,6209 0,5128	137,1 166,7	98,28	55,5	1,771	388	/	/
0,5	500	60 A 40 R	0,4420 0,3299	192,6 259,1	65,75	34,3	1,917	400	0,078	/
1	400	100 A	0,7927	107,4	131,44	91,3	1,440	363	0	0,0002
1	450	95 A 5 R	0,6637 0,6384	128,3 133,9	109,8	59,8	1,836	388	/	/
1	500	78 A 22 R	0,4476 0,3689	190,1 231,7	71,29	32,0	2,228	396	0,93	/
2	400	100 A	0,7611	111,8	126,19	89,0	1,418	364	0	0,0005
2	450	95 A	0,7546	112,8	125,11	72,1	1,733	379	/	/
2	500	86 A 14 R	0,4999 0,5115	170,3 167,1	83,10	39,8	2,104	388	0,116	/
3	400	100 A	0,7168	118,7	118,86	75,9	1,566	363	0	0,0001
3	450	93 A 7 R	0,6954 0,7678	122,4 111,3	116,10	61,5	1,888	366	/	/
3	500	78 A 22 R	0,4792 0,6055	177,6 141,2	83,97	43,9	1,935	386	0,097	/

Die in der Literatur beschriebene Stabilisierung der Rutil-Modifikation von TiO_2 durch die Dotierung mit Vanadium kann nur eingeschränkt beobachtet werden (siehe Abbildung 3.7.7-4).

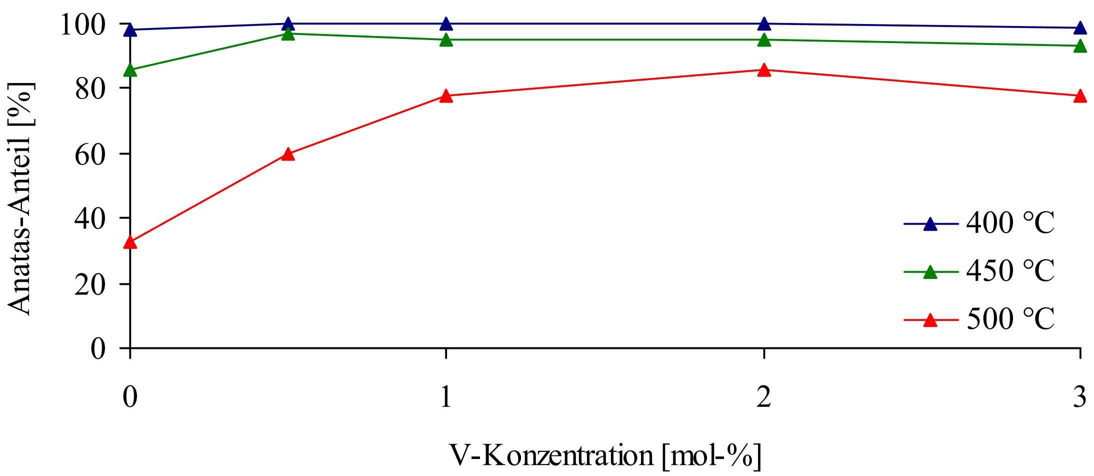


Abbildung 3.7.7-4: Anatas-Anteil von bei 400 °C, 450 °C und bei 500 °C getemperten V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der V-Konzentration

Während geringe V-Konzentrationen den Anteil der Anatas-Modifikation gegenüber undotiertem TiO_2 erhöhen, steigt bei höherer Dotierungskonzentration der Rutil-Anteil wieder leicht an. Bei T_T von 400 °C lassen sich lediglich bei der höchsten V-Konzentration von 3 % Spuren von Rutil in der Röntgenpulverbeugung finden. Bei 450 °C T_T steigt der Anatas-Anteil durch geringe V-Konzentration zwar von 86 % auf 97 % an, sinkt aber bei weiterer Dotierung auf 93 % ab leicht. Der Anatas-Anteil liegt auch bei der höchsten V-Konzentration noch oberhalb des Anteils des undotierten Katalysators. Für eine Tempertemperatur von 500 °C steigt der Anatas-Anteil bis 86 % Vanadium an, fällt dann jedoch stark ab. Der Anatas-Anteil liegt deutlich unter dem Anatas-Anteil der anderen dotierten Katalysatoren, aber bei allen V-Konzentrationen oberhalb des bei der jeweiligen Temperatur getemperten undotierten Katalysatoren.
Die Stabilisierung der Rutil-Modifikation durch die Dotierung mit Vanadiumoxid ist vermutlich dadurch bedingt, dass Vanadium(IV)-oxid in der Rutil-Struktur kristallisiert. Die Zellparameter von VO_2 sind nur wenig kleiner als die von TiO_2 (siehe S. 104). VO_2 entsteht, wenn bei hohen Temperaturen Sauerstoff abgegeben und Vanadium(V)-oxid reduziert wird.
Die in der Literatur vielfach beschriebene Stabilisierung der Rutil-Modifikation durch die Dotierung mit Vanadium besonders bei hohen Temperaturen kann bei hohen V-Konzentrationen auch hier beobachtet werden. Dies lässt sich durch die bei relativ niedrigen Temperaturen auftretende Reduktion von V^{5+} zu V^{4+} mit der damit verbundenen erhöhten Löslichkeit von V^{4+} in der Rutil-Struktur erklären. Die dadurch bedingte bevorzugte Bildung der Rutil-Modifikation wird jedoch von der bei allen Dotierungselementen beobachteten Stabilisierung der Anatas-Modifikation überlagert.

Die als „surface spreading“ bezeichnete spontane Bedeckung des Titandioxids durch eine Monolage aus amorphem Vanadium(V)-oxid wird hauptsächlich über Raman-Spektroskopie beobachtet [122]. Die Zuordnung der beobachteten Banden zu Vanadiumoxid-Spezies ist nicht einheitlich. Dies ist vor allem durch die große Vielfalt der möglichen Vanadium-Spezies auf der Oberfläche bedingt. Neben isolierten VO_4-Tetraedern sind einfach, zweifach und dreifach (d.h. geschlossene Monolage) verknüpfte Tetraeder möglich. Auch von oktaedrisch koordiniertem Vanadium wird berichtet [123]. Diese Spezies können sowohl in einer hydratisierten als auch in einer wasserfreien Form vorliegen [124]. Eine genaue Zuordnung von bestimmten V-Spezies ist nicht allein durch Raman-Spektren möglich [124].
Banden des kristallinen V_2O_5 liegen bei 485 cm^{-1}, 700 cm^{-1} und 997 cm^{-1} [122], die der amorphen Monolage bei 900-1000 cm^{-1} [125], bei 970 und 997 cm^{-1} [122] oder bei 1020 cm^{-1}

[99]. Einzelne Vanadiumoxid-Gruppen auf der Oberfläche zeigen eine Bande bei 830 cm^{-1} [122] oder 1030 cm^{-1} [126].

Die von V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren aufgenommenen Raman-Spektren zeigen zwischen 50 und 800 cm^{-1} lediglich Banden der Anatas-Phase.
In dem zur Identifizierung der kristallinen oder amorphen Vanadium-Spezies geeigneten Bereich von 750-1300 cm^{-1} sind bei den mit 0,5-3 % V dotierten Katalysatoren schwache und sehr breite Banden zu erkennen. Die große Breite der Banden der Raman-Spektren lässt sich möglicherweise durch einen hohen Rutil-Anteil an der Oberfläche erklären. Die IR-Linien von V_2O_5-Monolagen auf Rutil werden als sehr viel diffuser und weniger intensitätsstark als die auf Anatas beschrieben [127]. Durch den die Rutil-Modifikation stabilisierenden Effekt von bevorzugt auf der Kristallitoberfläche lokalisiertem V^{5+}/V^{4+} ist der Rutil-Anteil an der Oberfläche erhöht.

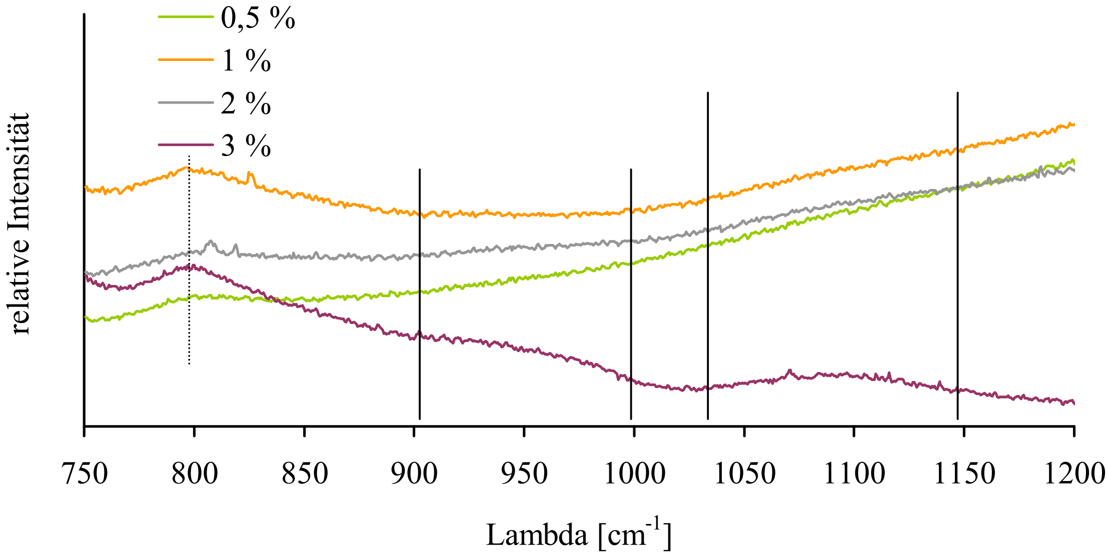


Abbildung 3.7.7-5: Raman-Spektren von V-dotierten und bei 450 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren mit verschiedenen V-Konzentrationen; die Ränder der breiten Banden werden durch die durchgezogenen Linien angegeben, die gestrichelte Linie gibt eine Bande der Anatas-Modifikation an.

Die Raman-Spektren der bei 450 °C getemperten Katalysatoren zeigen bei 796 cm^{-1}die Bande des ersten Obertons der Anatas-Bande von 398 cm^{-1}. Die Raman-Spektren der mit 0,5 % und 1 % V dotierten Katalysatoren zeigen keine weitere Bande. Das Spektrum des mit 2 % V dotierten Katalysators zeigt sehr schwach eine Bande zwischen 900 und 1000 cm^{-1} und eine zwischen 1020 und 1150 cm^{-1}, welche bei dem mit 3 % V dotierten Katalysator etwas deutlicher zu erkennen sind. Besser zu erkennen sind diese Banden bei den bei 500 °C getemperten Katalysatoren.

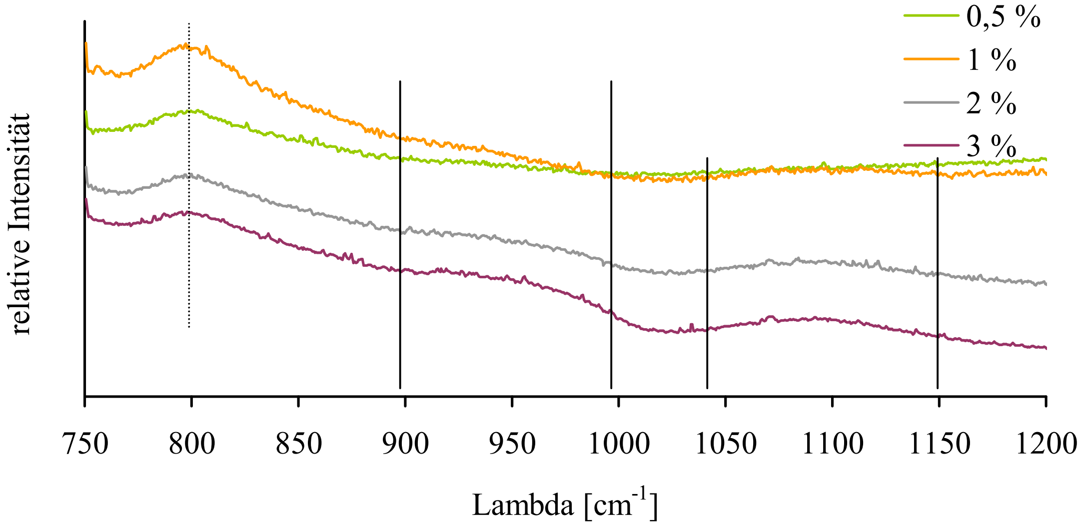


Abbildung 3.7.7-6: Raman-Spektren von V-dotierten und bei 500 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren mit verschiedenen V-Konzentrationen; die Ränder der breiten Banden werden durch die durchgezogenen Linien angegeben, die gestrichelte Linie gibt eine Bande der Anatas-Modifikation an.

Im Raman-Spektrum der bei 500 °C getemperten V-dotierten Titandioxid ist bei 796 cm^{-1} die Bande des ersten Obertons der Anatas-Bande bei 398 cm^{-1} zu erkennen. Die Intensität dieser Bande nimmt mit steigender V-Konzentration leicht ab, vermutlich da sie durch die V-Monolage abgeschirmt wird. Zwischen 900 und 1000 cm^{-1} ist eine sehr breite Bande zu erkennen, deren Intensität mit steigender V-Konzentration deutlich zunimmt. Diese Bande kann nach Lage und Form der in der Literatur [125] beschriebenen amorphen Monolage zugeordnet werden. Zwischen 1030 und 1150 cm^{-1} liegt eine weitere, breite und intensitätsschwache Bande, die ebenfalls bei 0,5 % V praktisch nicht zu erkennen ist und mit steigender V-Konzentration deutlich intensitätsstärker wird. Diese Bande ist keiner in der Literatur beschriebenen Spezies zuzuordnen.

Bei einer zur Ausbildung einer Monolage nötigen V-Konzentration von 0,145 mol-% pro m^2 ist der maximale Anteil der Monolage an der Oberfläche gering. Geht man von einer vernachlässigbaren Löslichkeit von V in TiO_2 und von einer Bedeckung von 0,145 % pro m^2 „innerer" Oberfläche aus, so ergeben sich folgende maximale Bedeckungsgrade:

Tabelle 3.7.7-9: Maximale Bedeckungsgrade von V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren

V-Konzentration [mol-%]	**T_T 450 °C**	**T_T 500 °C**
0,5	3 %	5 %
1	6 %	10 %
2	11 %	17 %
3	18 %	25 %

Die geringen Bedeckungsgrade erklären die schwachen Banden der V-Spezies auf der Oberfläche der mit V dotierten Katalysatoren. Die tatsächlichen Bedeckungsgrade liegen aufgrund der besonders bei 500 °C getemperten Katalysatoren bereits merklichen Löslichkeit niedriger.

Der in Abbildung 3.7.7-7 dargestellte Verlauf der Halbwertsbreiten der Röntgenbeugungsreflexe von V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren zeigt gegenüber den mit anderen Elementen dotierten Katalysatoren einige Besonderheiten.

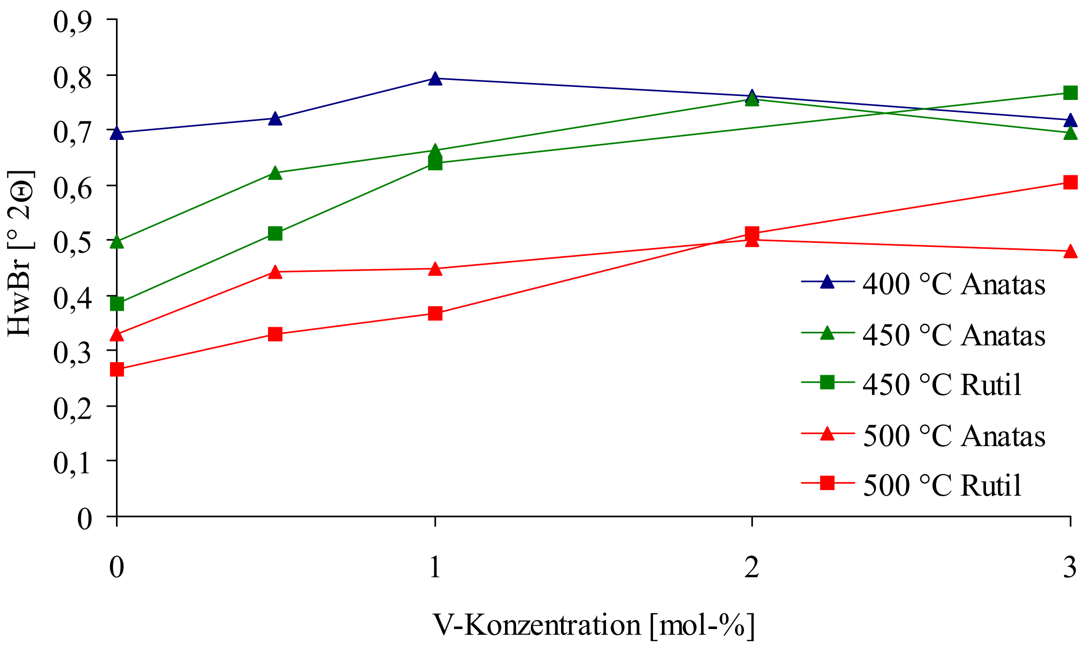


Abbildung 3.7.7-7: Halbwertsbreite des (101)-Reflexes der Anatas-Phase und des (110)-Reflexes der Rutil-Phase von bei 400 °C, 450 °C und bei 500 °C getemperten V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der V-Konzentration

Aus den Halbwertsbreiten lassen sich die in Abbildung 3.7.7-8 dargestellten mittleren Kristalldurchmesser L berechnen.

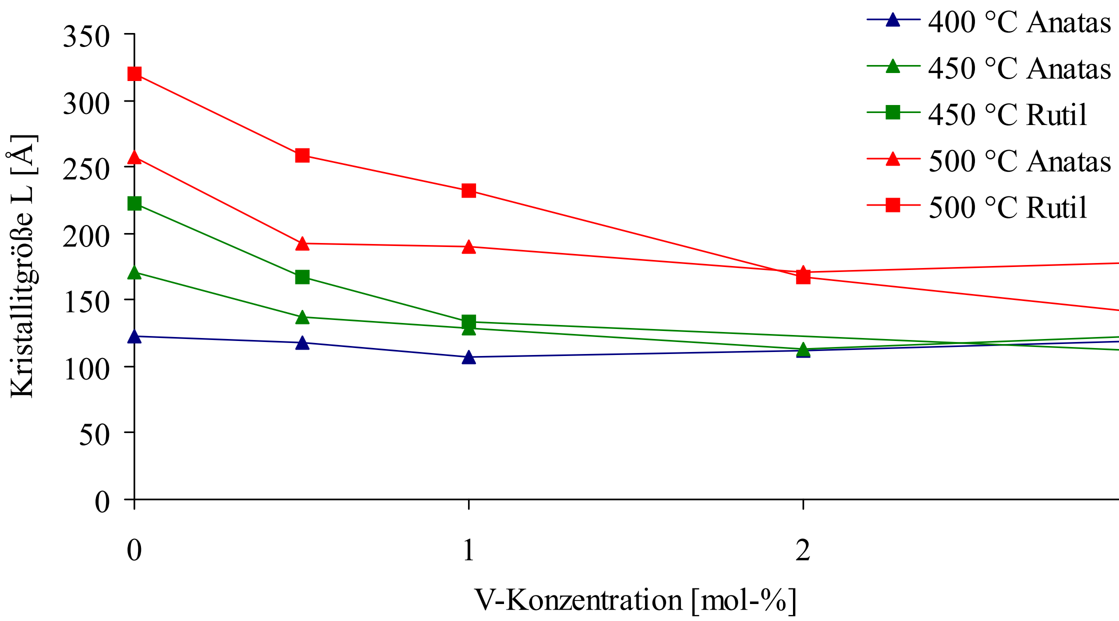


Abbildung 3.7.7-8: Durchschnittliche Kristallitgrößen L von bei 400 °C, 450 °C und bei 500 °C getemperten V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der V-Konzentration

Wie bei den mit anderen Dotierungselementen dotierten Katalysatoren beeinflusst die Dotierung mit V bei 400 °C die Kristallinität nicht. Bei erhöhten Tempertemperaturen von 450 °C bzw. 500 °C wird die Kristallinität durch die Dotierung vermindert. Im Unterschied zu anderen Dotierungselementen, bei denen die Kristallite der Rutil-Phase stets größer als die der Anatas-Phase sind, kehrt sich bei hohen V-Konzentrationen dieses Verhältnis um. Ab einer V-Konzentration von 2 % liegt die Kristallitgröße der Rutil-Phase unterhalb der Kristallitgröße der Anatas-Phase. Der Grund dafür liegt in der durch „surface spreading“ entstandenen Schicht aus Vanadiumoxiden an der Oberfläche der Titandioxid-Partikel. Durch die bei hohen Temperaturen erleichterte Reduktion von V^{5+} zu V^{4+} und die dadurch induzierte Umwandlung der aus relativ gut kristallinem Anatas bestehenden Partikel zu Rutil bestehen die Partikel vermutlich aus einer dünnen Schicht von infolge der geringen Dicke sehr schlecht kristallinem Rutil mit hohem Vanadium-Gehalt auf kristallinerem Anatas. Die in der Literatur erwähnte erhöhte Kristallitgröße von V-dotiertem TiO_2 kann nicht beobachtet werden. Aus der Kristallitgröße L lässt sich die in Abbildung 3.7.7-9 dargestellte spezifische Oberfläche S_{PD} berechnen.

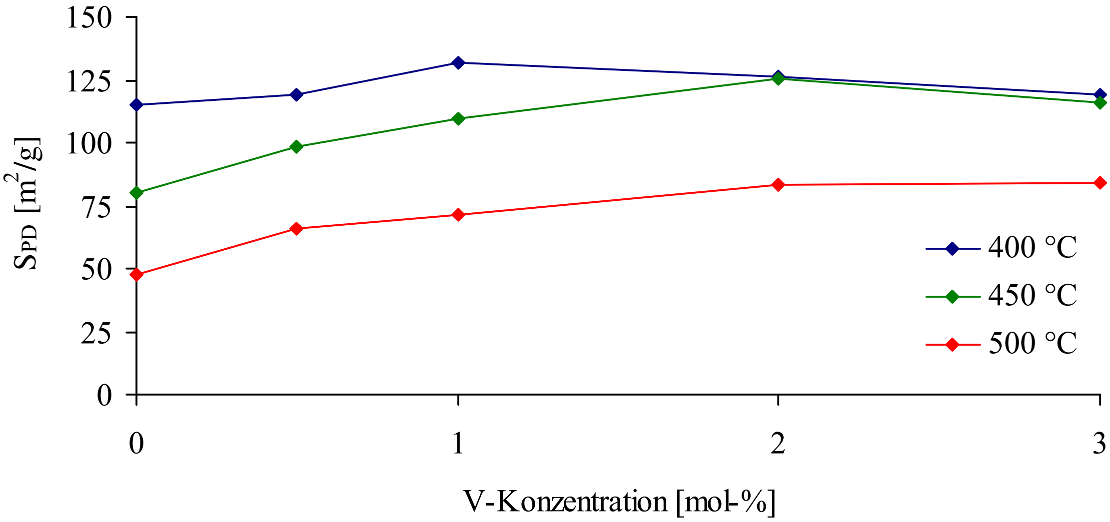


Abbildung 3.7.7-9: Aus PD-Daten berechnete spezifische Oberfläche S_{PD} von bei 400 °C, 450 °C und bei 500 °C getemperten V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der V-Konzentration

Der Verlauf von S_{PD} entspricht weitgehend dem Verlauf von S_{BET} (siehe Abbildung 3.7.7-10). Da in der Literatur meistens nur die spezifische Oberfläche S_{BET} bestimmt und diskutiert wird, erfolgt die Diskussion der spezifischen Oberfläche hier ebenfalls anhand von S_{BET} und nicht von S_{PD}.

Die spezifische Oberfläche S_{BET} von Vanadium(V)-oxid-dotierten Titandioxid verhält sich mit steigender Dotierungskonzentration anders als bei anderen Dotierungselementen.

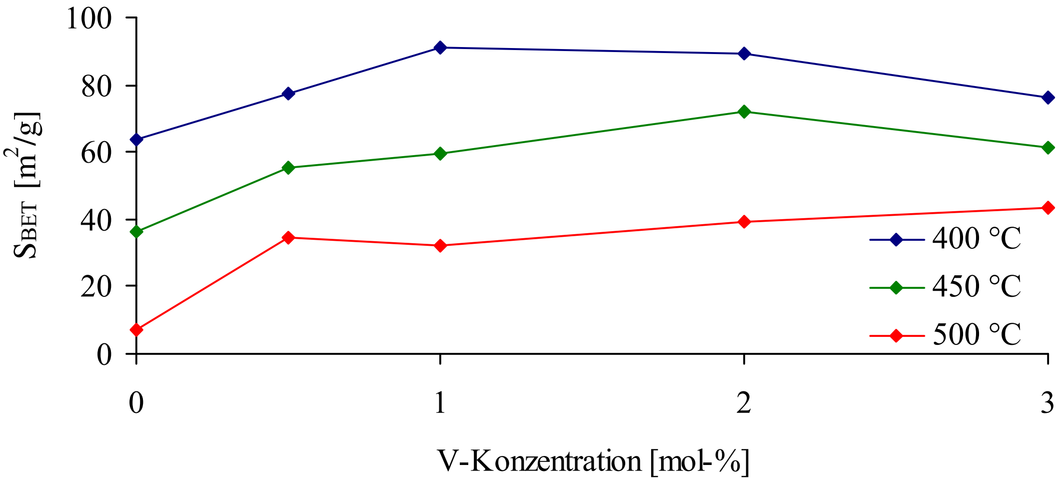


Abbildung 3.7.7-10: Spezifische Oberfläche S_{BET} von bei 400 °C, 450 °C und bei 500 °C getemperten V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der V-Konzentration

Die spezifische Oberfläche S_{BET} wird bei steigender Dotierungskonzentration zunächst vergrößert. Von einer V-Konzentration von rund 2 mol-% an tritt jedoch der bereits in der Literatur [125] bekannte „zusammenziehende" Effekt der Vanadiumdotierung auf. Die V-Konzentration, ab der dieser die Oberfläche vermindernde Effekt auftritt, ist temperaturabhängig. Während bei einer Tempertemperatur von 400 °C das Maximum von S_{BET} bereits bei 1 % erreicht wird, liegt es bei 450 °C T_T bei 2 % und bei T_T = 500 °C steigt S_{BET} bis 3 % noch leicht an. Dies kann durch eine bei höheren Temperaturen größere bzw. eher erreichte Löslichkeit von V in Titandioxid bedingt sein, wodurch die Oberflächenschicht, welche für die Verringerung von S_{BET} verantwortlich gemacht wird, in der TiO_2-Matrix aufgelöst wird.

Das Verhältnis S_{PD}/S_{BET} ist in Abbildung 3.7.7-11 angegeben.

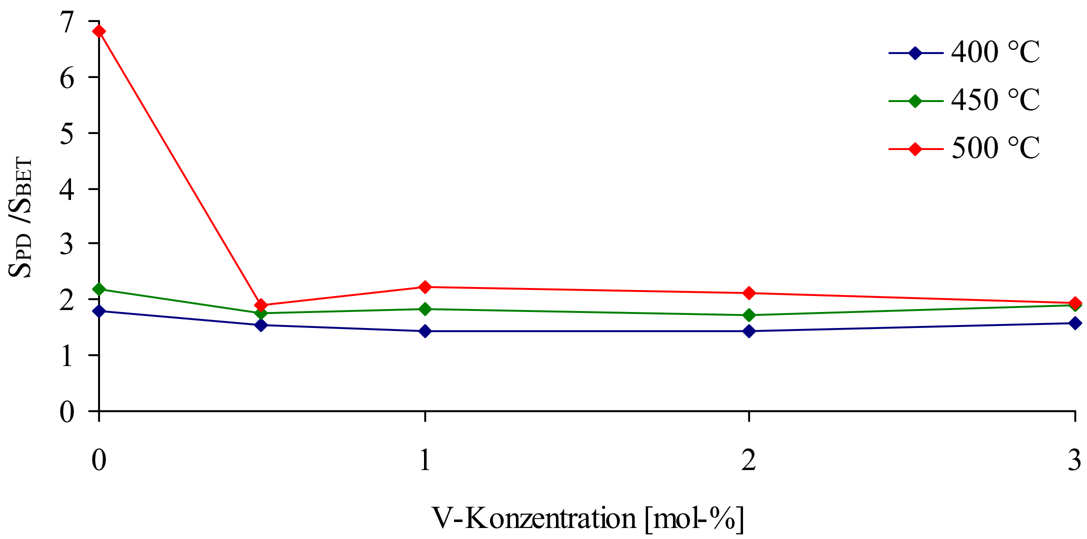


Abbildung 3.7.7-11: Verhältnis S_{PD}/S_{BET} der aus PD-Daten berechneten sowie mittels BET bestimmten spezifischen Oberflächen von bei 400 °C, 450 °C und bei 500 °C getemperten V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der V-Konzentration

Das Verhältnis S_{PD}/S_{BET} von V-dotiertem TiO_2 zeigt die gleichen Tendenzen wie für die anderen untersuchten Dotierungselemente. Bei niedrigen Tempertemperaturen hat die Dotierung kaum Einfluss auf S_{PD}/S_{BET}. Bei höheren Tempertemperaturen sinkt S_{PD}/S_{BET} bereits bei niedrigen V-Konzentrationen stark ab. Dies deutet auf eine Separierung der Kristallite durch V-haltige Ausscheidungen hin. Bei 500 °C kommt es zur Ausbildung einer monomolekularen Deckschicht aus V_2O_5. Bei einer zur Ausbildung einer geschlossenen Monolage nötigen Menge von 0,145 mol-% V pro m^2 Oberfläche sind rund 9-12 mol-% zur vollständigen Bedeckung der bei 500 °C T_T errechneten „inneren" Oberfläche von 65-85 m^2/g

nötig. Daher liegen selbst bei der höchsten hier verwendeten Dotierungskonzentration noch große Teile der Oberfläche unbedeckt vor.
Die Änderung der „äußeren“ Oberfläche S_{BET} mit steigender Tempertemperatur ist vor allem auf die erhöhte Kristallitgröße zurückzuführen. Mit steigender Tempertemperatur steigt S_{PD}/S_{BET} etwas an, da die Kristallite trotz der Ausbildung der Deckschicht zusammensintern.

Die diffuse Reflexion zur Bestimmung des Wendepunktes λ_R an V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren wird durch die graue Eigenfarbe der Katalysatoren erschwert.

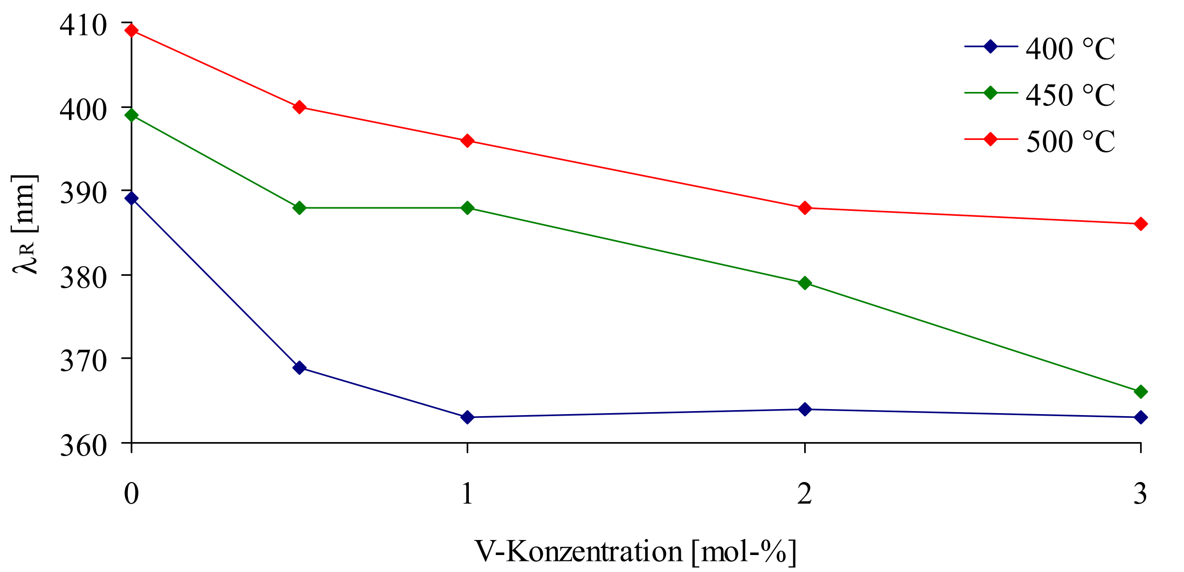


Abbildung 3.7.7-12: Wendepunkte λ_R der Kurven diffuser optischer Reflexion von bei 400 °C, 450 °C und bei 500 °C getemperten V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der V-Konzentration

Der Wendepunkt λ_R der Kurve diffuser Reflexion V-dotierter Katalysatoren verhält sich ähnlich wie bei der Dotierung mit anderen Elementen. Durch steigende Tempertemperatur T_T und den damit verbundenen steigenden Rutil-Anteil wird λ_R stärker in Richtung zu höheren Wellenlängen verschoben, durch steigende Dotierungskonzentration zu niedrigeren Wellenlängen.

Die V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren besitzen eine sehr geringe Fähigkeit zur Adsorption von Basen an der Oberfläche.

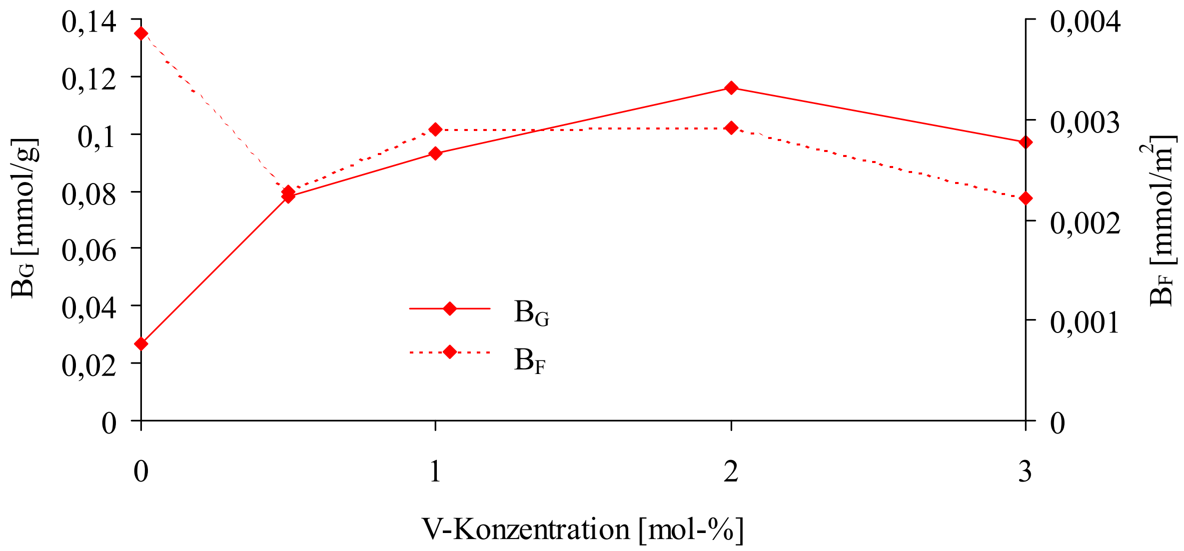


Abbildung 3.7.7-13: Gewichtsbezogene (B_G in mmol/g) und flächenbezogene (B_F in mmol/m^2) Menge der von bei 500 °C getemperten V-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren adsorbierten Menge n-Butylamin in Abhängigkeit von der V-Konzentration

Die Adsorptionsfähigkeit ist im Vergleich mit den mit anderen Dotierungselementen dotierten Katalysatoren relativ gering. Die flächenbezogene Adsorption B_F erreicht bei 1-2 mol-% V ein Maximum, bei höheren oder niedrigeren V-Konzentrationen fällt sie leicht ab. Bei allen V-Konzentrationen liegt sie unterhalb von B_F von undotierten Katalysatoren. Die höheren Werte der dotierten Katalysatoren für B_G lassen sich durch die größere Oberfläche erklären. Der Abfall zu höheren V-Konzentrationen hin lässt sich mit einer zunehmenden Bedeckung mit einer amorphen Monolage aus Vanadiumoxid erklären. Kristallines Vanadium(V)-oxid ist mit einem isoelektrischen Punkt von 1,0-2,5 deutlich azider als Titandioxid mit 6,6 [87]. Bei einer monomolekularen Schicht aus V_2O_5 auf TiO_2 sind die doppelt gebundenen Sauerstoffatome der (010)-Ebene nach außen orientiert und bilden Lewis-saure Gruppen. Die innerhalb der Schichten liegenden verbrückenden Sauerstoffatome liegen in kristallinem V_2O_5 an den Rändern der Schichten und stellen die Brönsted-sauren Gruppen dar. Sie sind jedoch auf den hier dargestellten Katalysatoren nicht vorhanden. Daher ist die Fähigkeit zur Basenadsorption der V-dotierten Katalysatoren geringer als die von undotiertem TiO_2.

Der Indikator Methylrot wird bei den bei 400 °C getemperten Katalysatoren bereits ohne Zugabe von Basen gelb. Aufgrund des stark von der Tempertemperatur abhängigen Verhaltens V-dotierter Titandioxid-Photokatalysatoren ist ein Vergleich der Azidität bei T_T von 500 °C mit der FQE von den bei 400 °C getemperten Katalysatoren nicht sinnvoll.

Die katalytische Aktivität der mit V dotierten Katalysatoren schwankt stark mit der Dotierungskonzentration.

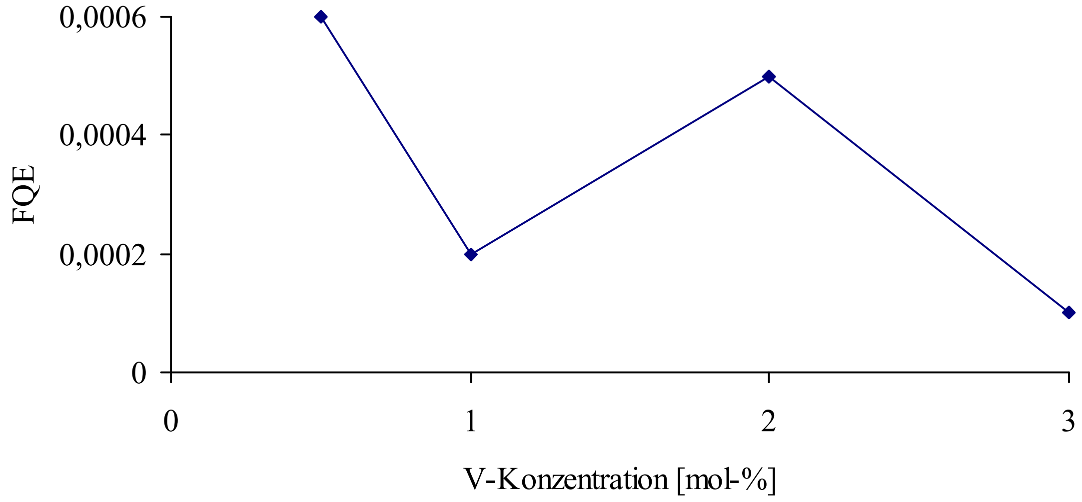


Abbildung 3.7.7-14: Formale Quanteneffizienz FQE von V-dotierten und bei 400 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der V-Konzentration

Die starken Schwankungen der FQE mit der Dotierungskonzentration sind nicht direkt mit einem bestimmten Parameter der Katalysatoren zu erklären.

Die FQE liegt zwischen der von Fe und Al sowie der von Ga und In und ist der von Zr vergleichbar. Aufgrund der bei Al-dotierten Katalysatoren gefundenen starken Abhängigkeit von T_T (siehe Abbildung 3.7.2-21) erfolgt ein direkter Vergleich mit den bei 500 °C gefundenen FQE der anderen Dotierungselemente nicht. Ausgehend von der bei Al-Dotierung gemessenen optimalen katalytischen Aktivität bei einer Tempertemperatur von 500 °C ist für die bei höheren T_T getemperten V-dotierten Katalysatoren eine etwas höhere FQE zu erwarten. Aus Zeitgründen war eine Messung der FQE von undotierten und bei 400 °C getemperten Katalysatoren nicht möglich. Es ist jedoch zu erwarten, dass diese unter der FQE des bei 500 °C getemperten undotierten Katalysators von 0,0009 liegt und damit die V-dotierten Katalysatoren eine den undotierten vergleichbare oder etwas höhere katalytische Aktivität haben.

Vanadium-dotierte Titandioxid-Photokatalysatoren könnten aufgrund der bei erhöhten Temperaturen guten Wirkung des V_2O_5 als sauerstoffübertragender Redox-Katalysator und der photokatalytischen Wirkung des TiO_2 eine hohe katalytische Aktivität zum Abbau von Luftschadstoffen bieten. Dafür könnte konzentrierte Sonnenstrahlung zur Beheizung und zur Photokatalyse eingesetzt werden.

3.7.8 Niob-dotierte Katalysatoren

Niob als schweres Homologes des Vanadiums ist im Gegensatz zu diesem nicht zu einem so leichten Valenzwechsel der Oxidationsstufe +V nach +IV fähig und findet daher nicht als Oxidationskatalysator Verwendung. Aus diesem Grund ist das System Titandioxid-Nioboxid weniger untersucht. Im Rahmen von Untersuchungen zum „surface spreading“, der spontanen Bedeckung von TiO_2 mit amorphem Vanadiumoxid, wurde auch das Verhalten von Nb_2O_5 sowie Nb_2O_5 und V_2O_5 auf TiO_2 untersucht [125]. Niob(V)-oxid zeigt ebenfalls das von Vanadium(V)-oxid bekannte Verhalten des „surface spreading“. Im Gegensatz zu Vanadium-dotiertem Titandioxid neigt Niob-dotiertes TiO_2 jedoch nicht zu einer starken Verkleinerung der spezifischen Oberfläche S_{BET} bei erhöhten Tempertemperaturen, sondern vergrößert die Oberfläche gegenüber undotierten Katalysatoren. Außerdem stabilisiert Nb die Phasenzusammensetzung des Trägermaterials. Daher lässt sich Niob(V)-oxid als stabilisierender Zusatz zur Erhaltung einer großen Oberfläche bei V_2O_5-TiO_2-Katalysatoren einsetzen.

Bei Untersuchungen zur photokatalytischen Wirkung von Nb-dotiertem TiO_2 wurde ein geringer Effekt der Dotierung auf die H_2-Bildung [128] bzw. ein die CCl_4-Zersetzung vermindernder Effekt [129] festgestellt.

Die Bestimmung des Phasenanteils der mit Nb dotierten Katalysatoren erfolgt anhand von Guinier-Aufnahmen durch Abschätzen der relativen Intensität der Reflexe der Anatas- und der Rutil-Phase. Die mittels Röntgenbeugung erhaltenen Ergebnisse werden durch Raman-Spektren bestätigt.

Nb wird in TiO_2 überwiegend in Form von Nb^{5+}-Ionen eingebaut, obwohl im Gegensatz zu V-dotiertem TiO_2 bei der Dotierung mit Niob der Ionenradius der Oxidationsstufe +V mit 69 pm dem Ionenradius von Ti^{4+} (61 pm) deutlich näher als der der Oxidationsstufe +IV mit 74 pm liegt (jeweils in oktaedrischer Kordination [103]).

Der durch die Lösung von Nb^{5+}-Ionen nötige Ladungsausgleich erfolgt überwiegend durch die Bildung von Leerstellen im Kationenteilgitter. Wie die mit V dotierten Titandioxid-Katalysatoren haben auch die mit Niob dotierten Katalysatoren eine durch Ti^{3+}- oder Nb^{4+}-Ionen bedingte leicht graue Farbe [121, 130]. Sie ist jedoch deutlich weniger intensiv als die der mit V dotierten Katalysatoren. Diese Farbe erschwert die Bestimmung von λ_R. Die Ergebnisse der Untersuchungen an mit Nb dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren sind in Tabelle 3.7.8-10 aufgeführt.

Tabelle 3.7.8-10: Parameter von Nb-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren

Nb-Anteil [mol-%]	**T_T [°C]**	**Phasenzusammensetzung**	**S_{BET} [m^2/g]**	**λ_R [nm]**
0,5	400	A	72,0	380
	500	A	48,7	387
	550	A + R (1:2)	13,1	410
	600	A + R (2:1)	5,7	411
1	400	A	70,2	381
	450	A	61,1	383
	500	A	55,9	383
	550	A	47,7	391
	600	A + R (10:1)	40,8	389
	650	A + R (10:1)	31,0	392
2	400	A	84,2	382
	500	A	66,1	380
	600	A + R (10:1)	45,2	385
3	400	A	100,9	384
	500	A	68,0	383
	600	A + R (10:1)	50,8	387

Die Dotierung mit Nb stabilisiert die Anatas-Modifikation. Bei niedrigen Tempertemperaturen ist mittels Röntgenpulveraufnahmen mit einer Guinier-Kamera sowie auf Raman-Spektren nur die Anatas-Phase zu erkennen. Erst bei Tempertemperaturen von rund 600 °C sind bei niedrigen Nb-Konzentrationen geringe Mengen der Rutil-Phase zu erkennen.

Die Bedeckung der TiO_2-Oberfläche durch eine Monolage aus Nb_2O_5 wird durch Raman-Spektroskopie untersucht. *Wachs* et al. fanden bei 5 % Nb_2O_5 auf TiO_2 eine sehr breite Bande bei 890-950 cm^{-1}, die sie einer Nioboxid-Monolage zuordneten [125].

Raman-Spektren der bei 500 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren zeigen zwischen 750 und 1200 cm^{-1} verschiedene, breite und wenig intensive Banden (siehe Abbildung 3.7.8-1).

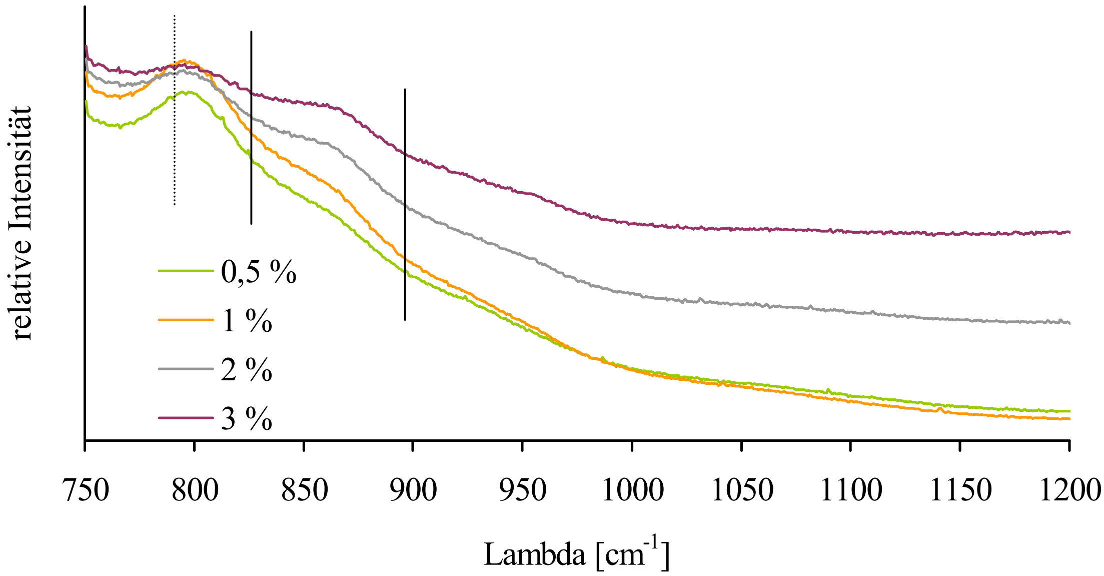


Abbildung 3.7.8-1: Raman-Spektren von Nb-dotierten und bei 500 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren mit verschiedenen Nb-Konzentrationen; die Ränder der relevanten Bande sind mit durchgehenden Linien markiert, die Lage eines Anatas-Obertons mit einer gestrichelten Linie.

Die relativ intensitätsstarke Bande bei 796 cm^{-1} ist der erste Oberton einer Bande von Anatas bei 398 cm^{-1}. Zwischen 830 und 900 cm^{-1} ist eine von der Nb-Konzentration abhängige Bande zu beobachten. Diese Bande ist einer Nioboxid-Monolage oder einzelnen oberflächengebundenen Niobatomen zuzuordnen. Eine genaue Unterscheidung ist jedoch nicht möglich.

Raman-Spektren von bei 600 °C getemperten Nb-dotierten zeigen Unterschiede gegenüber den bei 500 °C getemperten Katalysatoren (siehe Abbildung 3.7.8-2).

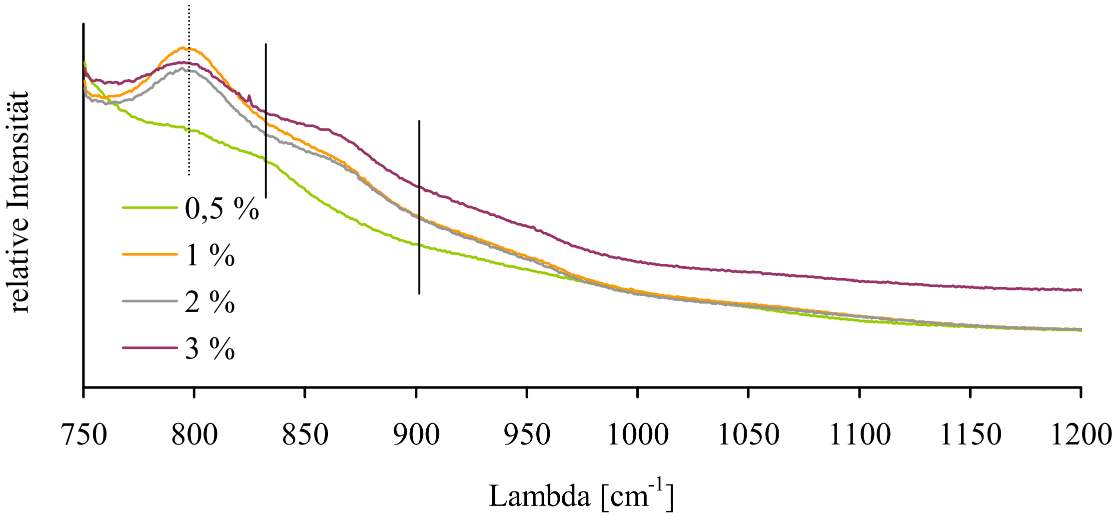


Abbildung 3.7.8-2: Raman-Spektren von Nb-dotierten und bei 600 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren mit verschiedenen Nb-Konzentrationen; die senkrechten Linien markieren die Ränder der relevanten Bande, die gestrichelte Linie gibt die Lage eines Anatas-Obertons an.

Der mit 0,5 % Nb dotierte Katalysator unterscheidet sich aufgrund seines vergleichsweise hohen Rutil-Anteils von den anderen Katalysatoren. Die Anatas-Bande bei 796 cm^{-1} ist deutlich schwächer als bei den Katalysatoren mit höherem Anatas-Anteil. Die Rutil-Bande bei 827 cm^{-1} ist zu erkennen. Wie bei den bei 500 °C getemperten Katalysatoren ist zwischen 830 und 900 cm^{-1} eine mit steigendem Nb-Gehalt stärker werdende Bande zu erkennen. Diese Bande ist oberflächengebundenen Nioboxid-Spezies zuzuordnen und fehlt bei dem mit 0,5 % Nb dotierten und bei 600 °C getemperten Katalysator, möglicherweise da bei hohen Temperaturen die Löslichkeit von Nb in TiO_2 bereits hoch genug ist. Sowohl bei 500 °C als auch bei 600 °C sind oberhalb von 900 cm^{-1} keine Banden zu erkennen.

Wie bei V-dotierten Katalysatoren lassen sich auch bei Nb-dotierten Katalysatoren oberflächengebundene Oxide des Dotierungselementes nachweisen. Eine genaue Charakterisierung der oberflächengebundenen Nioboxide aufgrund der Raman-Spektren ist nicht möglich.

Die in Abbildung 3.7.8-3 dargestellte spezifische Oberfläche S_{BET} von Nb-dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren zeigt im Gegensatz zu V-dotierten Katalysatoren ähnliches Verhalten wie mit Al, Ga, In, Fe oder Zr dotierte Katalysatoren.

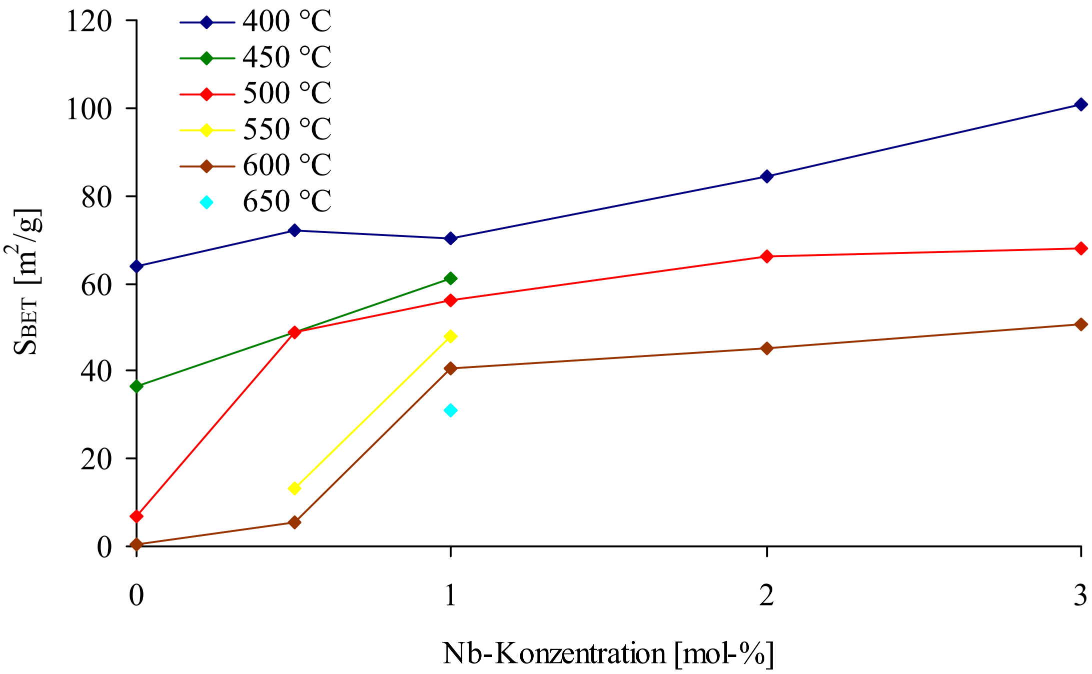


Abbildung 3.7.8-3: Spezifische Oberfläche S_{BET} von Nb-dotierten und bei verschiedenen Temperaturen getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Nb-Konzentration

Die spezifische Oberfläche S_{BET} wird bei steigender Tempertemperatur durch beschleunigte Sintervorgänge und verstärkte Kristallisation verringert. Eine Erhöhung der Dotierungskonzentration stabilisiert S_{BET} und vermindert die Oberflächenverkleinerung. Im Gegensatz zur Dotierung mit dem leichteren Homologen Vanadium ist selbst bei hohen Nb-Konzentrationen keine Verkleinerung der Oberfläche zu erkennen.

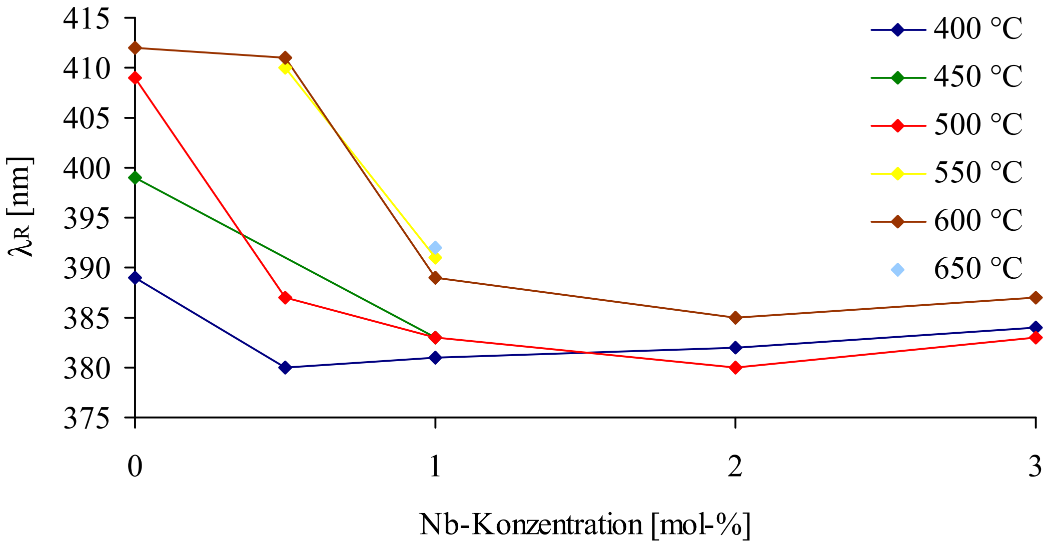


Abbildung 3.7.8-4: Wendepunkte λ_R der Kurven diffuser optischer Reflexion von Nb-dotierten und bei verschiedenen Temperaturen getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren in Abhängigkeit von der Nb-Konzentration

Die diffuse Reflexion von Nb-dotierten Katalysatoren zeigt grundsätzlich die von anderen Dotierungen bekannten Abhängigkeiten von T_T und der Dotierungskonzentration. Steigende Tempertemperatur und die damit im allgemeinen verbundene Bildung der Rutil-Phase verschiebt λ_R zu höheren Wellenlängen, eine erhöhte Dotierungskonzentration verschiebt λ_R zu niedrigeren Wellenlängen. Die besonders bei hohen Dotierungskonzentrationen intensive Eigenfarbe erschwert die genaue Bestimmung des Wendepunktes, wodurch die Kurven verschiedener Tempertemperaturen sich mehrfach schneiden. Dieses Problem wird bei anderen Dotierungselementen mit Ausnahme des ebenfalls stark farbigen Fe-dotierten Titandioxids nicht beobachtet.

Aus Zeitgründen war eine Bestimmung der für die anderen Dotierungselemente ermittelten Parameter nicht möglich.

3.8 Vergleich reiner und dotierter Photokatalysatoren

Die Phasenzusammensetzung der hier untersuchten Titandioxid-Photokatalysatoren wird vor allem durch die Tempertemperatur bestimmt. Durch die bei hohen Temperaturen größere thermodynamische Stabilität der Rutil-Modifikation steigt bei erhöhten Tempertemperaturen der Rutil-Anteil gegenüber dem Anatas-Anteil stark an. Einen großen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung hat auch die Art und Menge der Dotierung.

Alle hier verwendeten Dotierungselemente zeigen einen stabilisierenden Einfluss auf die Anatas-Modifikation. Die stabilisierende Wirkung auf eine bestimmte Modifikation ist stark von dem verwendeten Darstellungsverfahren und den dabei vorliegenden Kristallisationsverhältnissen abhängig. Bei dem zur Pigmentdarstellung verwendeten Verfahren der Gasphasenpyrolyse wird $AlCl_3$ zur Erhöhung des Rutil-Anteils verwendet, während es beim hier verwendeten Verfahren der Ko-Fällung die Anatas-Modifikation stabilisiert. Bei einer niedrigen Tempertemperatur von 400 °C entstehen bei allen Dotierungen annähernd phasenreine Anatas-Katalysatoren. Bei T_T = 500 °C entstehen bereits größere Mengen Rutil und die Unterschiede der Phasenanteile zwischen den einzelnen Dotierungselementen sind besonders groß.

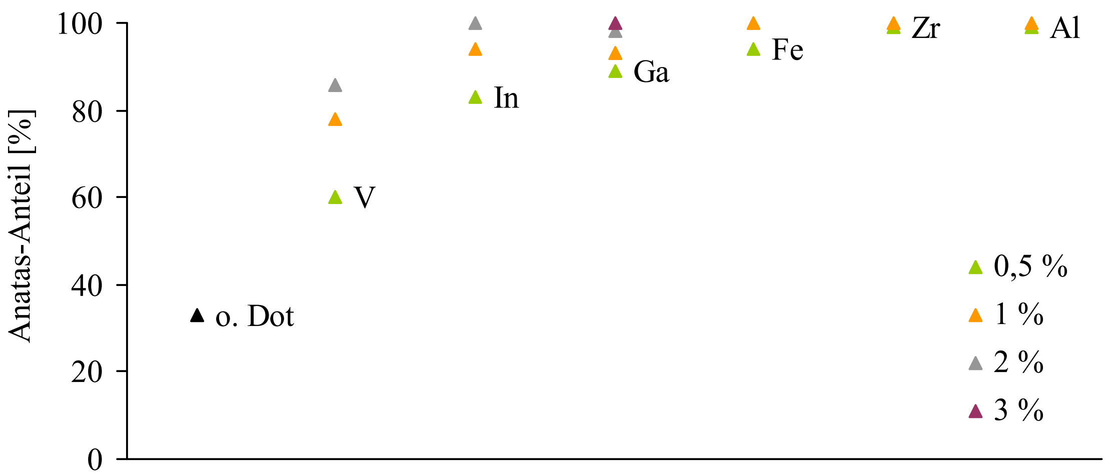


Abbildung 3.8-1: Vergleich der Anatas-Anteile von reinen und mit verschiedenen Konzentrationen und Dotierungselementen dotierten, bei 500 °C getempertern Titandioxid-Photokatalysatoren; es sind nur die Dotierungs-Konzentrationen mit Anatas-Anteilen von unter 100 % sowie die niedrigste Konzentration mit 100 % Anatas-Anteil angegeben; bei V-Dotierung liegt der Wert für 3 % genau bei dem für 1 % Dotierung

Bei allen verwendeten Dotierungselementen wird durch die Dotierung die Bildung der unter diesen Bedingungen thermodynamisch weniger stabilen Anatas-Modifikation bevorzugt.
Während V-dotierte Katalysatoren im Vergleich zu undotierten Katalysatoren nur leicht erhöhte Anatas-Anteile aufweisen, sind sie bei In-, Ga- und Fe-dotierten Katalysatoren deutlich erhöht. Die Dotierung von TiO_2 mit Zr und Al hat bei dem hier angewendeten Verfahren die Rutil-Bildung bei T_T von 500 °C nahezu vollständig unterdrückt. Durch hohe V-Konzentrationen sinkt der Anatas-Anteil sogar wieder unter ein bei rund 2 % erreichtes Maximum. Die mit Nb dotierten Katalysatoren sind nicht mit aufgeführt, da keine genauen Phasenanteile bestimmt wurden. Röntgenfilme sowie Raman-Spektroskopie zeigen jedoch ebenfalls eine Stabilisierung der Anatas-Phase.
Die für Vanadium gegenüber anderen Dotierungselementen bevorzugte Bildung von Rutil ist durch die Reduzierung von V_2O_5 zu VO_2 bei hohen Temperaturen bedingt. VO_2 kristallisiert in der Rutil-Struktur mit Zellparametern, die denen von Rutil gleichen.
Die Ursache der Anatas-Stabilisierung durch praktisch alle hier untersuchten Dotierungselemente ist nicht bekannt. Mit Ausnahme des VO_2 entsteht kein Dotierungsmetalloxid, welches in einer der beiden reinen TiO_2-Strukturen kristallisiert. Die Bildung von Kristallisationskeimen in Anatas-Struktur ist daher nicht die Ursache. Ein weiterer möglicher Grund für die bevorzugte Anatas-Bildung könnte in epitaktischem Wachstum auf bestimmten Schichten der Dotierungsmetalloxide liegen. Die Unterschiede der Atomabstände der beiden Titandioxid-Modifikationen sind jedoch so gering, dass es nicht zu erwarten ist, dass alle verwendeten Dotierungselementoxide eine Ebene bilden, die nur das epitaktische Wachstum von Anatas ermöglicht und das von Rutil ausschließt.
Vermutlich sind kinetische Faktoren ausschlaggebend dafür, dass zuerst die bei hohen Temperaturen thermodynamisch weniger stabile Anatas-Modifikation gebildet wird (vgl. Ostwald-Volmer-Regel). Genauere Aufschlüsse könnten in-situ-Röntgenbeugungsexperimente mit verschiedenen undotierten und dotierten Edukten zur Bestimmung der Kinetik ergeben (siehe Kapitel 3.7.2). Dazu müssten Versuche mit verschiedenen Dotierungskonzentrationen im relevanten Temperaturbereich von ca. 500 °C gemacht werden. Außerdem ist eine genaue Bestimmung der Phasenanteile sowie der Kristallitgrößen nötig.

Die Veränderungen der in Abbildung 3.8-2 dargestellten Kristallitgröße L von bei 500 °C getemperten Katalysatoren sind ebenfalls abhängig von dem verwendeten Dotierungselement.

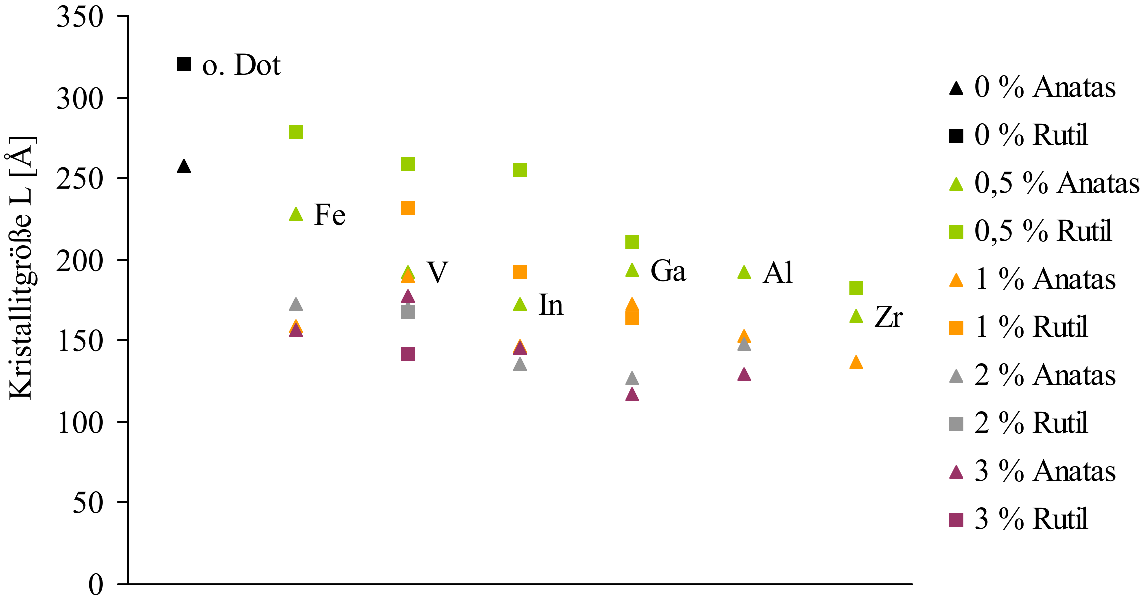


Abbildung 3.8-2: Vergleich der durchschnittlichen Kristallitgrößen von undotierten und mit verschiedenen Konzentrationen und Dotierungselementen dotierten, bei 500 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren

Die durchschnittliche Kristallitgröße L der bei 500 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren zeigt die selben Tendenzen wie die spezifische Oberfläche S_{BET}. Die Dotierung mit Fe und V verkleinert die Kristallite weniger als mit In und Ga. Die kleinsten Kristallite werden durch die Dotierung mit Al und Zr erzeugt.

Die Größe der Kristallite von dotiertem TiO_2 wird vermutlich durch Ausscheidungen von überschüssigen Dotierungselementoxiden, die das Kristallwachstum hemmen, begrenzt. Diese hemmende Wirkung auf das Kristallwachstum ist bei Elementen mit einer relativ hohen Löslichkeit gering und größer bei geringer Löslichkeit in TiO_2.

Von wenigen Dotierungselementen sind die Löslichkeiten bekannt:

Fe^{3+}: 1 % in Anatas, 0,1 % in Rutil [105]

Al^{3+}: rund halb so hoch wie bei Fe^{3+} [104]

Zr^{4+}: 0,075 % in Anatas [18]

V^{4+}: gut in Rutil (ca. 4 %), gering in Anatas (ca. 0,01 %), V^{5+}: gering in TiO_2 [120]

Die Dotierungselemente, deren Löslichkeit bekannt ist, zeigen die gleiche Reihenfolge des Einflusses auf die Kristallitgröße wie bei ihrer Löslichkeit.

Die Löslichkeiten lassen sich teilweise anhand der in Tabelle 3.8-1 aufgeführten Ionenradien abschätzen.

Tabelle 3.8-1: Vergleich der Ionenradien in oktaedrischer Koordination von Ti^{4+} und der verwendeten Dotierungselemente in pm [103]; bei mehreren möglichen Oxidationsstufen ist die normalerweise nicht in TiO_2 gelöste in Klammern gesetzt. Zum Vergleich ist der Unterschied der Ionenradien in % angegeben.

Oxidationsstufe	**Al**	**V**	**Ti**	**Ga**	**Fe**	**Nb**	**Zr**	**In**
+III	54 - 13 %	(74) + 18 %		62 + 2 %	65 + 6 %			80 + 24 %
+IV		58 - 5 %	**61**			(74) + 18 %	72 + 15 %	
+V		(54) - 13 %				69 + 12 %		

Aus den Werten der Tabelle wird die Abstufung der bekannten Löslichkeiten $V^{4+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Zr^{4+} > V^{5+}$ deutlich. Ionen, deren Ionenradius drastisch von dem von Ti^{4+} abweicht, zeigen eine geringe Löslichkeit. Nicht ersichtlich ist jedoch der Grund für die geringe Löslichkeit von V^{5+}, obwohl der Ionenradius genau dem von Al^{3+} entspricht. Es ist jedoch bekannt, dass sich V^{4+}, welches in Rutil gelöst ist, elektrochemisch zwar zu V^{3+} reduzieren, nicht aber zu V^{5+} oxidieren lässt [131], obwohl vom Ionenradius her V^{5+} deutlich besser in TiO_2 passen sollte als V^{3+}.

Daher ist ein direkter Einfluss der Löslichkeit der Dotierungselemente auf das Kristallwachstum der Titandioxid-Kristallite anzunehmen. Im Widerspruch dazu steht jedoch die relativ hohe Kristallinität der In-dotierten Katalysatoren, obwohl In^{3+} aufgrund des sehr großen Ionenradius vermutlich nur eine geringe Löslichkeit inTiO_2 haben sollte.

Aus der Größe der Kristallite L lässt sich die in Abbildung 3.8-3 dargestellte spezifische Oberfläche S_{PD} von bei 500 °C getemperten Katalysatoren berechnen.

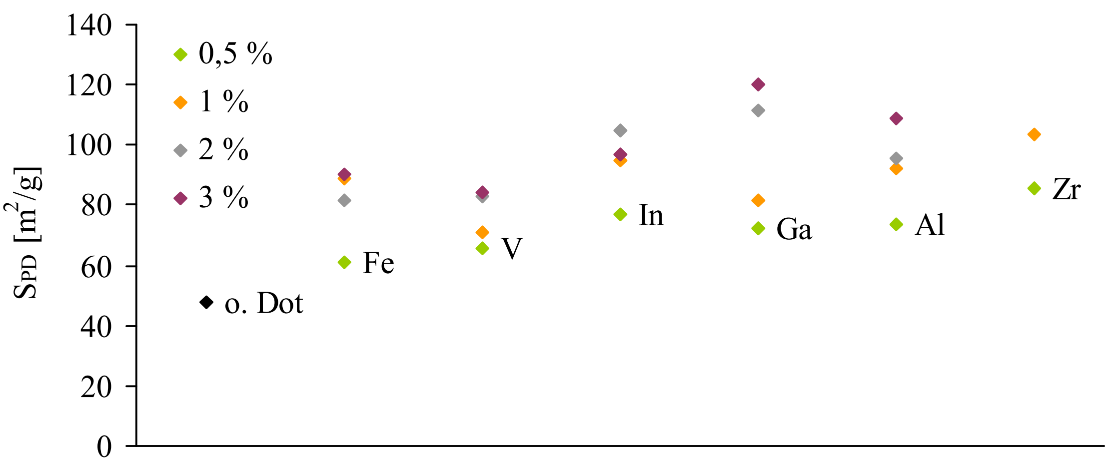


Abbildung 3.8-3: Vergleich der aus PD-Daten berechneten spezifischen Oberflächen S_{PD} von bei 500 °C getemperten undotierten und mit verschiedenen Konzentrationen und Dotierungselementen dotierten Katalysatoren

Die spezifische Oberfläche S_{PD} wird durch die Dotierung bei allen Dotierungselementen gegenüber S_{PD} von undotierten Titandioxid-Photokatalysatoren erhöht. Diese Erhöhung ist abhängig von der Tempertemperatur, dem verwendeten Dotierungselement und seiner Konzentration.

Während bei 400 °C Tempertemperatur die Dotierung nur geringen Einfluss auf S_{BET} hat (siehe Abbildung 3.8-4), ist bei erhöhten Tempertemperaturen der Einfluss deutlich höher.

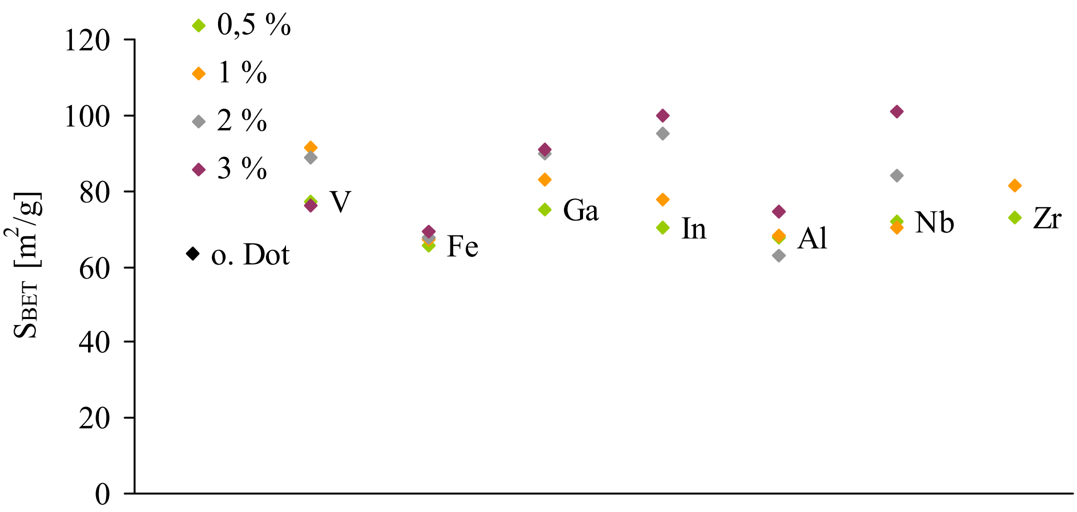


Abbildung 3.8-4: Vergleich der spezifischen Oberflächen S_{BET} von undotierten und mit verschiedenen Konzentrationen und Dotierungselementen dotierten, bei 400 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren

Die spezifische Oberfläche S_{BET} wird bei 400 °C T_T durch die Dotierung mit V und Al kaum beeinflusst, während hohe Konzentrationen von Ga, In, Fe und Nb S_{BET} signifikant erhöhen. Deutlicher sind die in Abbildung 3.8-5 dargestellten Unterschiede zwischen den spezifischen Oberflächen der einzelnen Dotierungselemente bei einer Tempertemperatur von 500 °C.

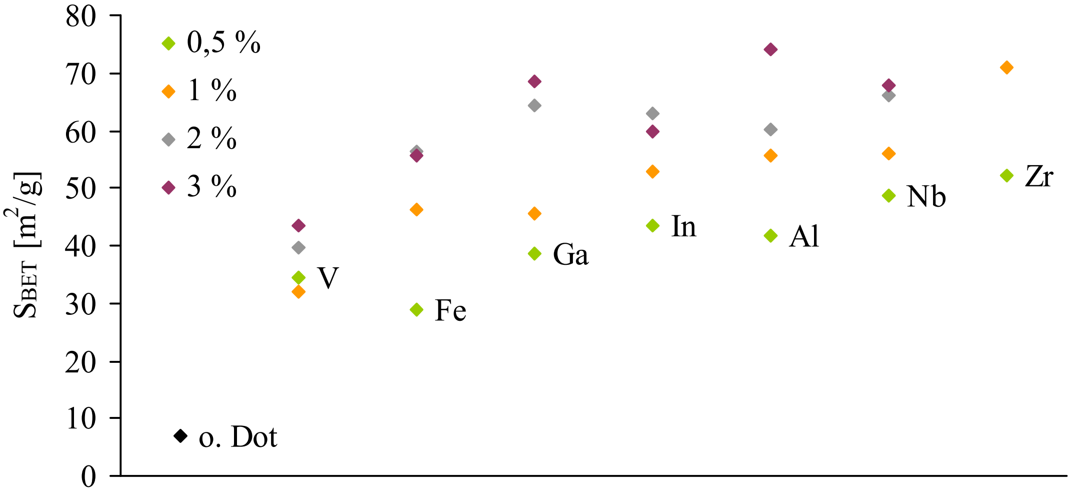


Abbildung 3.8-5: Vergleich der spezifischen Oberflächen S_{BET} von undotierten und mit verschiedenen Konzentrationen und Dotierungselementen dotierten, bei 500 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren

Alle hier verwendeten Dotierungselemente erhöhen bei 500 °C Tempertemperatur die spezifische Oberfläche deutlich gegenüber der des undotierten Katalysators. Es zeigt sich eine ähnliche Abfolge wie bei der Stabilisierung der Anatas-Phase. Besonders wirksam sind Al und Zr, während Ga, In und Fe S_{BET} weniger vergrößern. Eine besondere Rolle spielt V auch für S_{BET}, denn es stellt das einzige der hier verwendeten Dotierungselemente dar, welches die spezifische Oberfläche bei hohen Konzentrationen wieder verkleinert. Neben einer Vergrößerung der „inneren" Oberfläche S_{PD} durch Dotierung wird die spezifische Oberfläche S_{BET} auch durch das in Abbildung 3.8-6 dargestellte Verhältnis S_{PD}/S_{BET} bestimmt.

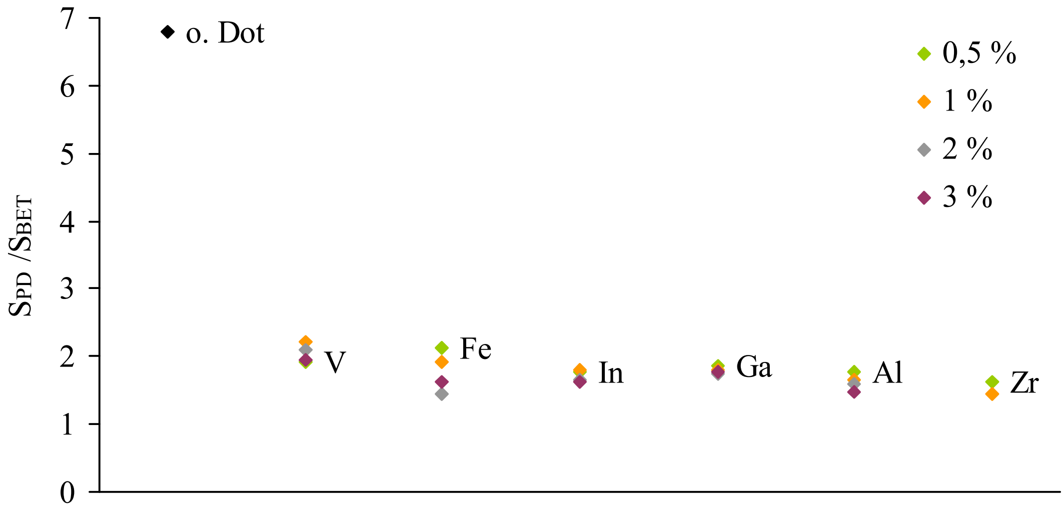


Abbildung 3.8-6: Verhältnis S_{PD}/S_{BET} von bei 500 °C getemperten undotierten und mit verschiedenen Konzentrationen und Dotierungselementen dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren

Für die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche S_{BET} durch die Dotierung sind zwei Faktoren ausschlaggebend. Zum einen beeinflusst die Dotierung die Größe der Kristallite L, zum anderen erschweren vermutlich Ausscheidungen von binären oder ternären Dotierungselementoxiden ein Zusammensintern der einzelnen Kristallite an ihren Flächen.
Es zeigt sich die gleiche Abfolge für die einzelnen Dotierungselemente wie bei der Kristallitgröße L und bei der spezifischen Oberfläche. Dotierungselemente mit einer recht hohen Löslichkeit wie z.B. Fe und V haben stärker verknüpfte Kristallite, bei geringer Löslichkeit wie z.B. bei Al und Zr führen Ausscheidungen auf der Oberfläche der Kristallite zu einem erschwerten Zusammensintern der Kristallite. Bei drastischer Überschreitung der Löslichkeit sinkt S_{PD}/S_{BET} auch bei der Dotierung mit Fe auf Werte, wie sie bei schlecht löslichen Dotierungselementen zu finden sind.
Die Ausscheidungen bestehen aus kleinen, wenig kristallinen Partikeln aus binären oder ternären Dotierungselementoxiden, die sich auf der Oberfläche der Titandioxid-Partikel befinden. Diese Partikel sind infolge ihrer niedrigen Konzentration und geringen Kristallinität nicht durch Röntgenbeugung zu erkennen.

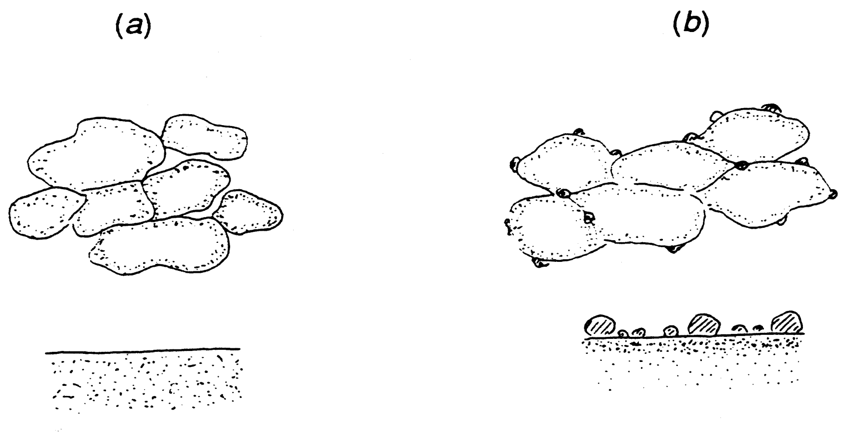


Abbildung 3.8-7: Schematische Darstellung von (a) undotierten und (b) dotierten, mit Dotierungselementoxid-Kristalliten bedeckten Titandioxid-Partikeln [113]

Die in Abbildung 3.8-7 a dargestellten undotierten Partikel können an ihren gemeinsamen Flächen zusammensintern. Dadurch entstehen Aggregate (siehe Abbildung 3.5.2-1) mit ihren gemeinsamen Flächen und der damit verbundenen geringeren „äußeren" Oberfläche S_{BET}. Gleiches gilt für Dotierungskonzentrationen, die unterhalb der Löslichkeit liegen. Bei dotierten Katalysatoren, bei denen die Dotierungskonzentration oberhalb der Löslichkeit des

Dotierungselementes in TiO_2 liegt, entstehen die Ausscheidungen auf der Oberfläche (siehe Abbildung 3.8-7 b), die ein Zusammensintern der Flächen der Titandioxid-Kristallite erschweren.

V-dotiertes TiO_2 stellt eine Ausnahme dar, da das bei geringen Temperaturen vorhandene V^{5+} zwar eine sehr geringe Löslichkeit in TiO_2 besitzt, aber aufgrund des „surface spreading"-Effektes keine kleinen partikelförmigen Ausscheidungen, sondern dünne Schichten von amorphem V_2O_5 bildet. Diese erschweren bei weitgehend geschlossener Deckschicht ein Zusammensintern nicht so stark wie die bei höheren V-Konzentrationen gebildeten Ausscheidungen aus grobkristallinem V_2O_5.

Der Wendepunkt λ_R der Kurve diffuser optischer Reflexion wird durch die verschiedenen Dotierungselemente unterschiedlich beeinflusst. Um Effekte durch verschiedene Anatas zu Rutil-Verhältnisse zu vermeiden, werden nur die weitgehend aus 100 % Anatas bestehenden Katalysatoren bei einer Tempertemperatur von 400 °C betrachtet. Die Wendepunkte λ_R von undotierten und dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren sind in Abbildung 3.8-8 dargestellt.

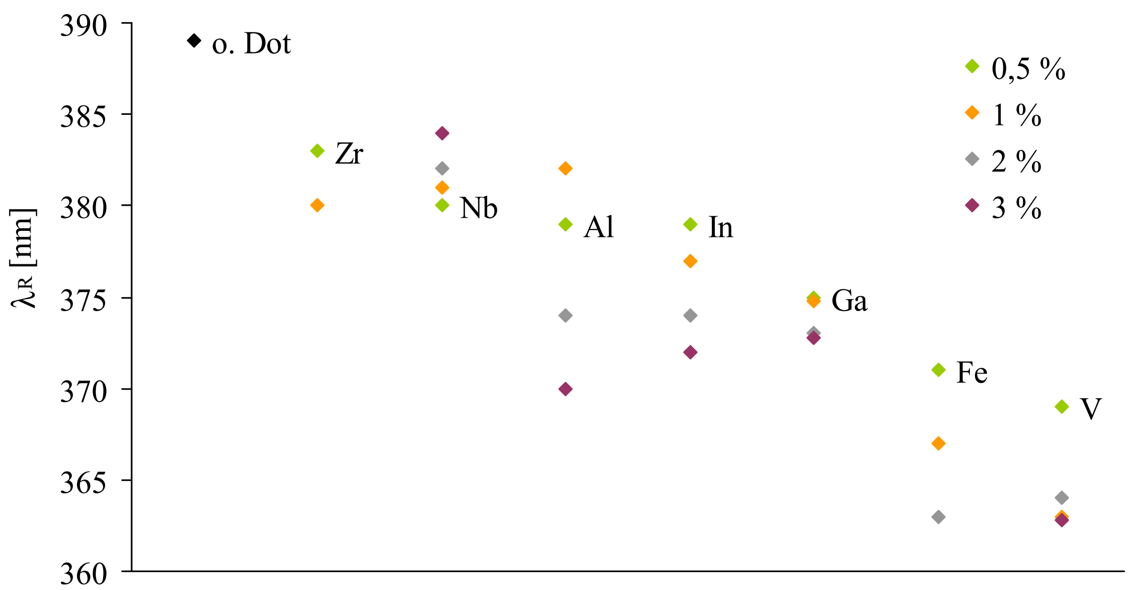


Abbildung 3.8-8: Wendepunkte λ_R von bei 400 °C getemperten undotierten und mit verschiedenen Konzentrationen und Dotierungselementen dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren

Alle Dotierungselemente verschieben λ_R zu niedrigeren Wellenlängen hin. Relativ geringen Einfluss haben die Dotierungselemente Zr und Nb, während Fe und V besonders starken Einfluss auf λ_R haben. Die farbigen, mit Fe und V dotierten Katalysatoren besitzen besonders kleine Werte für λ_R. Mittlere Werte für λ_R besitzen die mit dreiwertigen Kationen wie Al^{3+}, Ga^{3+} und In^{3+} dotierten Katalysatoren. Die Verschiebung von λ_R ist bei diesen Dotierungselementen durch die Bildung von Leerstellen im Sauerstoffteilgitter bedingt (siehe 3.7.2 und [107]). Die Dotierungselemente Zr^{4+}, welches die gleiche Ladung wie Ti^{4+} besitzt, sowie Nb^{5+} haben den geringsten Einfluss auf λ_R.

Die Azidität der Katalysatoren ist stark von dem verwendeten Dotierungselement abhängig. Die oberflächenbezogene adsorbierte Basenmenge B_F von verschiedenen bei 500 °C getemperten Katalysatoren ist in Abbildung 3.8-9 dargestellt.

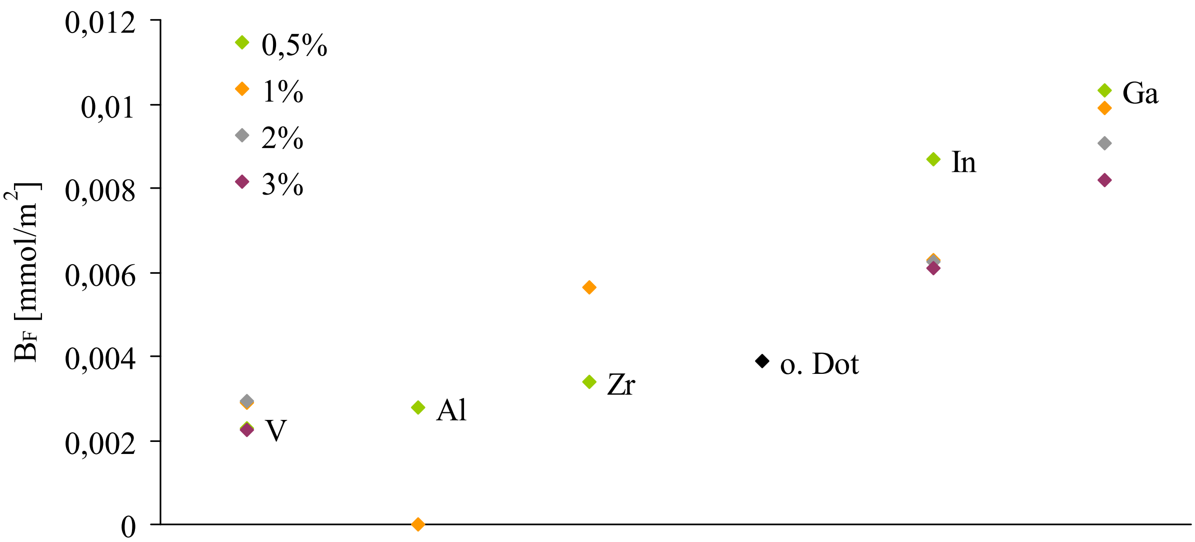


Abbildung 3.8-9: Von undotierten und mit verschiedenen Konzentrationen und Dotierungselementen dotierten, bei 500 °C getemperten Titandioxid-Photokatalysatoren pro Fläche adsorbierte Menge n-Butylamin B_F (Indikator Methylrot)

Die größte Basenmenge wird von Ga und In-dotierten Katalysatoren adsorbiert, geringe Basenmengen von Al und V-dotierten Katalysatoren. Eine einfache Korrelation von B_F mit einer anderen hier untersuchten Eigenschaft ist nicht erkennbar.

Die Abfolge der Aziditäten (Ga>In>Ti>Zr>Al>V) lässt sich nicht aus den isoelektrischen Punkten der reinen Oxide ersehen.

Tabelle 3.8-2: Isoelektrische Punkte reiner Oxide nach [87]; die Werte in Klammern sind selbst abgeschätzt

	V_2O_5	TiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	Ga_2O_3	In_2O_3
Isoelektrischer Punkt	1-2,5	6,6	7,5	9,8-10,5	(~ 11)	(> 11)

Die V-dotierten Katalysatoren, die eine relativ geringe Adsorptionsfähigkeit gezeigt haben, stellen aus den auf S. 114 genannten Gründen eine Ausnahme dar. Die binären Oxide der anderen untersuchten Dotierungselemente sind deutlich weniger azide als die des undotierten TiO_2. Daher ist die gegenüber undotierten Katalysatoren nur wenig geringere oder sogar deutlich erhöhte Adsorptionsfähigkeit möglicherweise auf eine Lösung der Dotierungselemente in TiO_2 zurückzuführen. Bei hohen Dotierungskonzentrationen sinkt B_F infolge von weniger aziden Oxidausscheidungen jedoch wieder ab.

Die katalytische Effektivität, ausgedrückt durch die formale Quanteneffizienz, ist neben dem Dotierungselement auch teilweise drastisch von der verwendeten Konzentration und Tempertemperatur abhängig. Den Einfluss der Konzentration und des Dotierungselementes zeigt Abbildung 3.8-10.

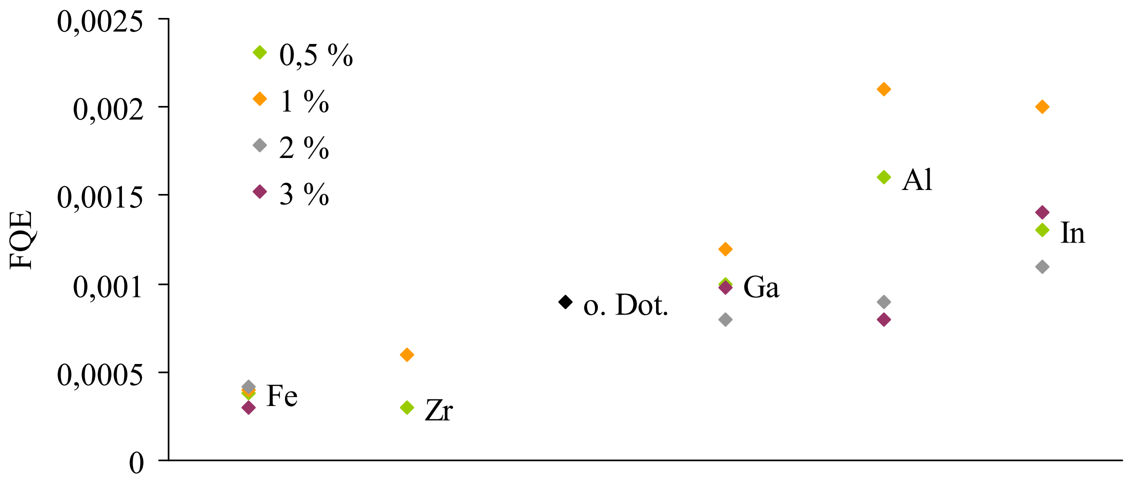


Abbildung 3.8-10: Formale Quanteneffizienz FQE von bei 500 °C getemperten undotierten und mit verschiedenen Konzentrationen und Dotierungselementen dotierten Titandioxid-Photokatalysatoren

Aufgrund der bei Al-Dotierung festgestellten starken Abhängigkeit von der Tempertemperatur umfasst der Vergleich nicht die bei 400 °C getemperten mit V dotierten Katalysatoren.

Die frei wählbaren Parameter Dotierungselement, Dotierungskonzentration und Tempertemperatur haben alle Einfluss auf die katalytische Effektivität.

Durch Veränderung dieser drei Parameter werden Phasenzusammensetzung, Kristallinität, Größe und Adsorptionsfähigkeit der Oberfläche sowie das optische Verhalten beeinflusst. Die direkte Beeinflussung einzelner Eigenschaften ohne die Veränderung anderer Parameter ist jedoch nicht möglich. Daher ist es kaum möglich, die starken Unterschiede der katalytischen Effektivität einer dieser Eigenschaften zuzuweisen.

Eine Einordnung der Dotierungselemente nach ihren Eigenschaften in der Reihenfolge ihrer jeweils erwarteten oder gemessenen steigenden katalytischen Effektivität ist in Tabelle 3.8-3 angegeben. Die Untersuchungen der katalytischen Aktivität der Proben wurden von *M. Klare* [50] und *T. Ebbinghaus* [98] durchgeführt.

Tabelle 3.8-3: Einordnung verschiedener Eigenschaften dotierter Photokatalysatoren; eingeordnet nach erwarteter oder gemessener steigender katalytischer Effektivität

Eigenschaft	**- katalytische Effektivität +**
Anatas-Anteil	o. Dot. V In Ga Fe Zr Al
S_{BET}	o. Dot. V Fe Ga In Al Nb Zr
S_{PD}	o. Dot. Fe V In Ga Al Zr
S_{PD}/S_{BET}	o. Dot. V Fe In Ga Al Zr
λ_R	V Fe Ga In Al Nb Zr o. Dot.
B_F	V Al Zr o. Dot. In Ga
FQE	Fe Zr o. Dot. Ga Al In

Eine einfache Korrelation von FQE mit einer oder mehreren Eigenschaften ist nicht gegeben. So ist sowohl bei Phasenzusammensetzung als auch bei der spezifischen Oberfläche und bei der optischen Reflexion die Dotierung mit Zr günstig, FQE von Zr-dotierten Katalysatoren ist jedoch relativ gering. Die Dotierungselemente mit besonders hoher Effektivität haben alle mindestens eine Eigenschaft, die die katalytische Effektivität senken sollte.

Besonders hohe FQE zeigen die mit Elementen der 3. Hauptgruppe Al, Ga und In dotierten Katalysatoren. Die Dotierung mit diesen Elementen steigert die katalytische Effizienz, während sie durch die Dotierung mit Fe und Zr gesenkt wird. Sie unterscheiden sich jedoch stark bei der Konzentrationsabhängigkeit von FQE. So ist FQE bei mit Ga dotiertem TiO_2 kaum abhängig von der Ga-Konzentration, während die Konzentration bei mit Al dotiertem TiO_2 sehr großen Einfluss hat. Alle untersuchten Katalysatoren mit hoher FQE haben ihre größte Effektivität bei einer Dotierungskonzentration von ungefähr 1 mol-%. Eine geringere FQE bei höheren Dotierungskonzentrationen könnte in einer immer stärker werdenden Abschattung der Titandioxid-Oberfläche durch Ausscheidungen von Dotierungselement-Oxiden bedingt sein.
Aufgrund der bei Al-dotierten Katalysatoren festgestellten starken Abhängigkeit von FQE von der Tempertemperatur scheint 500 °C die Tempertemperatur mit der höchsten FQE zu sein. Der Grund könnte in der bei dieser Temperatur maximalen Azidität der Oberfläche liegen. Oberhalb dieser Tempertemperatur entstehen bei geringen Dotierungskonzentrationen bereits größere Rutil-Anteile. Alle Katalysatoren mit hoher FQE bestehen aus phasenreinem

Anatas. Das Anatas zu Rutil-Verhältnis kann jedoch nicht frei gewählt werden, ohne dabei andere Parameter zu verändern.
Die einfache Vorhersage der katalytischen Effektivität aufgrund eines der hier bestimmten Parameter erscheint nicht möglich.

Ein möglichst aktiver Katalysator sollte mit kleinen Mengen eines Elements der dritten Hauptgruppe dotiert werden und bei Temperaturen von rund 500 °C getempert werden. Eine weitere Forschung sollte davon ausgehend eine Optimierung der Parameter Dotierungskonzentration und Tempertemperatur anstreben. Die Kombination von Dotierungselementen könnte ebenfalls Katalysatoren mit hoher Aktivität erbringen. Dabei ist vor allem die Kombination von Elementen der dritten Hauptgruppe mit p-Dotierungen aufgrund der dadurch erhöhten Löslichkeit der Dotierungselemente interessant.

4 Untersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff und Stickstoff in Eisen und Eisennitriden

4.1 Einleitung

Die meisten Elemente im Periodensystem bilden binäre Nitride. Viele Nitride werden wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften als Hochleistungswerkstoffe verwendet. So wird Siliziumnitrid als harter, hochtemperaturbeständiger Werkstoff, Galliumnitrid als Halbleiter für blaue Leuchtdioden [108] genutzt. Nitride der als Legierungsbestandteile verwendeten Übergangsmetalle [132] dienen der Härtesteigerung von Stählen. Auch die Nitride des Grundwerkstoffes Eisen sind in der technischen Anwendung sehr bedeutend. Sie zeichnen sich wie die meisten binären Metallnitride durch eine gegenüber reinem Eisen oder niedrig legierten Stählen hohe chemische Beständigkeit und geringe Korrosionsneigung sowie durch eine deutlich erhöhte Härte und Abriebfestigkeit aus. Sie werden daher vor allem zur Oberflächenverbesserung von Werkstücken, die unter stark oxidierenden Bedingungen eingesetzt werden oder abrasivem Verschleiß unterliegen, verwendet, beispielsweise für Kurbelwellen und Getriebeteile im Automobilbau. Obwohl es sich um thermodynamisch instabile Verbindungen handelt, wird die Nitrierung auch aufgrund ihrer gegenüber anderen Verfahren erhöhten Dauerfestigkeit bei hohen Temperaturen (z.B. Hubschraubergetriebe ohne Schmieröl) genutzt.

Eisennitride sind seit rund 170 Jahren bekannt. Sie wurden erstmals von *Savart* durch die Reaktion von Eisen mit Ammoniak bei erhöhten Temperaturen dargestellt [133]. Seitdem sind Eisennitride stets Gegenstand intensiver Forschung geblieben.

Das in Abbildung 4.1-1 dargestellte Phasendiagramm Eisen-Stickstoff umfasst neben den Lösungsphasen α-Eisen und γ-Eisen die Phasen α''-$Fe_{16}N_2$ [134], γ'-Fe_4N [135, 136], ε-Fe_3N_{1+x} (-0,40 > x > 0,48) [137] und ζ-Fe_2N [138]. Das nicht in diesem Phasendiagramm enthaltene FeN ist durch Hochenergie-Ionenimplantationstechniken nur in kleinen Mengen darstellbar [139].

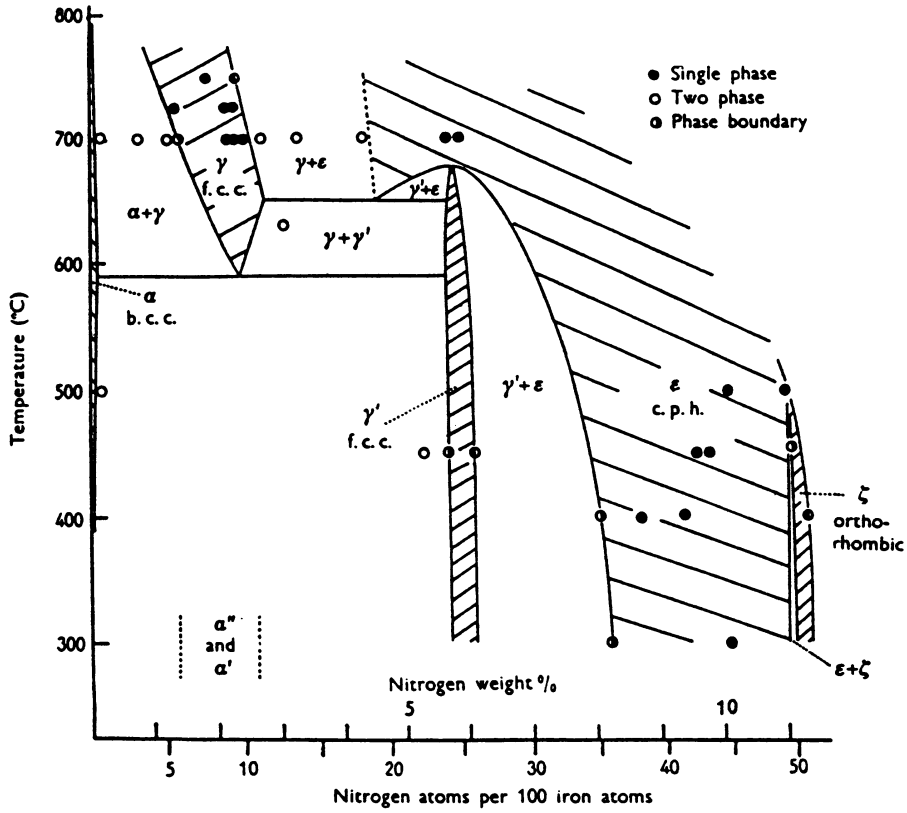


Abbildung 4.1-1: Phasendiagramm des Systems Eisen-Stickstoff [140]; die Verbindung FeN mit einem Stickstoffgehalt von 20 Gew.-% N ist nicht aufgeführt

Die Kristallstrukturen der Eisennitride wurden in den fünfziger Jahren vor allem von *Jack* systematisch untersucht [134, 141]. Als Einlagerungsnitride bilden die Eisenteilstrukturen jeweils Motive typischer Metallstrukturen. In γ'-Fe_4N bilden die Eisenatome eine kubisch dichte Packung, in ε-Fe_3N_{1+x} eine hexagonal dichte Packung und in ζ-Fe_2N eine orthorhombisch verzerrte hexagonal dichte Packung. Die Stickstoffatome befinden sich jeweils so in Oktaederlücken, dass ihr Abstand zueinander maximiert wird. In γ'-Fe_4N und ζ-Fe_2N ist die Stickstoffteilstruktur hoch geordnet. In ε-Fe_3N_{1+x} hingegen ist sie nur bei niedrigen Temperaturen und der idealen Zusammensetzung von Fe_3N hoch geordnet. Bei höheren Temperaturen oder höherem Stickstoffgehalt kommt es zu einer partiellen Fehlordnung der Stickstoffatome, d.h. vorher unbesetzte Oktaederlücken werden so besetzt, dass es zur Kantenverknüpfung von Oktaederlücken kommt [142].

Während einige Nitride sich aus den Elementen darstellen lassen, gelingt die Darstellung von Eisennitriden aus Eisen und Stickstoff nicht. Zur industriellen Erzeugung von Eisennitriden werden heute hauptsächlich drei Verfahren verwendet:

- Gasnitrieren
- Salzbadnitrieren
- Plasmanitrieren

Das bedeutendste Verfahren ist das Gasnitrieren. Dabei werden die Nitride analog der erstmaligen Darstellung durch Überleiten von Ammoniak bei Temperaturen von 500-600 °C hergestellt. Beim Salzbadnitrieren dienen N-haltige Salze wie Cyanide als Stickstofflieferant. Zum Plasmanitrieren wird die Oberfläche des Werkstückes durch ein Plasma mit Stickstoffatomen hoher Energie zur Reaktion gebracht. Das Verfahren des Plasmanitrierens kann auch zur Darstellung von Nitriden mit sehr hohem Stickstoffgehalt (bis zu FeN) verwendet werden. Nitride mit hohem Stickstoffgehalt sind unabhängig vom Herstellungsverfahren technisch nicht relevant.

Die Oberfläche eines gasnitrierten Werkstücks besteht aus verschiedenen Schichten mit von außen nach innen abnehmendem Stickstoffgehalt. Ganz außen liegt die Verbindungsschicht. Sie besteht in der Regel aus ε-Fe_3N_{1+x} und γ'-Fe_4N. Darunter liegt die Diffusionsschicht, in der der N-Gehalt von weniger als 0,1 % nicht für die Bildung eines Nitrids ausreicht. Unterhalb der Diffusionsschicht liegt der metallische Werkstoff mit sehr geringem Stickstoffgehalt.

Bei den zur Darstellung genutzten Temperaturen von 500-600 °C sind Eisennitride thermodynamisch instabil und besitzen einen sehr hohen Zersetzungsdruck, der die Darstellung aus den Elementen verhindert. Die Darstellung ist lediglich aufgrund ihrer kinetischen Stabilität möglich.

Leitet man Ammoniak bei erhöhten Temperaturen über Eisen, so sind folgende Reaktionen möglich [143]:

$$2\,NH_3 \leftrightarrows N_2 + 3\,H_2$$ Gleichung 4.1-1

$$2\,NH_3 + M \leftrightarrows 3\,H_2 + 2\,N \text{ (in Fe-Nitrid oder in Fe gelöst)}$$ Gleichung 4.1-2

$$2\,NH_3 + M \leftrightarrows N_2 + 6\,H \text{ (in Fe gelöst)}$$ Gleichung 4.1-3

Bei Eisen wird vor allem die Ammoniakspaltung gemäß Gleichung 4.1-1 beobachtet. Die Reaktion in Gleichung 4.1-2 spielt die entscheidende Rolle zur Nitridbildung. Da

Eisenhydride nicht gebildet werden und die Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen und Eisennitriden gering ist, wird die Reaktion in Gleichung 4.1-3 kaum beobachtet.
Von den drei möglichen Reaktionen ausgehend lassen sich die H- und N-Aktivitäten in Nitriden herleiten [143]. Betrachtet man die Reaktion aus Gleichung 4.1-2, so gilt:

$$\mu(NH_3) = \mu(N\ in\ Nitrid) + 3/2\ \mu(H_2)$$ Gleichung 4.1-4

Für $\mu(NH_3)$, das chemische Potential von Ammoniak, gilt:

$$\mu(NH_3) = \Delta G^0_f(NH_3) + RT\ ln\ p(NH_3)$$ Gleichung 4.1-5

Für $\mu(H_2)$ gilt:

$$\mu(H_2) = RT\ ln\ p(H_2)$$ Gleichung 4.1-6

Das chemische Potential von Stickstoff in Fe-Nitrid $\mu(N\ in\ Nitrid)$ ist im Gleichgewicht gleich dem Potential des Stickstoffs $\mu(N)$ in der mit dieser Phase in Kontakt befindlichen Nitrieratmosphäre, welches vor allem durch den Ammoniakgehalt bestimmt wird. Aus den o.g. Gleichungen folgt daher für $\mu(N)$:

$$\mu(N) = \Delta G_f^0(NH_3) + RT \ln\left(\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2}}\right)$$ Gleichung 4.1-7

Geht man davon aus, dass die Ammoniakspaltung gegenüber Stickstoff- und Wasserstoffaufnahme dominiert, ist das Nitrierpotential einer NH_3-haltigen Atmosphäre also vor allem vom Ammoniakanteil abhängig.

Ausgehend von der Reaktionsgleichung der Ammoniakzersetzung $NH_3 \leftrightarrows 1/2\ N_2 + 3/2\ H_2$ lässt sich die Gleichgewichtskonstante K_p berechnen:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{3/2} \cdot p_{N_2}^{1/2}}$$ Gleichung 4.1-8

Die Gleichgewichtskonstante liegt bei 873 K bei 0,00151 bar^{-1} [144].
Mit $\mu(N) = RT\ ln(a_N)$ und $\Delta G^0_f(NH_3) = -\ RT\ ln(K_p)$ erhält man die Stickstoffaktivität a_N:

$$a_N = \frac{1}{K_p} \frac{p_{NH_3}}{(p_{H_2})^{3/2}}$$ Gleichung 4.1-9

Analog erhält man für die Aktivität des Wasserstoffs a_H:

$$a_H = \left(\frac{1}{K_p} \frac{p_{NH_3}}{\sqrt{p_{N_2}}} \right)^{1/3} \qquad \text{Gleichung 4.1-10}$$

Die Stickstoffaktivität kann durch Variation des Ammoniakpartialdrucks variiert werden. Die zur Darstellung bestimmter Phasen nötigen Ammoniakpartialdrücke lassen sich unter stationären Bedingungen ermitteln. Sie ermöglichen zusammen mit Gleichung 4.1-9 die Berechnung der Zersetzungsdrücke (gilt nur für $a_N^2 = p(N_2)$) der verschiedenen Phasen. Die so erhaltenen Zersetzungsdrücke wurden erstmals von *Lehrer* berechnet.

Die von *Lehrer* so erhaltenen Drücke sind in Abbildung 4.1-2 aufgetragen:

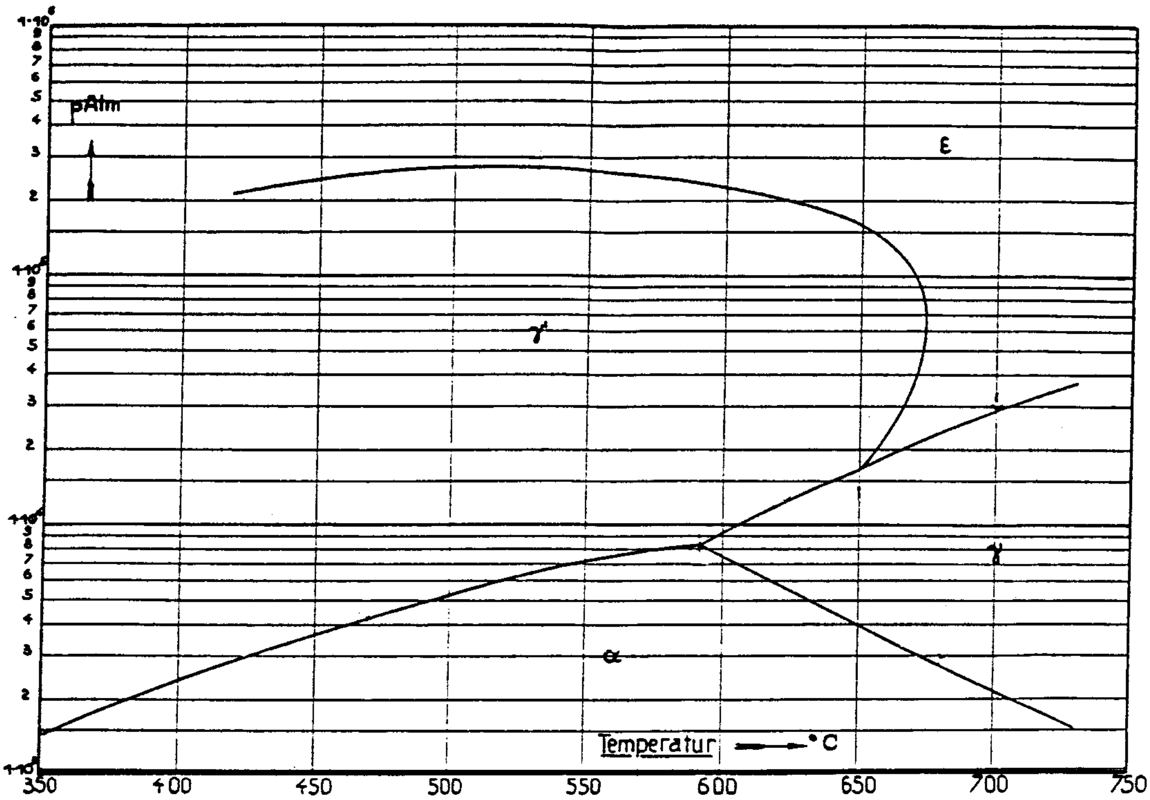


Abbildung 4.1-2: Von* Lehrer *berechnete theoretische Zersetzungsdrücke von Eisennitriden in Abhängigkeit von der Temperatur [145]

Die berechneten Drücke betragen mehrere Tausend bar. Derartig hohe Drücke sind mit vertretbarem technischen Aufwand nicht zu erzeugen.

Beim Gasnitrieren wird reiner bzw. vorgespaltener Ammoniak verwendet. In industriellen Nitrieröfen wird das thermodynamische Gleichgewicht bei der Ammoniakzersetzung nicht erreicht, da die Verweilzeit im Ofen zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung nicht ausreicht. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist so niedrig, dass für industrielle Nitrieröfen sogar

der Ammoniak vorgespalten wird, um das Nitrierpotential zu senken. Der Ammoniakgehalt am Ofenausgang liegt in der Regel bei 30-60 %.
Bei nitrierten Werkstücken wird immer wieder das Auftreten von einzelnen oder in Ketten angeordneten Poren in der Verbindungsschicht beobachtet. Diese Poren liegen dicht unter der Werkstückoberfläche. Auch an Korngrenzen innerhalb der Verbindungsschicht liegen Porenketten senkrecht zur Oberfläche. Die Porosität der nitrierten Oberfläche ist im Hinblick auf erhöhte Gleitreibung und eine erleichterte Ablösung der Nitridschicht problematisch, daher wird eine dünne Schicht an der Oberfläche mit dem darin enthaltenen Porensaum teilweise manuell abgetragen.
Der Ursprung der Poren ist umstritten. Aufgrund der von *Lehrer* berechneten hohen Zersetzungsdrücke und der thermodynamischen Instabilität gehen mehrere Untersuchungen davon aus, dass die Poren durch die Entstickung von Eisennitriden und die dadurch hervorgerufene Gasbildung entstehen [146 - 148]. Sie sollten daher mit N_2 unter hohem Druck gefüllt sein. Die durch Licht- und Rasterelektronenmikroskopie leicht erkennbaren Poren werden manchmal sogar als eigener Gefügebestandteil angesehen und mit dem Namen „Molnit“ (von **mol**ekularum **nit**rogenium) bezeichnet [149].
Für diese Theorie sprechen neben der thermodynamischen Instabilität der Eisennitride und ihrer hohen Zersetzungsdrücke auch die durch Glimmentladungsspektroskopie gefundene Füllung der Poren mit elementarem Stickstoff [150].
Ergebnisse, nach denen die röntgenografische und pyknometrische Dichte mit nur sehr geringen Abweichungen übereinstimmen [151], lassen sich nicht mit der Theorie von geschlossenen, gasgefüllten Poren vereinbaren. Diese Ergebnisse lassen sich nur erklären, wenn annähernd alle Poren zur Atmosphäre hin geöffnet sind und daher nicht mit unter hohem Druck stehendem N_2 gefüllt sein können oder die Gasdichte die Dichte des umgebenden Materials erreicht. Die Interpretation vieler Untersuchungen wird jedoch dadurch erschwert, dass sie nicht bei den zur Darstellung verwendeten Bedingungen, sondern nur an abgeschreckten oder langsam abgekühlten Präparaten durchgeführt werden können. Dadurch ist eine Veränderung der Proben während des Abkühlvorgangs nicht ausgeschlossen.

Andere Beispiele für eine Porenbildung werden bei der Oxidation von Kupfer oder Eisen beobachtet. Im Gegensatz zu den Poren bei Eisennitriden liegen diese Poren jedoch nicht an der Außenseite, sondern an der Innenseite der gebildeten Oxidschicht. Dies kann soweit führen, dass bei der Oxidation von Metalldrähten die Poren sich im Inneren des dadurch gebildeten Metalloxidrohrs befinden. Die Bildung dieser Poren wird durch eine unterschiedliche Beweglichkeit von Metallionen und Sauerstoffionen in der Oxidschicht erklärt [152]. Infolge der höheren Beweglichkeit der Metallionen gegenüber den Sauerstoffionen diffundieren die Metallionen durch die Oxidschicht nach außen, während die Sauerstoffionen kaum nach innen diffundieren. Die dadurch entstehenden Fehlstellen im Metallteilgitter bilden im Inneren des Drahtes nach der Oxidation einen Hohlraum. Dieses Verhalten wird auch bei der Bildung von Legierungen durch Diffusion zweier Metalle ineinander beobachtet, bei denen es durch den Kirkendall-Effekt auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente zur Bildung von Poren kommt [153]. Ein vergleichbarer Mechanismus wird auch für die Bildung der Poren in Eisennitriden vorgeschlagen. Eine Überprüfung dieser Theorie ist jedoch aufgrund der nicht bekannten Beweglichkeit von Eisen in Eisennitriden noch nicht möglich.

Die Diffusion von Stickstoff in Eisen und Eisennitriden ist von der Ordnung innerhalb der Stickstoffteilstruktur abhängig. Auffällig ist, dass die Diffusionskonstante mit steigender Unordnung innerhalb der Stickstoffteilstruktur steigt. Bei 570 °C wurden folgende Diffusionskonstanten bestimmt:

α-Eisen [154] $D_N^{\alpha} = 4{,}09 \cdot 10^{-11} m^2 s^{-1}$

ε-Fe_3N_{1+x} [155] $D_N^{\varepsilon} = 1{,}26 \cdot 10^{-14} m^2 s^{-1}$

γ'-Fe_4N [155] $D_N^{\gamma'} = 1{,}02 \cdot 10^{-15} m^2 s^{-1}$

Im Gegensatz zur Stickstoffdiffusion ist die Eisendiffusion in Eisennitriden nicht untersucht. Lediglich die Diffusionskonstante der Selbstdiffusion von Fe in α-Eisen ist bekannt. Sie ist etwa halb so groß wie die von Stickstoff in dieser Phase [154]. Die Untersuchung der Eisen-Diffusion in Eisennitriden wird dadurch erschwert, dass Eisennitride thermodynamisch instabil sind und sich bei der zur Untersuchung nötigen hohen Temperatur zersetzen.

Um die Theorie der Porenbildung in Eisennitriden durch Entstickung zu bestätigen, wurden von *Schröter* je zwei kreisrunde, dünne Eisenbleche gasdicht aufeinandergeschweißt [156]. Diese Eisenbleche wurden dann mehrfach in technischen Nitrieröfen mit normalen Chargen nitriert. Nach mehreren Nitrierzyklen blähen sich diese Bleche zu linsenförmigen Körpern auf. Nicht dicht verschweißte oder angebohrte Körper verändern sich nicht. Ein geöffnetes Exemplar dieser Testporen ist in Abbildung 4.1-3 abgebildet.

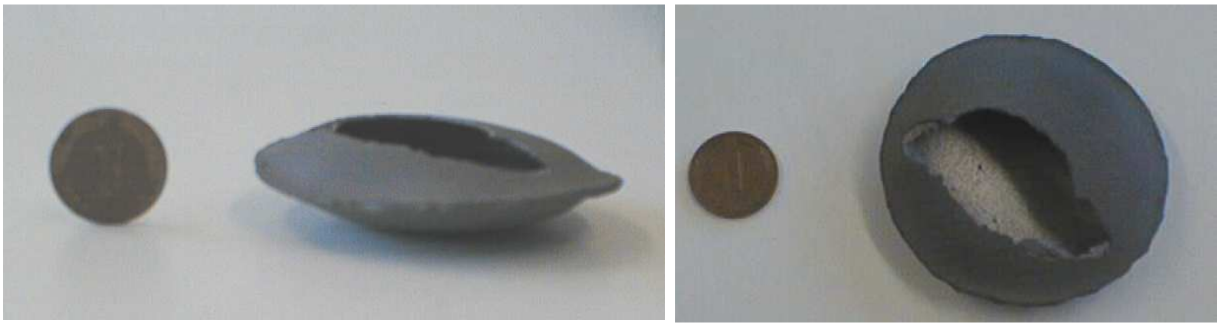


Abbildung 4.1-3: Geöffnete Testpore nach mehreren Nitrierzyklen in einem technischen Nitrierofen; ein Pfennigstück dient zum Grössenvergleich

Dieses Aufblähen der „Testporen" genannten Körper wurde dem durch Entstickung gebildeten gasförmigen Stickstoff im Inneren des Hohlraums zugeschrieben. Die Bildung dieser Testporen kann als makroskopisches Analogon zur vermuteten Bildung der mikroskopischen Poren angesehen werden. Eine Analyse des Druckverlaufs und des Gases im Inneren der Testporen war unter diesen Bedingungen jedoch nicht möglich. Lose im Inneren der Testporen liegende Eisenfolie wurde im Verlauf der Experimente nitriert, was die Bildung von Ammoniak im Inneren vermuten lässt. Daher wurde eine Apparatur konstruiert, die eine Druckmessung und die Entnahme von Gasproben ermöglicht. Außerdem ist die Einstellung von Nitrieratmosphären und –temperaturen auch über die in kommerziellen Anlagen genutzten Bedingungen hinaus möglich.

Die Anlage besteht aus einem Eisenrohr, welches sich in einem Ofen befindet und von Ammoniak umströmt wird und über eine Möglichkeit zur Probennahme und Druckmessung verfügt. Eine schematische Darstellung mit genauer Beschreibung der Apparatur findet sich in Kapitel 2.2.1 auf Seite 5.

Im Rohrinneren befand sich bei den Versuchen 1-3 ein Korundrohr, in dem ein dünner Eisendraht lag, um die Nitrierfähigkeit der Atmosphäre zu überprüfen.

Zu Beginn des Versuchs wird das Innere des Eisenrohrs evakuiert.

Die Zusammensetzung der Atmosphäre und die Lage der thermodynamischen Gleichgewichte ist zwischen Innen- und Außenseite des Rohres drastisch unterschiedlich.

Außenseite	Innenseite
- Atmosphäre besteht aus Ammoniak und Ammoniakspaltprodukten H_2 und N_2	- Atmosphäre entsteht durch Diffusion von Gasen durch das Eisenrohr
- Atmosphäre bleibt über die gesamte Versuchsdauer konstant	- Atmosphäre kann durch Diffusion von N oder H ins Rohrinnere gebildet werden und sich über die Versuchsdauer ändern
- Es wird aufgrund der kurzen Verweilzeit kein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht	- Die lange Verweilzeit macht die Annäherung an ein thermodynamisches Gleichgewicht möglich
- Gaszusammensetzung ändert sich vom Gaseintritt bis zum Gasaustritt durch Ammoniak-Spaltung	- Gaszusammensetzung ist im ganzen Rohr gleich
- Zusammensetzung der Rohrwand ist nach anfänglicher Nitridbildung konstant	- Zusammensetzung der Rohrwand ist lange Zeit konstant, ändert sich dann aber durch Nitridbildung

Durch die Gasströmung am Rohr entlang wird das Vorderteil nahe des Einströmpunktes gekühlt. Diese Kühlung und der im Ofen vorhandene Temperaturgradient sorgen besonders bei schneller Gasströmung für eine ungleichmäßige Temperaturverteilung über das Eisenrohr. Durch die gute Wärmeleitfähigkeit des Rohres kann die Temperatur der Innen- und Außenseite als annähernd identisch angenommen werden. Versuche zur Messung der Temperatur des Eisenrohrs waren infolge der aggressiven Atmosphäre bislang nicht möglich, da das Thermoelement und die Abdichtung der Thermoelementdurchführung zerstört wurden.
Um den Einfluss der Ammoniakkonzentration zu untersuchen, wurden bei 560 °C fünf Versuche mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Außerdem wurde ein Versuch bei einer Temperatur von 540 °C durchgeführt:

Tabelle 4.1-1: Versuchsparameter und Messergebnisse der Versuche zur Diffusion in Eisen und Eisennitriden

Nr.	**NH_3-Strom [Nl/h]**	**NH_3-Gehalt im Abgas [%]**	**Nitriertemperatur [°C]**	**Dauer [h]**	**Druck im Rohrinneren (4 h; max.) [bar]**	**Phasenzusammensetzung des Rohres nach Versuchsende**
1	75	30	540/570	1650	0,33/5,45	ε-+ γ´-Nitrid
2	75	30	560	660	0,29/9,5	ε-+ γ´-Nitrid
3	300	30	560	16	0,65/4,88	ε-+ γ´-Nitrid, α-Eisen
4	600	60	560	14	0,43/5,95	ε-+ γ´-Nitrid, α-Eisen
5	600	60	560	21	0,42/4,2	ε-+ γ´-Nitrid, α-Eisen
6	300/100	25 (100 Nl/h)	560	30	0,54/3,65	ε-+ γ´-Nitrid, α-Eisen

Die Temperatur sowie der Ammoniakstrom wurden über die gesamte Versuchsdauer konstant gehalten; lediglich bei Versuch 1 wurde zur Geschwindigkeitserhöhung die Temperatur nach 1560 h von 540 °C auf 570 °C erhöht, bei Versuch 6 der Ammoniakstrom nach 8 h von 300 auf 100 Nl/h reduziert, um die Lebensdauer des Rohrs zu verlängern. Die Aufnahme von N und H durch das Eisenrohr ist relativ gering, daher kann man davon ausgehen, dass das Gas am Auslass aus Ammoniak sowie N_2 und H_2 im Verhältnis 1:3 besteht. Der Druck bezieht sich auf den Druck nach dem ersten Abschnitt der Druckentwicklung im Rohr sowie auf den maximal erreichten Druck. Das Eisenrohr wurde in Versuch 1 und 2 durchnitriert, bei Versuch 3-6 war die Oberfläche lediglich leicht grau angelaufen, also nur oberflächlich nitriert. Alle Versuche wurden wegen einer Undichtigkeit des Rohres und einem daraus resultierenden Druckverlust abgebrochen.
Die ungewöhnlich starke Ammoniakspaltung bei hohen NH_3-Strömen kann bisher nicht erklärt werden. Versuche zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit sowie zur Messung des Temperaturverlaufs im Rohrinneren sind in Vorbereitung.

Im Folgenden wird nun der Druckverlauf sowie die Gaszusammensetzung im Inneren des Eisenrohrs untersucht und die gefundenen Ergebnisse diskutiert. Eine Betrachtung der Veränderungen des Eisenrohres erfolgt im Anschluss daran in Kapitel 4.3.

4.2 Untersuchung des Druckverlaufs sowie der Gaszusammensetzung im Rohrinneren

Lässt man Ammoniak mit konstantem Volumenstrom durch die Apparatur strömen und erhöht die Ofentemperatur, so beobachtet man bereits ab 300 °C einen Druckanstieg im zuvor evakuierten Rohr. Die Versuchstemperatur wird innerhalb einer Stunde erreicht.

Die Druckentwicklung lässt sich anhand einer Stufe in der Anfangsphase der Nitrierung in zwei Abschnitte unterteilen. Im weiteren Verlauf erfolgt eine Schilderung der gemessenen Drücke und der Zusammensetzung des Gases im Rohrinneren sowie ein Versuch zur Erklärung der Beobachtungen.

Der Druck im Rohrinneren steigt während der Anfangsphase der Nitrierung rasch und nähert sich einem Maximaldruck an, der nach ungefähr 3 h erreicht wird.

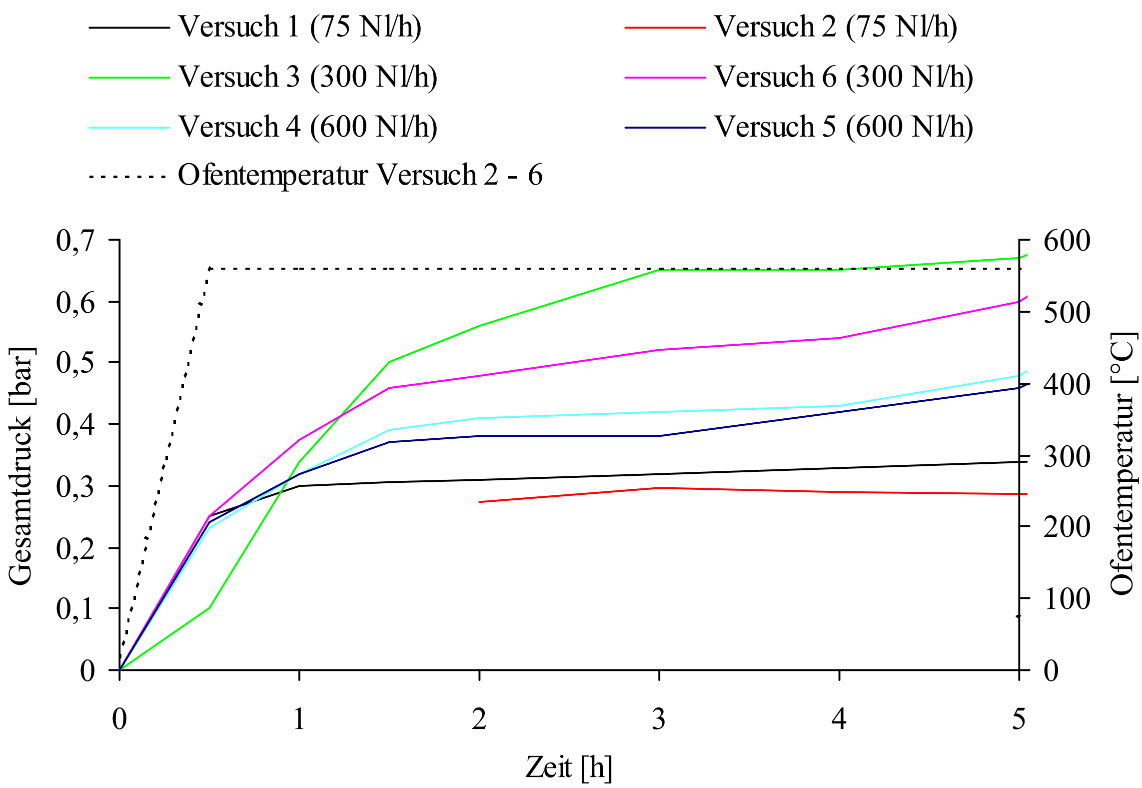


Abbildung 4.2-1: Gesamtdruck im Rohrinneren der Versuche 1-6 und Ofentemperatur bei Versuchen 2-6 in Abhängigkeit von der Zeit in den ersten fünf Stunden; der Anstieg der Ofentemperatur erfolgte bei allen 6 Versuchen mit der gleichen Geschwindigkeit. Die Ofentemperatur betrug 540 °C bei Versuch 1 und 560 °C bei den Versuchen 2-6.

Wie aus der folgenden Abbildung deutlich wird, ist der nach 3 h erreichte Gesamtdruck im Rohrinneren abhängig vom Ammoniakstrom.

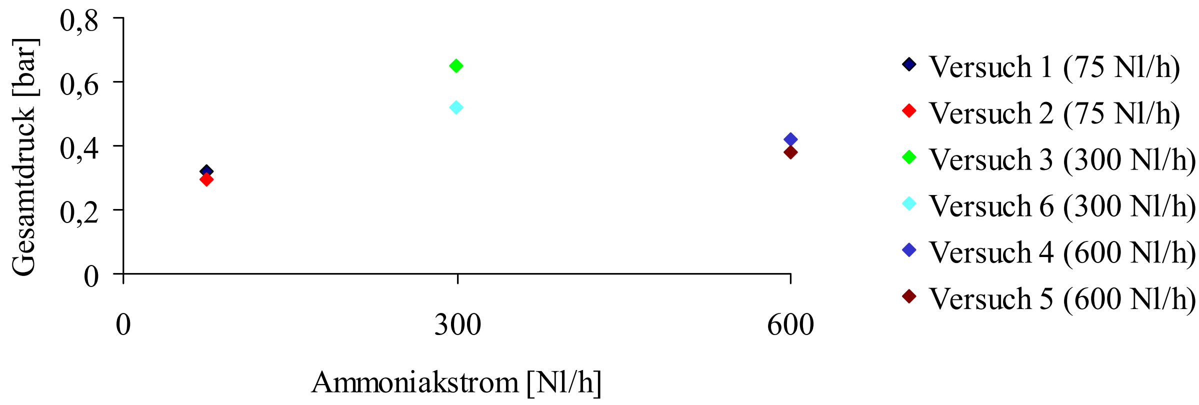


Abbildung 4.2-2: Nach 3 h erreichter Gesamtdruck im Rohrinneren als Funktion des Ammoniakstroms; die Ofentemperatur betrug 540 °C bei Versuch 1 und 560 °C bei den Versuchen 2-6

Der höchste Gesamtdruck in der Anfangsphase der Nitrierung wird bei mittlerem Ammoniakstrom von rund 300 Nl/h erreicht. Sowohl eine Reduzierung auf 75 Nl/h als auch eine Erhöhung auf 600 Nl/h führt zu sinkenden Gesamtdrücken.
Bei mehrmaligem Evakuieren des Rohres in der Anfangsphase der Nitrierung (siehe S. 149) stellt sich der Druck jedesmal mit annähernd der selben Kinetik wieder ein. Das Gas kann also nicht aus dem Rohr stammen, z.B. aus an der Innenseite adsorbiertem Wasser. Ein Versuch mit reinem Wasserstoff von 1 bar statt Ammoniak ergibt im Rohrinneren einen Maximaldruck von 1 bar. Der Druck sinkt schnell ab, sobald der Wasserstoffstrom durch einen Ammoniakstrom ersetzt wird. Ein Versuch mit einem Stickstoffstrom ergibt keine Druckentwicklung im Rohrinneren.
Der anfängliche schnelle Druckanstieg ist nur bei einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre an der Rohraußenseite zu beobachten. Die Druckentwicklung ist reversibel und der Maximaldruck lässt sich durch die Wasserstoffaktivität an der Außenseite beeinflussen. Daher ist davon auszugehen, dass der Druckanstieg in der Anfangsphase des Versuchs durch Wasserstoff verursacht wird, der leicht durch die Rohrwand diffundiert. Eine Analyse des Gases im Rohrinneren war aufgrund des für eine Probenentnahme zu geringen Drucks jedoch nicht möglich.

Die leichte Diffusion von Wasserstoff durch Metalle ist vor allem von Nickel und Palladium bekannt [157] und wird zur Gasreinigung verwendet.

Die Diffusion durch Eisen ist nur für atomaren Wasserstoff möglich. Zur Diffusion von mehratomigen Gasen durch Metalle ist in der Regel eine Spaltung der Moleküle nötig.

Der hier beobachtete Prozess der Diffusion eines Gases durch eine Wand wird in der Regel besser als Permeation beschrieben. Als Permeation wird der ganze Prozess der Adsorption, der Spaltung an der Wand, der Lösung der Atome im Metall, der Diffusion durch das Material, der Rekombination der Atome an der Oberfläche und der Ablösung der Gasmoleküle von der Oberfläche bezeichnet [158]. Außer durch das Metall kann der Durchtritt des Gases auch über die Wanderung entlang von Korngrenzen und durch möglicherweise vorhandene Porensysteme erfolgen. Diese Vorgänge werden ebenfalls durch den Begriff der Permeation erfasst. Aufgrund der relativ leichten Dissoziation der H_2-Molelüle an einer Nickeloberfläche ist die Diffusion durch das Metall bei Nickel der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Da eine genaue Analyse der Geschwindigkeit der einzelnen Teilschritte unter den hier gewählten Bedingungen nicht möglich ist, kann die Diffusion von den anderen Teilschritten nicht getrennt werden. Daher ist der hier beschriebene Effekt durch den Begriff Permeation besser zu beschreiben als mit der Bezeichnung Diffusion.

Der Volumenstrom J von H_2 durch eine Wand lässt sich über das Richardson-Gesetz beschreiben:

$$J = \frac{P \cdot F}{d}\left(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}\right)$$ Gleichung 4.2-1

P = Permeabilität oder Permeabilitätskonstante

F = Fläche

d = Schichtdicke

p_1, p_2 = Drücke auf beiden Seiten der Wand

Ist die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, ist die Permeabilität mit der Diffusionskonstante D über die Sieverts-Konstante K verknüpft.

$$P = D \cdot K$$ Gleichung 4.2-2

Die Sieverts-Konstante lässt sich berechnen über:

$$c_{GG} = K \cdot \sqrt{p}$$ Gleichung 4.2-3

c_{GG} = Konzentration der atomaren Spezies, die im Gleichgewicht mit dem Gas des Drucks p gelöst ist

Die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität wird über eine Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$P=P_0 \cdot exp(-Q_P/RT) \qquad \text{Gleichung 4.2-4}$$

Q_P = Aktivierungsenergie für die Permeation

Die Permeation von Wasserstoff ist sowohl für Nickel als auch für Eisen gut untersucht. Bei Ni liegt sie rund tausendmal höher als bei Fe. Die Messwerte weisen jedoch eine starke Streuung auf. Für P_0 wurden bei Nickel Werte von $3{,}2 \cdot 10^{-5}$ bis $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol s^{-1} m^{-1} $Pa^{-1/2}$ gemessen [158], für Eisen Werte von $1{,}77 \cdot 10^{-8}$ bis $1{,}95 \cdot 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-1} $Pa^{-1/2}$ [159]. Die Werte für Q_P liegen zwischen 53 und 65 kJ/mol für Nickel und 31,6 und 44,7 kJ/mol für Eisen.

Die Angaben über die Diffusionskonstante D_0 für Wasserstoff in Eisen schwanken ebenfalls stark. Sie liegen zwischen 2,8 und $110 \cdot 10^{-8}$ m^2 s^{-1}, Q_P liegt zwischen 5,9 und 22,4 kJ/mol [159]. Mit c_{GG} von $3{,}15 \cdot 10^{-6}$ mol/cm^3 bei 101325 Pa und einer Dichte von 7,879 cm^3/mol erhält man über Gleichung 4.2-3 und Gleichung 4.2-2 aus den veröffentlichten Diffusionskonstanten Werte für die Permeabilität zwischen $2{,}8 \cdot 10^{-10}$ und $1{,}1 \cdot 10^{-8}$ mol s^{-1} m^{-1} $Pa^{-1/2}$. Die so berechneten Permeabilitäten liegen niedriger als die direkt gemessenen Werte, da die Permeabilität auch Transportwege, die nicht über die Diffusion durch massives Material laufen, umfasst. Es zeigt auch, dass die im Begriff der Permeation eingeschlossenen Teilschritte der Adsorption, Spaltung, Rekombination und Desorption nicht geschwindigkeitsbestimmend sein können.

Die starken Schwankungen der Messwerte sind durch verschiedene Reinheiten und Behandlungsmethoden der Materialien bedingt.

Eine quantitative Betrachtung des Druckverlaufs während der ersten Phase wird dadurch erschwert, dass verschiedene Wasserstoff-Aktivitäten bzw. Partialdrücke zu betrachten sind. Während die durch die Ammoniakspaltung bestimmte Aktivität a_H am Anfang des Rohres bei reinem Ammoniak theoretisch unendlich groß ist, ist der H_2-Partialdruck gleich null. Durch die Ammoniakspaltung entlang des Rohres sinkt die Aktivität a_H durch die Ammoniakspaltung, während der H_2-Partialdruck ansteigt. Bei den Versuchen 3-6 lag der Druck in der Anfangsphase der Nitrierung höher, bei Versuch 1 und 2 nur wenig niedriger als der Wasserstoffpartialdruck am Gasauslass. Dies zeigt den Einfluss der Ammoniakspaltung auf die Wasserstoffaktivität gemäß Gleichung 4.1-10.

Der sich im Inneren des Rohres einstellende Wasserstoffpartialdruck ist daher ein Mittelwert aller Wasserstoff-Partialdrücke bzw. -Aktivitäten an der Außenseite. Eine Erhöhung des Ammoniakstroms und damit von a_H führt gleichzeitig zu einem geringeren Wasserstoffpartialdruck $p(H_2)$ und einer verstärkten Rückdiffusion. Dies wird dadurch

verdeutlicht, dass ausgehend vom maximalen Wasserstoffdruck bei rund 300 Nl/h sowohl eine Erhöhung als auch eine Reduzierung des Ammoniakstroms mit den dadurch veränderten Aktivitäten von H_2 und NH_3 zu einem verringerten Wasserstoffdruck führt.
An die erste Phase der Wasserstoffpermeation schließt sich eine weitere Phase an, in der der Gesamtdruck im Rohrinneren durch Stickstoffbildung weiter ansteigt.
Die Bedeutung des Wasserstoffs für die schnelle Druckentwicklung in der Anfangsphase und die Überlagerung durch die Stickstoffentwicklung in der zweiten Phase ist auch durch die Analyse der Gaszusammensetzung und des Drucks von Versuch 6 zu beobachten. Dies wird durch folgende Abbildung deutlich:

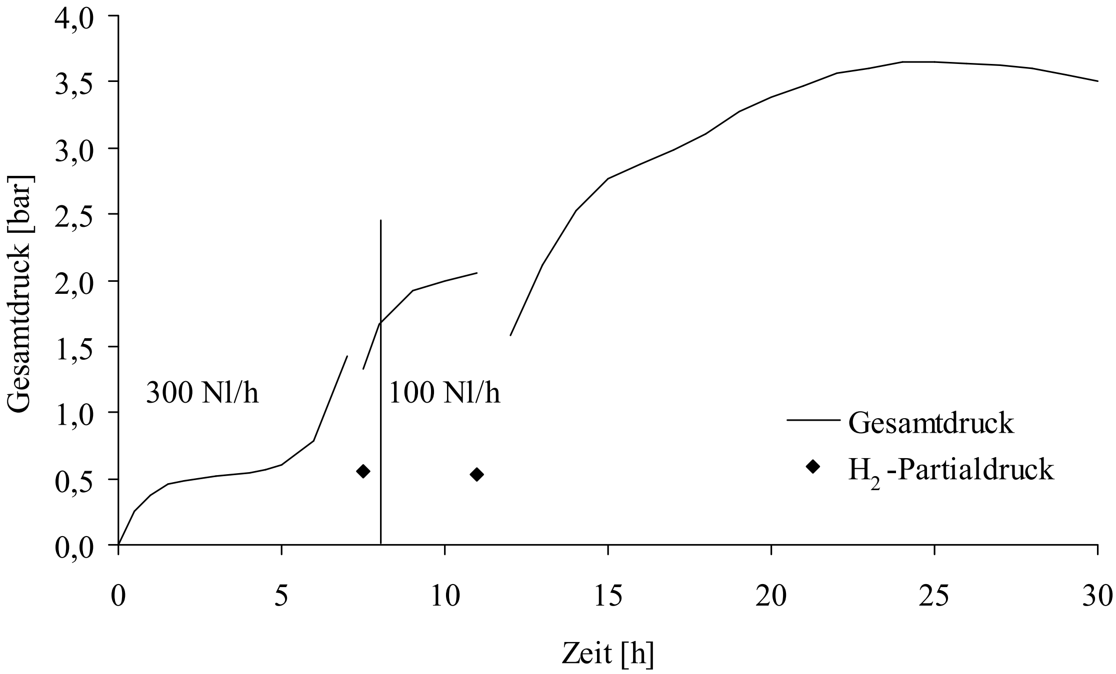


Abbildung 4.2-3: Gesamtdruck und Wasserstoffpartialdruck im Rohrinneren in Abhängigkeit von der Zeit bei Versuch 6; die senkrechte Linie gibt an, wann der Ammoniakstrom von 300 Nl/h auf 100 Nl/h reduziert wurde

In der ersten Phase steigt der Innendruck auf rund 0,6 bar. Während dieser Phase ist eine Probennahme aufgrund des zu geringen Drucks im Rohrinneren nicht möglich. Die erste Möglichkeit bestand nach 7 h und einem Druck von 1,33 bar. Der Wasserstoffgehalt beträgt 42 %, das entspricht einem Wasserstoffpartialdruck von 0,56 bar. Eine Analyse nach 11 h bei einem Druck von 2,1 bar ergibt einen Wasserstoffgehalt von 26 %, entsprechend einem Wasserstoffpartialdruck von 0,53 bar. Dies zeigt, dass der Wasserstoffpartialdruck, der sich in der Anfangsphase einstellt, während der zweiten Phase der Stickstoffdiffusion weitgehend

konstant bleibt. Die leichte Abnahme liegt im Rahmen der Messgenauigkeit, kann aber auch durch Verluste durch Probennahme und zu langsame Nachdiffusion bedingt sein.
Der Wasserstoffpartialdruck wird aus dem analytisch bestimmten Verhältnis H/N berechnet, wobei bei der Analyse nicht zwischen Wasserstoff aus H_2 und aus NH_3 unterschieden werden kann. Aufgrund des später diskutierten geringen Ammoniakgehaltes kann man davon ausgehen, dass der gefundene Wasserstoffgehalt weitgehend dem H_2-Gehalt entspricht.
Da bei hohen Ammoniakströmen in Versuch 3-5 das Rohr bereits nach kurzer Zeit undicht wurde, sollte durch eine Reduzierung des Ammoniakstroms die Dauer des Versuchs erhöht werden. Kurz nach Reduzierung des Ammoniakstroms sinkt die Geschwindigkeit der Druckerhöhung deutlich ab. Der schnelle Anstieg des Drucks nach der zweiten Messung ist vermutlich durch die rasche Nachdiffusion des entnommenen Wasserstoffs bis zum Gleichgewichtspartialdruck zu erklären. Nach Erreichen dieses Drucks sinkt die Geschwindigkeit der Druckerhöhung wieder deutlich ab, bis durch eine Undichtigkeit des Rohres der Druck schließlich rasch absinkt.
Während der Anfangsphase ist die Dicke der Nitridschicht an der Außenseite des Rohres vernachlässigbar klein. Daher ist zu Beginn nur die Permeation durch α-Eisen zu betrachten. Bei wachsender Schichtdicke der Verbindungsschicht und der Diffusionsschicht nimmt die Permeabilität von Wasserstoff ab [160]. Dies ist durch zwei Effekte bedingt. Zum einen wird die Aufnahme von Wasserstoff in das Material vermindert, d.h. bei gleichbleibender Wasserstoffaktivität in der Gasphase ist die Wasserstoffkonzentration c_{GG} im Nitrid geringer als in unnitriertem Eisen (siehe Gleichung 4.2-3). Außerdem sinkt die Diffusionskonstante von Wasserstoff durch die Nitrierung des Eisens in einer Verbindungsschicht auf rund 1/1800 und in der Diffusionsschicht auf 1/12 der Diffusionskonstante in reinem Eisen. Daraus folgt, dass Wasserstoff, der im Verlauf der Nitrierung aus dem Rohrinneren entfernt wird (durch NH_3-Bildung und durch Probenentnahme), immer langsamer ersetzt wird. Die Lage des Gleichgewichtes und damit der Wasserstoffpartialdruck im Rohrinneren wird dadurch jedoch nicht beeinflusst.

Die Geschwindigkeit des weiteren Druckanstiegs ist stark von dem Ammoniakstrom und damit dem Spaltgrad auf der Außenseite abhängig. Ein hoher Ammoniakstrom mit hohem NH_3-Gehalt führt zu einem raschen Druckanstieg, während ein niedriger Ammoniakstrom mit geringem NH_3-Gehalt zu einem deutlich langsameren Druckanstieg führt. Dies wird aus der folgenden Abbildung der Druckentwicklung der ersten 21 h deutlich:

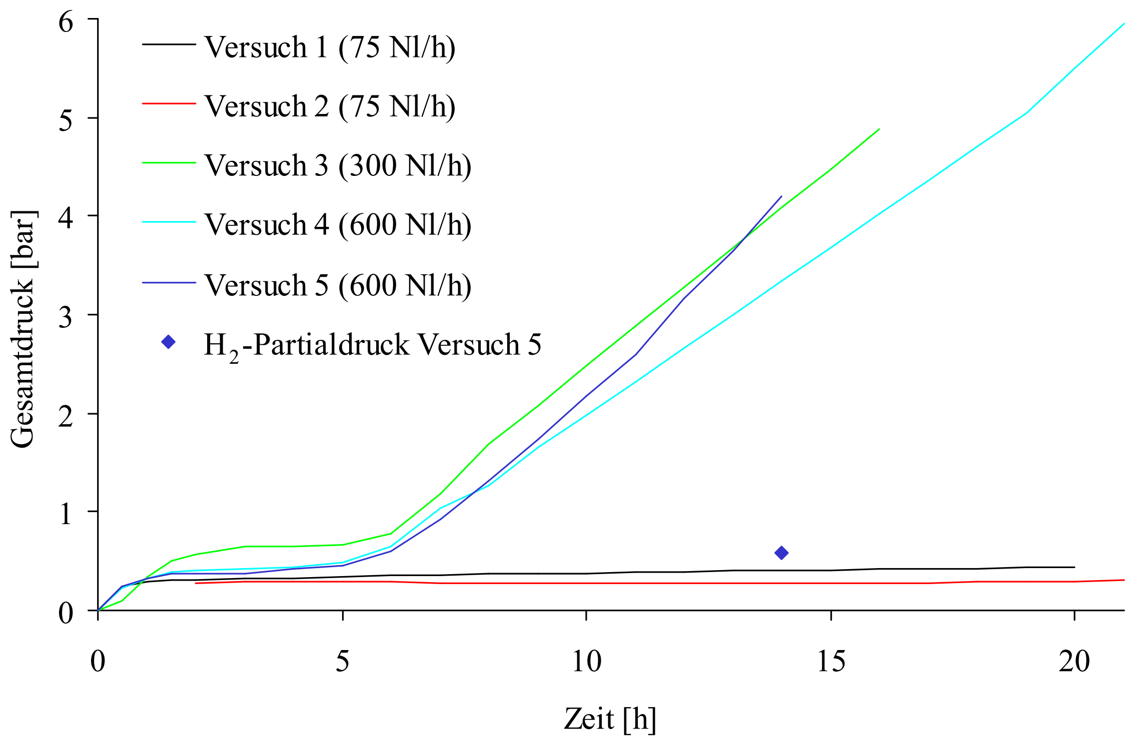


Abbildung 4.2-4: Gesamtdruck im Rohrinneren der Versuche 1-5 in Abhängigkeit von der Versuchsdauer in den ersten 21 h sowie H_2-Partialdruck von Versuch 5 nach 14 h

Die Geschwindigkeit des Druckanstiegs ist bei hohem Ammoniakstrom (Versuche 3-5) deutlich stärker als bei niedrigem Ammoniakstrom (Versuche 1 und 2). Eine Erhöhung des Ammoniakstroms über 300 Nl/h führt nicht zu einer weiteren Steigerung der Geschwindigkeit der Druckerhöhung.

Wie oben beschrieben besteht das Gas im Inneren während dieser Phase aus Stickstoff sowie Wasserstoff und Ammoniak (siehe S. 153). Während der Stickstoffpartialdruck immer weiter ansteigt, bleibt der Wasserstoffpartialdruck wie in Versuch 5 gezeigt so hoch wie der Gesamtdruck während der Anfangsphase der Nitrierung.

Der theoretisch erreichbare Maximaldruck im Inneren des Rohres ist durch den Zersetzungsdruck der jeweils mit dem Inneren des Rohres in Kontakt stehenden Phase bestimmt. Im Falle der Lösung von Stickstoff in α-Eisen bei 570 °C beträgt der Maximaldruck nach *Lehrer* rund 8000 bar (siehe Abbildung 4.1-2).

Der Mechanismus der Stickstoffentwicklung in der zweiten Phase ähnelt dem der Wasserstoffentwicklung in der ersten Phase.

Der Stickstoff, der aus der Ammoniakatmosphäre aufgenommen wird, wird durch die Nitridschicht an die Grenzfläche zwischen Eisennitrid und Eisen transportiert. Dort wird ein

Teil durch Nitridbildung umgesetzt, der Rest bis zur Löslichkeit in das α-Eisen abgegeben. Aufgrund des Aktivitätsgradienten im α-Eisen diffundiert Stickstoff an die innere Oberfläche und rekombiniert zu N_2, welches ins Rohr abgegeben wird.
Im Gegensatz zum Wasserstoff erreicht der Stickstoffdruck keinen Endpunkt bei relativ niedrigen Drücken. Es ist davon auszugehen, dass die Permeation von Stickstoff unter den hier vorliegenden Bedingungen kaum reversibel ist und der Eintritt des Stickstoffs aus der Gasphase in Eisen oder Eisennitrid sehr viel leichter ist, wenn er in Form von Ammoniak vorliegt. Aufgrund des vernachlässigbar kleinen Ammoniakgehaltes und des im Vergleich zum Dissoziationsdruck von Eisennitriden niedrigen Stickstoffpartialdrucks im Rohrinneren kommt es bei den hier untersuchten Bedingungen nicht zur Einstellung eines Gleichgewichtsdrucks.
Entscheidend dafür, dass molekularer Stickstoff N_2 im Gegensatz zu Wasserstoff kaum gespalten und in Eisen gelöst wird, ist die große Stabilität der N≡N-Bindung. Die zur Bindungsspaltung nötige Energie beträgt für N_2 946 kJ/mol, für H_2 nur 436 kJ/mol [161]. Außerdem ist infolge der Bildung von Eisennitriden an der Außenseite die Stickstoffaktivität an der Innenseite immer deutlich kleiner als an der Außenseite. Daher ist davon auszugehen, dass im Gegensatz zur ersten Phase der Wasserstoffdiffusion in der zweiten Phase die Stickstoffdiffusion nur von der Stickstoffaktivität des Ammoniaks auf der Außenseite bestimmt wird und die des elementaren Gases N_2 kaum eine Rolle spielt.
Die vorliegenden Daten lassen vermuten, dass eine Erhöhung des Ammoniakstroms die Druckerhöhung beschleunigt. Ab einem Strom von unter 300 Nl/h war eine weitere Beschleunigung der Druckerhöhung nicht mehr zu beobachten.

Im weiteren Verlauf erfolgt eine Nitrierung des Rohres, bis die innere Rohroberfläche nitriert ist. Es ist zu erwarten, dass die Druckentwicklung dann nicht nur durch die Entstickung der Lösungsphase, sondern auch von Eisennitriden an der inneren Rohroberfläche bedingt ist. Die Geschwindigkeit der Zersetzung von Eisennitriden ist durch die Temperatur sowie durch die Atmosphäre bedingt. Bei einer Nitridoberfläche in Kontakt mit einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre erfolgt der Stickstoffverlust auch als NH_3, während bei einer N_2-Atmosphäre oder im Vakuum nur die Abspaltung von N_2 erfolgt. Dabei ist die Rekombination von Stickstoffatomen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei der NH_3-Bildung ist die Kombination von N- mit H-Atomen geschwindigkeitsbestimmend. Dafür spricht die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck [162].

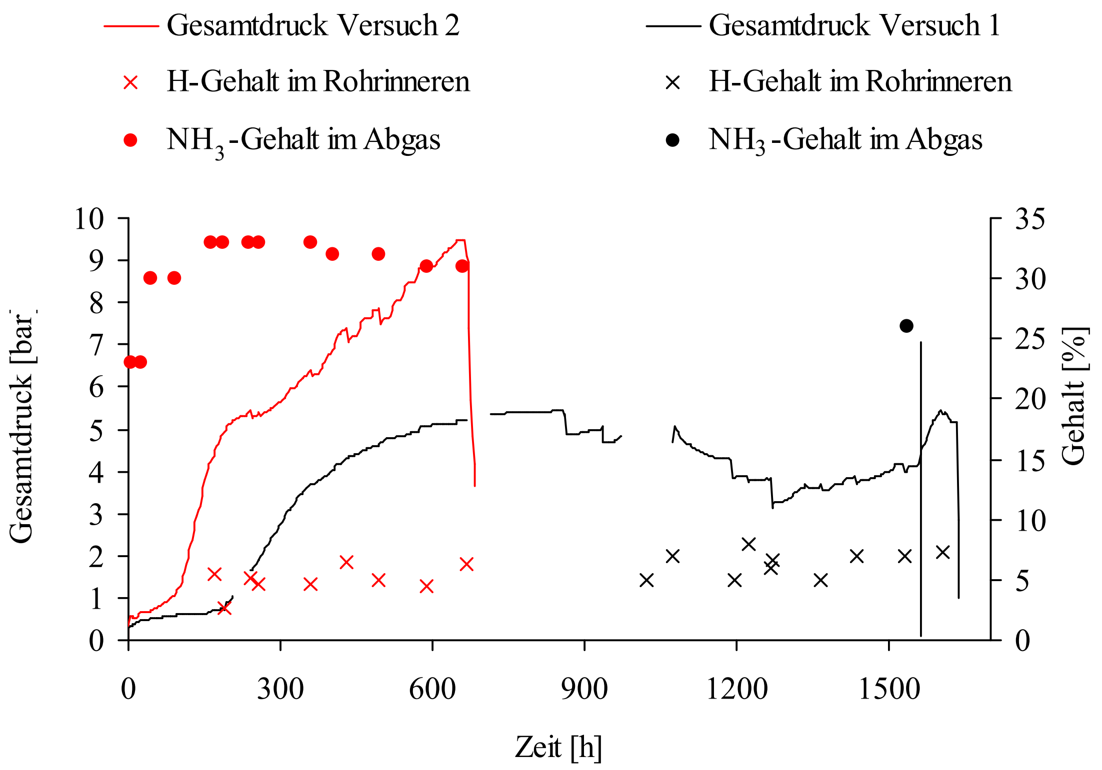


Abbildung 4.2-5: Gesamtdruck und Wasserstoffgehalt im Rohrinneren sowie Restammoniakgehalt im Abgas bei den Versuch 1 (540/570 °C) und Versuch 2 (560 °C); die senkrechte Linie gibt die Temperaturerhöhung von 540 °C auf 570 °C bei Versuch 1 an. Der Ammoniakstrom betrug bei beiden Versuchen 75 Nl/h, für den H-Gehalt gilt das auf Seite 149 gesagte.

Aus Abbildung 4.2-5 ist zu erkennen, dass bei gleichem Ammoniakstrom die höhere Temperatur von Versuch 2 die Gasentwicklung im Rohrinneren deutlich beschleunigt. Der Beginn der schnellen Druckzunahme in der zweiten Phase erfolgt durch die erhöhte Temperatur von 560 °C deutlich früher und die Druckzunahme ist schneller als bei 540 °C. Bei beiden Versuchen steigt der Druck zunächst nahezu linear an, die Geschwindigkeit der Druckerhöhung nimmt dann jedoch deutlich ab. Dies kann durch die langsamere Diffusion von Wasserstoff und Stickstoff durch die Nitrierung erklärt werden (siehe Seite 140 und 149).
Teilweise sinkt der Druck in Versuch 1 langsam. Eine Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden. Die Temperaturerhöhung von 540 auf 570 °C beschleunigt die Diffusion bzw. die Zersetzung sodass der Druckanstieg rascher erfolgt.
Der Beginn der Druckerhöhung durch Nitridentstickung kann nicht identifiziert werden. Erreicht die Front der Eisennitride die Innenseite des Rohres, liegen die Lösungsphase und das Nitrid im Gleichgewicht vor und haben daher den gleichen Zersetzungsdruck. Eine Unterscheidung könnte bei verschiedener Kinetik der N_2-Abgabe aus Eisen und Eisennitriden

möglich sein. Dies wird durch den entlang des Rohres abnehmenden Ammoniakgehalt und die dadurch verschieden schnelle Nitrierung erschwert.

Um die Nitrierfähigkeit der Gasatmosphäre im Rohrinneren zu überprüfen, wurde der Ammoniakgehalt des Gases untersucht sowie ein bei Versuch 1-3 im Rohrinneren befindliches Stück Eisendraht analysiert. Das Drahtstück befand sich aufgerollt in einem Korundrohr, um eine Nitrierung des Drahtes über Kontaktstellen mit dem Eisenrohr zu vermeiden.

In Versuch 1 bei einer Temperatur von 540 °C erfolgte eine Analyse des Ammoniakgehalts nach 1071 h sowie nach 1194 h. Die Analyse erfolgte durch Ionenchromatographie und ergab folgende Ergebnisse:

1071 h: H_2-Gehalt 7 %, Druck 4,7 bar, NH_3-Gehalt 0,033 %

1194 h: H_2-Gehalt 5 %, Druck 3,8 bar, NH_3-Gehalt 0,033 %

Ausgehend von der Gleichgewichtskonstante K_p (Gleichung 4.1-8), die bei 540 °C ungefähr bei $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ liegt [144], ergeben sich mit den gemessenen H_2- und N_2-Gehalten folgende theoretische Ammoniakgehalte unter Gleichgewichtsbedingungen:

1071 h: 0,11 %

1194 h: 0,041 %

Der erste Wert liegt rund 3 mal höher, der zweite rund 20 % höher als der gemessene Wert. Diese Abweichungen lassen sich über die Berechnung von K_p sowie über Ungenauigkeiten bei der Analyse der Zusammensetzung erklären.

Bei allen Versuchen wurden in verschiedenen Phasen kleine Gasmengen abgelassen und mittels pH-Papier, anhand des Geruchs und durch Überleiten des Gases über Nesslers Reagenz qualitativ auf Ammoniak überprüft. Ammoniak ist anhand des charakteristischen Geruchs bereits ab 1-50 ppm identifizierbar [163]. Trotz der Verdünnung beim Ablassen in die Raumluft war bei allen Versuchen deutlich Ammoniak zu identifizieren. Daher ist anzunehmen, dass Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff im thermodynamischen Gleichgewicht gebildet wird. Die Konzentration ist aufgrund der Gleichgewichtslage jedoch deutlich unterhalb der zur Eisennitridbildung nötigen NH_3-Konzentration. Dadurch wird auch erklärt, dass die bei Versuch 1 - 3 im Rohrinneren befindlichen dünnen Eisendrähte nicht nitriert waren. Die von *Schröter* beschriebene Nitrierung von Eisenblechen innerhalb der Testporen ist möglicherweise durch Stickstoffdiffusion über Kontaktstellen erfolgt.

4.3 Veränderungen des Rohres durch den Nitrierprozess

Das Eisenrohr unterliegt durch die Nitrierung mehreren Veränderungen. Diese sind stark von der Nitrierdauer abhängig. Bei genügend langer Nitrierdauer wird es vollständig nitriert. Dadurch steigt die Härte des Grundwerkstoffs deutlich an, gleichzeitig sinkt jedoch die Zähigkeit ab. Daher ist das Material nach der Nitrierung sehr spröde und bricht leicht.

Die Rohre in den Versuchen 1 und 2, welche mehrere hundert Stunden lang nitriert wurden, waren nach Beendigung der Versuche vollständig nitriert. Die Rohre aus Versuch 3-6 wurden nur rund 1 Tag nitriert. Dies entspricht annähernd den Bedingungen für einen technischen Nitrierzyklus. Auf der Oberfläche des Rohres befindet sich eine dünne, festhaftende Nitridschicht. Durch röntgenografische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Nitridschicht aus ε-Fe_3N_{1+x} und γ'-Fe_4N besteht. Die Nitridschicht hat eine Dicke von wenigen µm (z.B. Versuch 6: 40 µm). Der Rest des Eisenrohres bestand nach den Versuchen aus α-Eisen.

Erwartungsgemäß sind die vollständig nitrierten Rohre der Versuche 1 und 2 sehr spröde, aber auch die nur oberflächlich nitrierten Rohre der Versuche 3-6 sind annähernd ebenso spröde. Obwohl sie nahezu vollständig aus α-Eisen bestehen, lassen sie sich mit einem Mörser leicht zermahlen.

Die durch die verschiedene Nitrierdauer bedingten Unterschiede werden aus den nachfolgenden Licht- und Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der Rohre aus Versuch 1 und 4 deutlich.

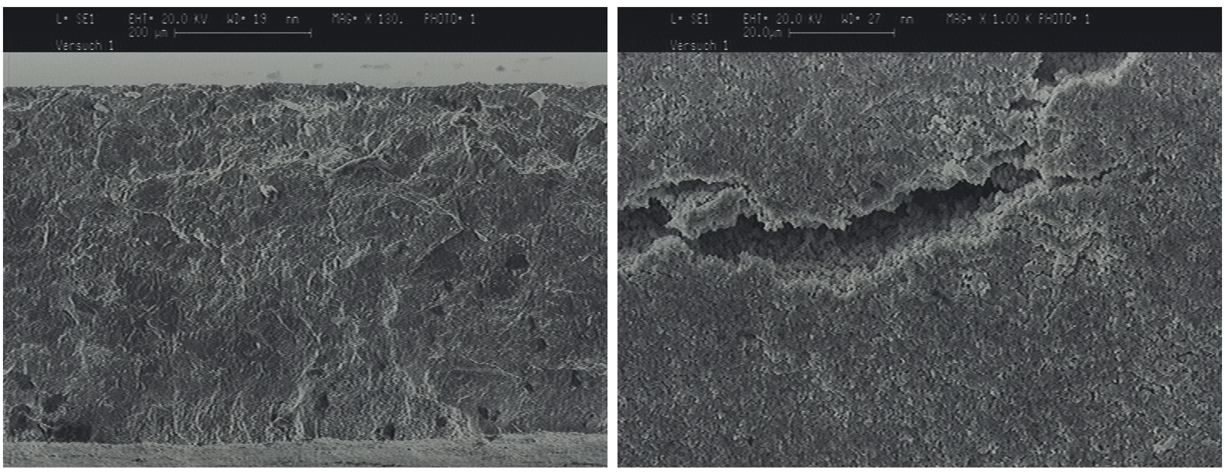


Abbildung 4.3-1: REM-Aufnahmen des Eisenrohres aus Versuch 1; die linke Aufnahme in 130-facher Vergrößerung zeigt die gesamte Bruchkante, die rechte in 1000-facher Vergrößerung die stark poröse und gerissene Außenseite des Rohres. Die oben sichtbare weiße Linie entspricht einer Länge von 200 µm (links) bzw. 20 µm (rechts).

Die Aufnahmen in Abbildung 4.3-1 zeigen das durchnitrierte Rohr aus Versuch 1. Die Außenseite der Rohres ist durch die Volumenvergrößerung bei der Nitrierung gerissen. Die hier nicht abgebildete Innenseite des Rohres weist lediglich einige Poren und wenige kleine Risse auf, ist jedoch deutlich glatter als die 1650 h lang nitrierte Außenseite. Wie aus Abbildung 4.3-2 a hervorgeht, ist die Bruchkante des Rohrs vor allem nahe der Außenseite stark porös, während das Rohrinnere in Abbildung 4.3-2 b deutlich weniger Poren aufweist. Diese Porenverteilung stimmt mit den bei anderen Versuchen gefundenen Ergebnissen überein.

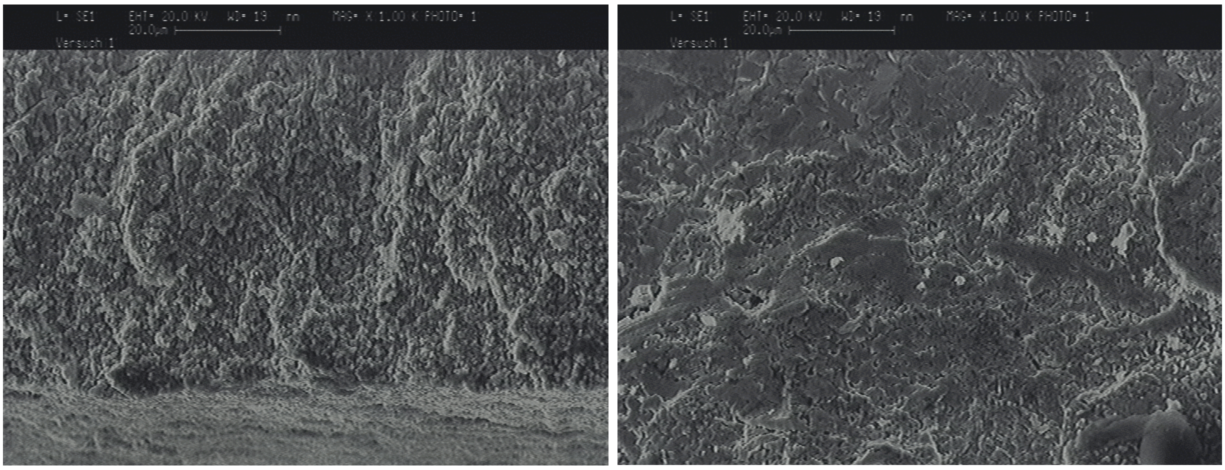


Abbildung 4.3-2: REM-Aufnahmen der Bruchkante des Rohres aus Versuch 1 in jeweils 1000-facher Vergrößerung; das linke Bild zeigt einen Ausschnitt direkt an der Außenkante des Rohres, das rechte einen Ausschnitt in der Rohrmitte. Die oben in den Abbildungen sichtbare weiße Linie entspricht einer Länge von 20 µm.

Die Bruchkante des nur 21 h nitrierten Rohres aus Versuch 4 zeigt trotz der sehr viel kürzeren Nitrierdauer ähnliches Bruchverhalten wie das Rohr aus Versuch 1. Es bricht leicht und das Material ist so spröde, dass es sich in einem Mörser leicht pulverisieren lässt, obwohl es aus röntgenografisch nahezu reinem α-Eisen besteht. Die REM-Aufnahmen der Bruchkante in Abbildung 4.3-3 zeigen jedoch ein deutlich anderes Aussehen, was auf eine andere Ursache für die leichte Brüchigkeit des Materials schließen lässt.

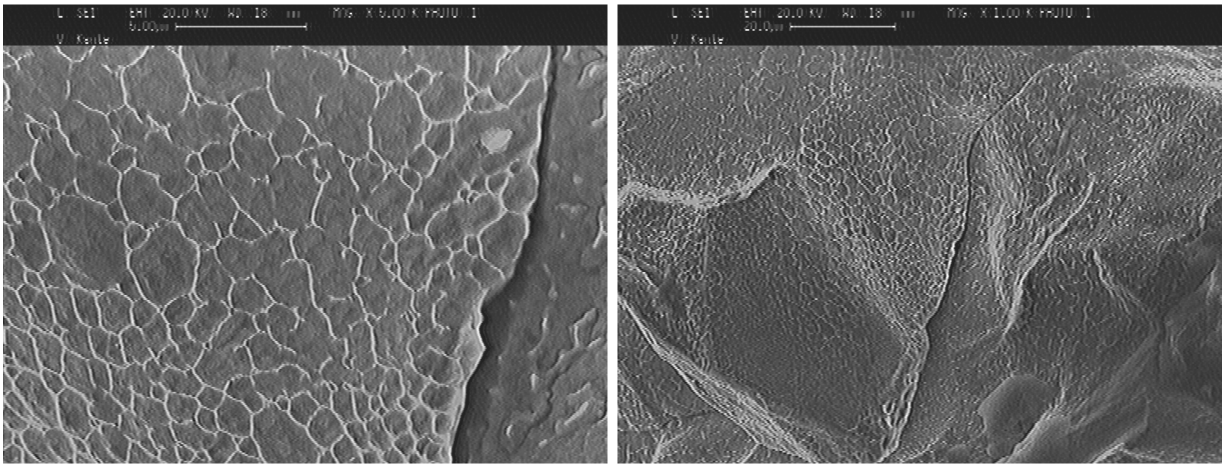


Abbildung 4.3-3: REM-Aufnahmen von Bruchflächen des Eisenrohres aus Versuch 4 nach Beendigung des Versuches; 5000-fache bzw. 1000-fache Vergrößerung; das linke Bild zeigt einen Ausschnitt aus der Mitte des rechten Bildes. Die oben sichtbare weiße Linie entspricht einer Länge von 5 µm (links) bzw. 20 µm (rechts).

Die REM-Bilder zeigen einen Ausschnitt aus der Mitte des Rohres. Während die Bruchflächen von vollständig nitriertem Eisen porös sind und schuppenähnliche Bruchflächen besitzen, zeigen die Bruchflächen der nur oberflächlich nitrierten Rohre wabenähnliche Bruchflächen.

Bei der Versprödung von Metallen ist seit langem der Einfluss des Wasserstoffs bekannt. Er wurde früher als „Wasserstoffkrankheit“ bezeichnet [164]. Mehrere Faktoren können zur Versprödung von Eisen führen. Wasserstoff lässt reines Eisen verspröden, da die Zähigkeit reduziert wird. Eisen, welches mit H_2 bei erhöhten Temperaturen behandelt wurde, zeigt eine erhöhte Brüchigkeit entlang der Korngrenzen zwischen den einzelnen Kristalliten.
Der genaue Einfluss von Wasserstoff auf die Versprödung von Eisen ist noch nicht geklärt. Wasserstoff erzeugt Brüche an lokalen Fehlstellen wie Ausscheidungen und Korngrenzen, indem es bevorzugt an solchen Stellen zur Ansammlung von Wasserstoff kommt. Außerdem wird das Wachstum von Rissen erleichtert [165].

Alle Versuche wurden beendet, nachdem das Eisenrohr undicht geworden und dadurch ein rascher Druckverlust eingetreten war. Während die meisten Versuche eine Undichtigkeit an einer einzelnen Stelle zeigten, die unter dem Lichtmikroskop leicht zu erkennen war, bestand die Undichtigkeit bei Versuch 4 aus einer rund 10 cm langen Zone, in der keine Poren oder Risse zu sehen waren. Zur Untersuchung dieses undichten Bereichs wurden von Priv.-Doz.

Dr.-Ing. *F. Hoffmann* am IWT der Universität Bremen Schliffe an eingebetteten Stücken aus dem undichten Bereich senkrecht zum Rohrverlauf angefertigt und lichtmikroskopisch untersucht. Nach dem Schleifen und Polieren der eingebetteten Stücke wurden sie mit 3 %-iger ethanolischer HNO_3 angeätzt.

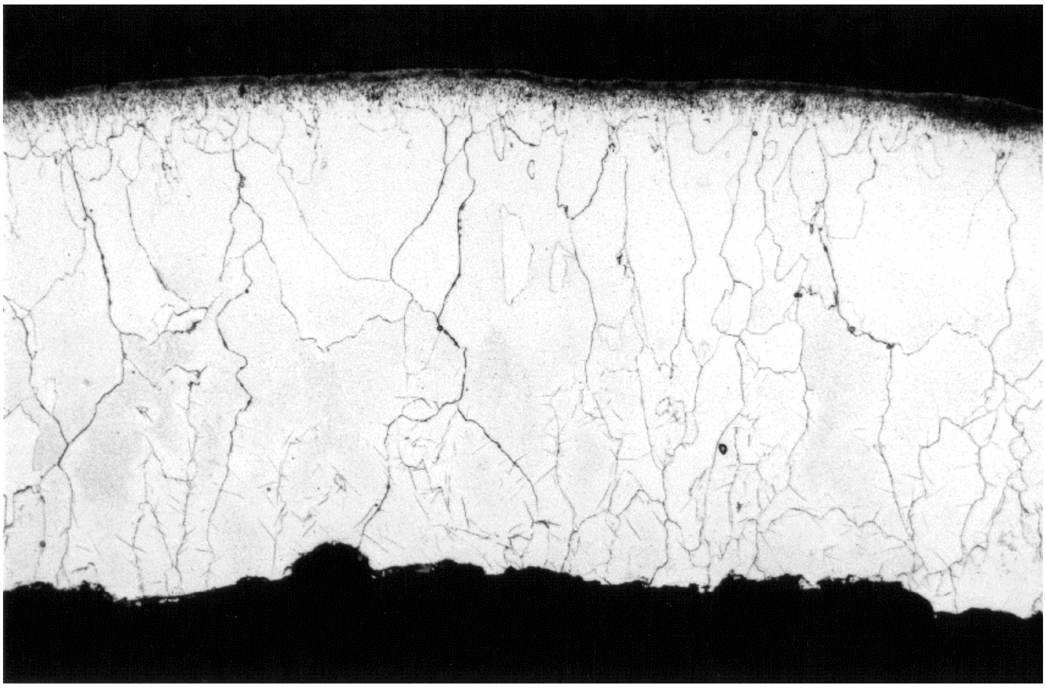


Abbildung 4.3-4: Lichtmikroskopieaufnahme der polierten und mit 3 %-iger ethanolischer HNO_3 geätzten Stücke aus dem undichten Bereich des Rohres aus Versuch 4 in 100-facher Vergrößerung

Die Korngrenzen sind gut zu erkennen. Teilweise sind sie sehr breit, sodass ein Druckverlust durch die dadurch entstehenden Kanäle nicht ausgeschlossen werden kann.
Eine Vergrößerung der Außenseite zeigt den ca. 40 µm breiten nitrierten, porösen Rand des Rohres. Die Rohrmitte ist weitgehend frei von Nitriden. An der Innenseite sind nitridische Ausscheidungen in Form von feinen Nadeln zu erkennen. Diese befinden sich bevorzugt in der Nähe von Korngrenzen und bestehen aus α''-$Fe_{16}N_2$ bzw. γ'-Fe_4N. Die Nitride nahe der Innenseite sind während des Abkühlprozesses entstanden, als die bei hohen Temperaturen große Löslichkeit von Stickstoff in α-Eisen bei niedrigen Temperaturen unterschritten wurde.
Die bevorzugt nahe der inneren Seite des Rohres zu findenden Nitride könnten auch dadurch erklärt werden, dass durch die Undichtigkeit möglicherweise Ammoniak ins Rohrinnere gelangt ist und dort direkt zur Nitridbildung beigetragen hat. Aufgrund der geringen thermodynamischen Stabilität ist jedoch fraglich, ob Ammoniak unzersetzt gegen einen Gasstrom durch ein enges System aus verbundenen Kanälen dringen kann.

Die folgende Abbildung 4.3-5 zeigt je einen vergrößerten Ausschnitt aus Abbildung 4.3-4 von der äußeren und inneren Kante.

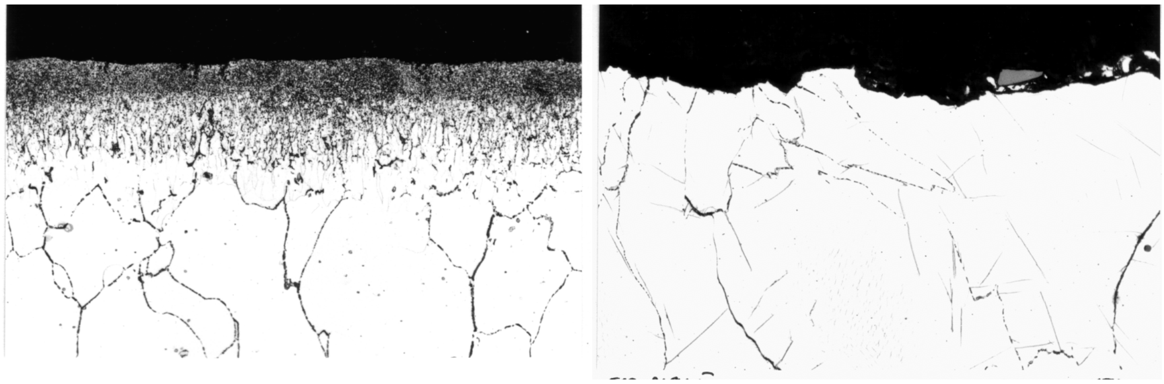
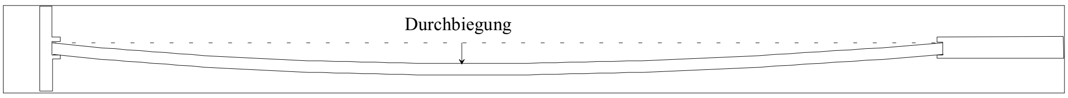


Abbildung 4.3-5: Lichtmikroskopieaufnahme der polierten und mit 3 %-iger ethanolischer HNO_3 geätzten Stücke aus dem undichten Bereich des Rohres aus Versuch 4 in 500-facher Vergrößerung. Das linke Bild zeigt einen Ausschnitt der Außenkante und das rechte Bild von der Innenkante des Rohres

Bei allen Versuchen kam es zu einer Verformung des Eisenrohres. Das Rohr zwischen den beiden Lagern war nach der Nitrierung nach unten durchgebogen (siehe Skizze).



Der Punkt maximaler Durchbiegung lag immer etwas näher zum beweglichen als zum festen Lager. Durch die Temperaturerhöhung und die Nitrierung kommt es zu einer Längenausdehnung des Rohres. Diese kann jedoch nicht Ursache der Durchbiegung sein, da sich ein Ende frei verschieben kann und die Durchbiegung immer nach unten erfolgte.

Bei Versuch 1 war das Rohr nach Abschluss des Versuchs derart stark durchgebogen, dass es unten auf dem Edelstahlrohr der Umhüllung auflag. Der Querschnitt des Rohres war oval und hatte sich an der Unterseite der Form des Außenrohres angepasst. Bei den Versuchen 3-6 mit Nitrierzeiten von unter 24 h erreichte die Durchbiegung 2-3 mm.

Um den Einfluss des Wasserstoffs bei der Durchbiegung zu untersuchen, wurde ein Rohr bei 540 °C im Wasserstoffstrom erhitzt. Auch nach mehreren Tagen konnte kein entsprechender Effekt festgestellt werden. Nachdem der Wasserstoff durch einen Ammoniakstrom ersetzt wurde, erfolgte bereits nach 2 Tagen eine deutliche Durchbiegung. Daher ist davon auszugehen, dass die Nitrierung ursächlich für die leichte Verformbarkeit des Eisens ist. Bei industriellen Nitrierprozessen wird eine Verformung von Werkstücken durch den Nitrierprozess nur teilweise beobachtet [166]. Sie wird in der Regel den starken Spannungen durch die Volumenvergrößerung der nitrierten Werkstückoberfläche zugeschrieben und erfolgt vor allem bei stark einseitiger Nitrierung. Aufgrund der symmetrischen Verhältnisse des Rohres bei der Nitrierung und der bei allen Versuchen nach unten gerichteten Verformung ist die Verformung durch Spannungen infolge der Volumenvergrößerung aber zweifelhaft. Die Ursache für die Deformierungen bleibt daher Gegenstand weiterer Untersuchungen.

4.4 Zusammenfassung

In einem von Ammoniak umströmten Hohlkörper aus Eisen kommt es in dessen Inneren zur Ausbildung hoher Gasdrücke. Die Gasbildung im Rohrinneren ist durch die Permeation von Wasserstoff und Stickstoff bedingt. Der Druckverlauf im Rohrinneren ist durch zwei Teilprozesse zu erklären:

1. schnelle Diffusion von Wasserstoff bis zu einem maximalen H_2-Partialdruck im Inneren
2. langsame Diffusion von Stickstoff; N_2-Abgabe aus Eisen und Eisennitriden an der Innenseite des Rohres

Die Bildung von Wasserstoff in der Anfangsphase und von Stickstoff in Phase 2 sind durch vergleichbare Prozesse bedingt und laufen gleichzeitig ab. Aufgrund der deutlich schnelleren Diffusion von Wasserstoff erfolgt die H_2-Bildung im Rohrinneren deutlich schneller. Außerdem ist die N_2-Bildung im Rohrinneren im Gegensatz zur H_2-Bildung kaum reversibel und ein möglicher Gleichgewichtsdruck deutlich höher, daher stellt sich in Phase 2 kein Gleichgewicht ein. Während die Wasserstoffpermeation reversibel ist und zur Einstellung eines Gleichgewichts führt, ist die Stickstoffpermeation im untersuchten Druckbereich irreversibel und kann sehr hohe Drücke erzeugen, die zu einer Zerstörung des Hohlkörpers führen können. Im Inneren des Hohlraums kommt es zur Bildung von Ammoniak, der dadurch erreichte Ammoniakgehalt ist jedoch durch den geringen Wasserstoffpartialdruck und das bei den verwendeten Temperaturen weit auf der Eduktseite liegende Gleichgewicht sehr gering und reicht nicht zur Nitridbildung.
Durch Wasserstoff und durch die Nitridbildung werden die Materialeigenschaften des Eisenrohrs drastisch verändert. Das Material wird spröde und verformt sich.

Eine quantitative Auswertung der Druckverläufe und Gaszusammensetzungen wird stark erschwert, da infolge des Aufbaus und der Art der Gasführung entlang des Rohres starke Gradienten des Ammoniakgehalts und möglicherweise der Temperatur entlang des Rohres auftreten. Aufgrund der - bezogen auf die Größe der Oberfläche - relativ großen Stabilität eines Rohres und dem dadurch bedingten weitgehend konstanten Innenvolumen ist ein solches als Hohlraum gut geeignet. Für eine quantitative Auswertung ist es jedoch nötig, die Bedingungen entlang des ganzen Rohres konstant zu halten. Dies ist zum Beispiel möglich, indem der Ammoniakstrom senkrecht zum Rohr verläuft und dadurch die Verweilzeit des Gases in Rohrnähe reduziert wird.

Der vorliegende Versuch ist eingeschränkt geeignet, Teilprozesse, die bei der Porenbildung in Eisennitriden eine Rolle spielen können, zu veranschaulichen. Er zeigt die weitgehend irreversible Bildung von Gasen mit teilweise hohen Drücken in vorhandenen Hohlräumen, kann jedoch nicht den Ursprung der Hohlräume erklären.
Bei der hier gewählten Geometrie kann die bei der Porenbildung wichtige Vergrößerung des Hohlraums durch Gasbildung, wie sie bei den Testporen von *Schröter* zu beobachten ist, jedoch nicht verdeutlicht werden. Der Vorteil der hier verwendeten Anordnung ist, dass eine Analyse der gebildeten Gase relativ leicht möglich ist.

Weitere Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit sowie der Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit sowie zur Messung des Temperaturgradienten im Rohrinneren sind in Vorbereitung und sollen weitere Aufschlüsse über die hier beschriebenen Phänomene geben.

5 Abkürzungsverzeichnis

A: Anatas

R: Rutil

T_T : Tempertemperatur [°C]

HwBr : Halbwertsbreite [° 2Θ]

L: mittlere Kristallitgröße [Å]

S_{PD} : aus PD-Daten berechnete spezifische Oberfläche [m^2/g]

S_{BET} : mittels N_2-Adsorption gemessene spezifische Oberfläche [m^2/g]

E_G : Bandlücke [eV]

λ_R : Wendepunkt der Kurve diffuser optischer Reflexion [nm]

B_G: Menge der bis zum Äquivalenzpunkt adsorbierten Base n-Butylamin pro Masse des Katalysators [mmol/g]

B_F: Menge der bis zum Äquivalenzpunkt adsorbierten Base n-Butylamin pro spezifische Oberfläche des Katalysators [$mmol/m^2$]

FQE : formale Quanteneffizienz

γ_{TrV}: Grenzflächenenergie zwischen Trägermaterial und Partikel

γ_{TrL}: Grenzflächenenergie zwischen Trägermaterial und Atmosphäre

γ_{VL}: Grenzflächenenergie zwischen Partikel und Atmosphäre

Θ: Winkel zwischen Trägermaterial und Oberfläche

a_N: Aktivität des Stickstoffs, die sich aus der Zersetzung von NH_3 ergibt

a_H: Aktivität des Wasserstoffs, die sich aus der Zersetzung von NH_3 ergibt

Nl/h: Normliter pro Stunde, d.h. bezogen auf 25 °C und 1 bar

D: Diffusionskonstante

P: Permeabilitätskonstante

F: Fläche

d: Schichtdicke

p_n: Druck auf einer Seite der Wand

K: Sieverts-Konstante

c_{GG}: Konzentration der atomaren Spezies, die im Gleichgewicht mit dem Gas des Drucks p gelöst ist

Q_P: Aktivierungsenergie für die Permeation

6 Literaturverzeichnis

1 *K. Vogelsang*, „Untersuchungen an dem System Eisen-Stickstoff", Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1996.

2 *N. Wyberg*, „Hollemann-Wyberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie", 91.-100. Auflage (1985), Walter de Gruyter & Co. Verlag, S. 262.

3 *E. v. Osten*, „Untersuchungen an Kalium-, Rubidium- und Cäsiumamid sowie an den Systemen Natrium/Samarium/Ammoniak", Dissertation, RWTH Aachen, 1978.

4 *K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthé*, „Lazy-Pulverix, a computer program, for calculating X-ray and neutron diffraction powder patterns", J. Appl. Crystallogr. 10, (1977), 73.

5 GSAS, General Structure Analysis System; *A.C. Larson, R.B. von Dreele*, University of California, Los Alamos National Laboratory, 1997.

6 *G. Kortüm, G. Schreyer*, „Über die Gewinnung „typischer Farbkurven" von Pulvern aus Reflexionsmessungen", Angew. Chem. 67, (1955), 694.

7 *G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog*, „Prinzip und Meßmethodik der diffusen Reflexionsspektroskopie", Angew. Chem. 75, (1963), 653.

8 PECSS Applications program for UV/VIS/NIR spectroscopy, Version 3.2x, Perkin-Elmer Corp. Norwalk, Ct., USA, 1989.

9 *S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller*, „Adsorption of gases in multimolecular layers" Am. Chem. Soc. 60, (1938), 309.

10 *H. Heine, H.G. Völz*, in „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5 th. Edition, Vol. A20, (1992), S. 250.

11 *C.S. Hurlbat Jr., G.S. Switzer*, „Gemology", Wiley Interscience Publications, 1978.

12 *C.H. Moore,* „Formation and properties of single crystals of synthetic rutile", Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 184, (1949), 194.

13 *R. Kempf*, D. Farben-Z. 36, (1930), 20.

14 *C.P. van Hoek*, D. Farben-Z. 36, (1930), 267.

15 *A.E. Jacobsen*, „Titanium dioxide pigments, correlation between photochemical reactivity and chalking“, Ind. Eng. Chem. 41, (1947), 523.

16 *J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu*, „Fine structure of the intrinsic absorption edge of titanium dioxide“, Phys. Rev. B18, (1978), 5606.

17 *V.B. Gusev, L.M. Lenev, I.I. Kalinichenko*, „Estimate of the forbidden zone width of titanium dioxide from its diffuse reflection spectra“, Zh. Prikl. Spektrosk. 34, (1981), 939.

18 *J.C. Yu, J. Lin, R.W.M. Kwok*, „$Ti_{1-x}Zr_xO_2$ solid solutions for the photocatalytic degradation of acetone in air“, J. Phys. Chem. B 102, (1998), 5094.

19 *S. Hagen, R. Bauer*, „Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purificataion by near UV irradiated titanium dioxide“, Chemosphere 38, (1999), 1549.

20 *J. Kiwi, M. Grätzel*, „Heterogeneous Photocatalysis: Enhanced H_2 production in TiO_2 dispersions under irradiation. The effect of Mg promoter at the semiconductor interface“, J. Phys. Chem. 90, (1986), 637.

21 *A. Fujishima, K. Honda*, „Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode“, Nature 238, (1972), 37.

22 *J. Soria, J.C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani*, „Dinitrogen photoreduction to ammonia over titanium dioxide powders doped with ferric ions“, J. Phys. Chem. 95, (1991), 274.

23 *J.A. Davies, D.L. Bucher, J.G. Edwards*, „The question of artificle photosynthesis of ammonia on heterogeneous catalysts“, Advances in Photochemistry, Volume 19, (1995), 235.

24 *O.A. Ileperuma, K. Tennakone, W.D.D.P. Dissanayake*, „Photocatalytical behavior of metal doped titanium dioxide; Studies on the photochemical synthesis of ammonia on Mg/TiO_2 catalyst systems“, Appl. Catal. 62, (1990), L1.

25 *T. Matsunaga, M. Okochi*, „TiO_2-mediated photochemical desinfection of escheria coli using optical fibres", Environ. Sci. Technol. 29, (1995), 501.

26 *H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima*, „Selective killing of a single cancerous T24 cell with TiO_2 semiconducting microelectrode under irradiation", Chem. Lett., (1995), 185.

27 *T. Watanabe, A. Kitamura, E. Kojima, K. Hashimoto, A. Fujishima*, „Photocatalytic purification and treatment of water and air", Elsevier, New York, (1993), 747.

28 *D.F. Ollis,* „Contaminant degradation in water: Heterogeneous photocatalysis degrades halogenated hydrocarbon contaminants", Environ. Sci Technol. 19, (1985), 480.

29 *H. Gupta, S. Tanaka*, „Photocatalytic mineralisation of perchlorethylene using titanium dioxide", Wat. Sci. Tech. 31, (1995), 47.

30 *A.L. Pruden, D.F. Ollis*, „Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute suspensions of titanium dioxide", Environ. Sci. Technol. 17, (1983), 628.

31 *C.-Y. Hsaio, C.-L. Lee, D.F. Ollis*, „Heterogeneous photocatalysis: degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH_2Cl_2), chloroform ($CHCl_3$) and carbon tetra chloride (CCl_4) with illuminated TiO_2 photocatalysts", J. Catal. 82, (1983), 418.

32 *T. Nguyen, D.F. Ollis,* „Complete heterogeneously photocatalysed transformation of 1,1- and 1,2-dibromoethane to CO_2 and HBr", J. Phys. Chem. 88, (1984), 3386.

33 *K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, A. Itaya,* „Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase powder", Bull. Chem. Soc. Jpn. 58, (1985), 2015.

34 *K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, A. Itaya,* „Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase powder", Bull. Chem. Soc. Jpn. 58, (1985), 2023.

35 *H. Hikada, H. Kubota, M. Grätzel, N. Sepone*, „Photodegradation of surfactants. I. Degradation of sodium dodecyl benzene sulfonate in aequeous semiconductor suspensions", Appl. Catal. B2, (1985), 298.

36 *H. Hikada, S. Yamada, S. Suenaga, H. Kubota, N. Serpone, E. Pelzzeti, M. Grätzel*, „Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure“, J. Photochem. Photobiol. A 47, (1989), 103.

37 *H. Hidaka, S. Yamada, S. Suenaga, N. Serpone, E. Pelzzeti*, „Photodegradation of surfactants. VI. Complete degradation of anionic, cationic and nonionic surfactants in aequeous semiconductor suspensions“, J. Mol. Catal. 59, (1990), 279.

38 *K. Hustert, D. Kotzidas, F. Korte,* „Photocatalytic decomposition of organic compounds on titanium dioxide“, Chemosphere 12, (1983), 55.

39 *E. Moctezuma, E. Leyva, E. Monreal, N. Villegas, D. Infante*, „Photocatalytic degradation of the herbicide „Paraquat““, Chemosphere 39, (1999), 511.

40 *E. Pelizzeti, C. Minero, P. Piccini, M. Vinceti,* „Phototransformations of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides. Nitrobenzene and atrazine over TiO_2 and ZnO“, Coord. Chem. Rev. 125, (1993), 183.

41 *M. Kerzhentsev, C. Guillard, J.-M. Herrmann, P. Pichat*, „Photocatalytic pollutant removal in water at room temperature: case study of the total degradation of the insecticide fenitrothion (phosphorothionic acid O,O-dimethyl-O(3-methyl-4-nitro-phenyl) ester)“, Catal. Today 27, (1996), 215.

42 *M.-C. Lu, J.-N. Chen*, „Pretreatment of pesticide wastewater by photocatalytic oxidation“, Wat. Sci. Tech. 36, (1997), 117.

43 *L. Le Campion, C. Giannotti, J. Ouazzani,* „Photocatalytic degradation of 5-nitro-1,2,4-triazol-3-one NTO in aqueous suspension of TiO_2. Comparison with Fenton oxidation“, Chemosphere 38, (1999), 1561.

44 *D.C. Schmelling, K.A. Gray,* „Photocatalytic transformation and mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in TiO_2 slurries“, Wat. Res. 29, (1995), 261.

45 *K. Huster, R.G. Zepp,* „Photocatalytic degradation of selected azo dyes“, Chemosphere 24, (1992), 335.

46 *H. Zhan, H. Tian*, „Photocatalytic degradation of acid azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions I. The effect of substituents“, Dyes and Pigments 37, (1998), 231.

47 *W.S. Rader, L. Solujic, E.B. Milosavljevic, J.L. Hendrix, J. Nelson*, „Photocatalytic detoxification of cyanide and metal cyano-species from precious-metal mill effluents“, Environ. Poll. 90, (1995), 331.

48 *S. Schroeter*, „Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus von NH_3/NH_4^+-Verbindungen in Wasserproben mit TiO_2 als Photokatalysator“, Dissertation, Universität Dortmund, 1994.

49 *E.-M. Bonsen,* „Photokatalytischer Abbau von Ammoniak und Alkylaminen mit reinem und dotiertem TiO_2“, Dissertation, Universität Dortmund, 1998.

50 *M. Klare*, „Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus umweltrelevanter Stickstoffverbindungen unter Einsatz von TiO_2“, Dissertation, Universität Dortmund, 1999.

51 *E.-M. Bonsen, S. Schroeter, H. Jacobs, J.A.C. Broekaert*, „Solarchemical degradation of NH_3/NH_4^+ with TiO_2 as photocatalyst“, in: Solar thermal concentrating technologies. Proceedings of the 8th international symposion October, 6-11, 1996 Köln, Germany, Deutsche Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt (Her.), *M. Becker, M. Böhmer* (Bearb.), C.-F. Müller Verlag, (1997), 1355.

52 *E.-M. Bonsen, M. Klare, S. Schroeter, R. Stahl, H. Jacobs, J.A.C. Broekaert*, „Photokatalytischer Abbau von Ammoniak unter Einsatz von TiO_2-Photohalbleitern“, in Solare Chemie und solare Materialforschung, *M. Becker, K.-H. Funken* (Her.), C.-F. Müller Verlag, (1997), S. 170.

53 *E.-M. Bonsen, S. Schroeter, H. Jacobs, J.A.C. Broekaert*, „Photocatalytic degradation of ammonia with TiO_2 as photocatalyst in the laboratory and under the use of solar irradiation“, Chemosphere 35, (1997), 1431.

54 *M. Klare, G. Waldner, R. Bauer, H. Jacobs, J.A.C. Broekaert*, „Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonisation“, Chemosphere 38, (1999), 2013.

55 *V.N. Parmon*, „Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology“, Catal. Today 39, (1997), 137.

56 *S.E. Braslavsky, K.N. Houk*, „Glossary of terms used in photochemistry (Recommendations 1988)“, Pure Appl. Chem. 60, (1988), 1055.

57 *M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann*, „Enviromental applications of semiconductor photocatalysts“, Chem. Rev. 95, (1995) 69.

58 *U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat,* „Radiolytic and TiO_2-assisted photolytic degradation of 4-chlorophenol. A comparative study“, J. Phys. Chem. 98, (1994), 6343.

59 *A. Mills, S. Le Hunte*, „An overview of semiconductor photocatalysis“, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 108, (1997), 1.

60 *C. Richard, P. Boule*, „Reactive species involved in photocatalytic transformation on zinc oxide“, Solar Energy Materials and Solar Cells 38, (1995), 431.

61 *N. Serpone*, „Brief introductory remarks on heterogeneous photocatalysis“, Solar Energy Materials and Solar Cells 38, (1995), 369.

62 *A. Goetzenberger, B. Voss, J. Knobloch*, „Sonnenenergie: Photovoltaik-Physik und Technologie der Solarzelle“, B.G. Teubner, Stuttgart, 1994.

63 *A. Hagfeldt, M. Grätzel*, „Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems“, Chem. Rev. 95, (1995), 49.

64 *J. Lin, J.C. Yu, D. Lo, S.K. Lam*, „Photocatalytic activity of rutile $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ solid solutions“, J. Catal. 183, (1999), 368.

65 *M. Inomata, K. Mori, A. Miyamoto, T. Ui, Y. Murakami*, „Structures of supported vanadium oxide catalysts. 1. V_2O_5/TiO_2 (Anatase), V_2O_5/TiO_2 (Rutile), and V_2O_5/TiO_2 (Mixture of Anatase and Rutile)“, J. Phys. Chem. 87, (1983), 754.

66 *L. P. Childs, D.F. Ollis,* „Is photocatalysis catalytic?“, J. Catal. 66, (1980), 383.

67 *M. Boudart*, „Principles of heterogeneous catalysis“, in Handbook of heterogeneous catalysis, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1997), S. 1.

68 *P. Pichat*, „Heterogeneous photocatalysis“, in Handbook of heterogeneous catalysis, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1997), S. 2111.

69 Fachlexikon ABC Physik, Verlag Harri Deutsch, Zürich, (1974).

70 *X. Fu, L.A. Clark, Q. Gang, M.A. Anderson*, „Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO_2/SiO_2 and TiO_2/ZrO_2“, Environ. Sci. Technol. 30, (1996), 647.

71 *Y.R. Do, W. Lee, K. Dwight, A. Wold*, „The effect of WO_3 on the photocatalytic activity of TiO_2“, J. Solid State Chem. 108, (1994), 198.

72 *C. Anderson, A.J. Bard*, „Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO_2/SiO_2 and TiO_2/Al_2O_3 materials“, J. Phys. Chem. B 101, (1997), 2611.

73 *L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, C. Martin, I. Martin, V. Rives*, „Surface properties of iron-titania photocatalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous TiO_2 dispersion“, Catal. Lett. 24, (1994), 303.

74 *E. Borgarello, J. Kiwi, M. Grätzel, E. Pelizzetti, M. Visca*, „Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles“, J. Am. Chem. Soc. 104, (1982), 2996.

75 *S.T. Martin, C.L. Morrison, M.R. Hoffmann*, „Photochemical mechanism of quantum-sized vanadium-doped TiO_2 particles“, J. Phys. Chem. 98, (1994), 13695.

76 Periodensystem der Elemente nach *Fluck* und *Heumann*, VCH Verlagsgesellschaft (1989).

77 *H. Kominami, J. Kato, Y. Takada, Y. Doshi, B. Ohtani, S. Nishimoto, M. Inoue, T. Inui, Y. Kera*, „Novel synthesis of microcrystalline titanium(IV) oxide having high thermal stability and ultra-high photocatalytical activity: thermal decomposition of titanium(IV) alkoxide in organic solvents“, Catal. Lett. 46, (1997), 235.

78 *J. A. Schwart, C. Contescu, A. Contescu*, „Methods for preparation of catalytic materials“, Chem. Rev. 95, (1995), 477.

79 *I. Kessmann*, „Zur hydrothermalen Synthese von Brookit“, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, (1966), 30.

80 *F.H. Brown Jr., P. Duwez*, „Zirconia-titania-system“, J. Am. Ceram. Soc. 37 [3], (1954), 129.

81 *R.C. DeVries, R. Roy*, „A phase diagram for the system Ti-TiO_2 constructed from data in the literature“, Am. Ceram. Soc. Bull. 33 [12], (1954), 370.

82 *S.C. Abrahams, J.L. Bernstein*, „Rutile: Normal propability plot analysis and accurate measurement of crystal structure“, J. Chem. Phys. 55, (1971), 3206.

83 *M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, E.P. Meagler*, „Refinement of the structure of anatase at severeal temperatures“, Z. Krist. 136, (1973), 273.

84 *G. Lailach, P. Woditsch, H. Clausen, K.H. Ulbrich, G. Klotz*, in Ullmann‘s Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1979), S. 578.

85 *H.G. Völz, F. Hund*, in Ullmann‘s Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1979), S. 545.

86 *Y. Oosawa, M. Grätzel*, „Effect of surface hydroxyl density on photocatalytic oxygen generation in aqueous TiO_2 suspensions“, Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84 [1], (1988), 197.

87 *G.A. Parks*, „The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complexes“, Chem. Rev. 65, (1965), 177.

88 *S.J. Tsai, S. Cheng,* „Effect of TiO_2 crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants“, Catal. Today 33, (1997), 227.

89 *M.W. Tamele*, „Chemistry of the surface and the activity of alumina-silica cracking catalysts“, Discuss. Faraday Soc. 8, (1950), 270.

90 *M. Deeba, W.K. Hall*, „The measurement of catalyst acidity“, J. Catal. 60, (1979), 417.

91 *J. Papp, S. Soled, K. Dwight, A. Wold*, „Surface acidity and photocatalytic activity of TiO_2, WO_3/TiO_2 and MoO_3/TiO_2 photocatalysts“, Chem. Mater. 6, (1994), 496.

92 *C.G. Hatchard, C.A. Parker*, “A new chemical actinometer: Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer“, Proc. Roy. Soc. A235, (1956), 518.

93 Peakfit Version 3.1, Jandel Scientific, AISN Software (1992).

94 *B.E. Warren*, „X-ray diffraction methods“, J. Appl. Phys. 12, (1941), 375.

95 *B.E. Warren*, „X-ray diffraction“, Addison-Wesley Publishing Company, (1969).

96 *B.E. Warren, B.L. Averbach,* „The effect of cold-work distortion on x-ray patterns“, J. Appl. Phys. 21, (1950), 595.

97 *U. Balachandran, N.G. Eror*, „Raman spectra of titanium dioxide“, J. Solid State Chem. 42, (1982), 276.

98 *T. Ebbinghaus*, laufende Dissertation, Universität Dortmund.

99 *J. Haber, T. Machei, E.I. Serwicka, I.E. Wachs*, „Mechanism of surface spreading in vanadia-titania systems“, Catal. Lett. 32, (1995), 101.

100 *A. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr.*, „Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results“, Chem. Rev. 95, (1995), 735.

101 *A.M. Lejus, D. Goldberg, A. Revcolevschi*, „Sur quelques composés nouveaux par le rutile TiO_2, avec des oxydes de métaux et tétravalents“, C. R. Acad. Sci., Ser. C 263 [20], (1966), 1223.

102 *R. Slepetys, P. Vaughan*, „ Solid solution of aluminium oxide in rutile titanium dioxide“, J. Phys. Chem. 73, (1969), 2157.

103 *R.D. Shannon*, „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalkogenides“, Acta Cryst. A 32, (1976), 751.

104 *O.W. Johnson, J. DeFord, J.W. Shaner*, „Experimental technique for the precise determination of H and D concentration in rutile (TiO_2)“, J. Appl. Phys. 44, No. 6, (1973) 3008.

105 *D. Cordischi, N. Burriesci, F. D'Alba, M. Petrera, G. Polizzotti, M. Schiavello*, „Structural characterization of Fe/Ti oxide photocatalysts by X-Ray, ESR, and Mössbauer methods“, J. Solid State Chem 56, (1985), 182.

106 *G. Còrdoba, M. Viniegra, J.L.G. Fierro, J. Padilla, R. Arroyo*, „TPR, ESR, and XPS Study of Cu^{2+} Ions in sol-gel derived TiO_2“, J. Solid State Chem. 138, (1998), 1.

107 *A.K. Ghosh, F.G. Wakim, R.R. Addiss*, „Photoelectronic processes in rutile“, Phys. Rev. 184, (1969), 979.

108 *S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku*, „Room-temperature continuos-wave operation of GaInN multi-quantum-well structure laser diodes“, Appl. Phys. Lett. 69 [26], (1996), 4056.

109 *Y. Kintaichi, M. Haneda, M. Inaba, H. Hameda*, „Catalytic performance of indium-supported TiO_2-ZrO_2 for the selective reduction of nitrogen monoxide in the presence of oxygen“, Catal. Lett. 48, (1997), 121.

110 *J.A. Navío, G. Colón, M.I. Litter, G.N. Bianco*, „Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped semiconductors prepared from TiO_2 and iron(III) acetylacetonate“, J. Mol. Cat. 106, (1996), 267.

111 *M.D. Karkhanavala, A.C. Momin*, „Subsolidus reactions in the system Fe_2O_3-TiO_2“, J. Am. Ceram. Soc. 42 [8], (1959), 400.

112 *J. Moser, M. Grätzel, R. Gallay*, „Inhibition of electron-hole recombination in substitutionally doped colloidal semiconductor crystallites“, Helvetica Chimica Acta 70, (1987), 1597.

113 *R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreño, A.R. Gonzalez-Elipé, G. Munuera, L. Palmisano*, „Characterisation of iron/titanium oxide photocatalysts“, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90, (1994), 2257.

114 *U.S. Ozkan, Y. Cai, M.W. Kumthekar*, „Mechanistic studies of selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over V_2O_5/TiO_2 (Anatase) catalysts through transient isotopic labeling at steady state“ J. Phys. Chem. 99, (1995), 2363.

115 *N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, J. A. Dumesic*, „Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction (SCR) of Nitric Oxide by Ammonia“, J. Catal. 151, (1995), 226.

116 *S.H. Overbury, P.A. Bertrand, G.A. Somorjai*, „The surface composition of binary systems. Prediction of surface phase diagrams of solid solutions“, Chem. Rev. 75 [5], (1975), 547.

117 *G.C. Bond,* „Active phase-support interactions“, in Handbook of heterogeneous catalysis, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1997), S. 753.

118 *J. Haber*, „The role of surfaces in the reactivity of solids“, Pure and Appl. Chem. 56 [12], (1984), 1663.

119 *G. Bond, S. Flamerz, R. Shukri*, „Structure and reactivity of transition-metal oxide monolayers“, Faraday Discuss. Chem. Soc. 87, (1989), 65.

120 *G.C. Bond, A.J. Sárkány, G.D. Parfitt*, „The vanadium pentoxide-titanium dioxide system: Structural investigation and activity for the oxidation of butadiene“, J. Catal. 57, (1979), 476.

121 *E. Wäsch*, „Einkristallzüchtung von Titandioxid durch chemische Transportreaktion“, Kristall und Technik 7 [1-3], (1972), 187.

122 *G.C. Bond, S. Flamerz Tahir*, „Vanadium oxide monolayer catalysts; Preparation, characterization and catalytic activity“, J. Appl. Catal. 71, (1991), 1.

123 *I.E. Wachs*, „Molecular structures of surface vanadium oxide species on titania supports“, J. Catal. 124, (1990), 570.

124 *G. Deo, I.E. Wachs,* „Surface oxide-support interaction (SOSI) for surface redox sites“, J. Catal. 129, (1991), 307.

125 *I.E. Wachs, J.-M. Jehng, F.D. Hardcastle*, „The interaction of V_2O_5 and Nb_2O_5 with oxide surfaces“, Solid State Ionics 32/33, (1989), 904.

126 *J.M. Herrmann, J. Disdier, G. Deo, I.E. Wachs*, „Semiconductive and redox properties of V_2O_5/TiO_2 catalysts“, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93 [8], (1997), 1655.

127 *F. Cavani, G. Centi, E. Foresti, F. Trifirò, G. Busca*, „Surface structure and reactivity of vanadium oxide supported on titanium dioxide“, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84, (1988), 237.

128 *K.E. Karakitsou, X.E. Verykios*, „Effects of altervalent cation doping of TiO_2 on its performance as a photocatalyst for water cleavage“, J. Phys. Chem. 97, (1993), 1184.

129 *W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann*, „The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics“, J. Phys. Chem. 98, (1994), 13669.

130 *W.A. Weyl, T. Förland*, „Photochemistry of rutile“, Ind. Eng. Chem. 42, (1950), 257.

131 *J. Haber, P. Nowak*, „A catalysis related electrochemical study of the V_2O_5/TiO_2 (Rutile) system“, Langmuir 11, (1995), 1024.

132 *R. Juza*, „Nitrides of metals of the first transition series“, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 9, (1967), 81.

133 *F. Savart*, Ann. Chim. et Phys. (2), 37, (1828), 326.

134 *K.H. Jack*, „Binary and ternary interstitial alloys I: The iron-nitrogen system; the structures of Fe_4N and Fe_2N“, Proc. Roy. Soc. A 195, (1948), 34.

135 *H. Jacobs, J. Bock*, „Einkristallzüchtung von γ‘-Fe_4N in überkritischem Ammoniak“, J. Less-Common Met. 134, (1987), 215.

136 *H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja*, „Structure determination of γ‘-Fe_4N and ε-Fe_3N“, J. Alloys Comp. 227, (1995), 10.

137 *H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger*, „The Fe-N (iron-nitrogen) system“, Bull. Alloy Phase Diagrams 8, (1987), 355.

138 *D. Rechenbach, H. Jacobs*, „Structure determination of ζ-Fe_2N by neutron and synchrotron powder diffraction“, J. Alloys Comp. 235, (1996), 15.

139 *L. Rissanen, M. Neubauer, K.P. Lieb, P. Schaaf*, „The new cubic iron-nitride phase FeN prepared by reactive magnetron sputtering“, J. Alloys Comp. 274, (1998), 74.

140 *K.H. Jack*, „The iron-nitrogen system: the crystal structures of epsilon-phase iron nitrides“, Acta Cryst. 5, (1952), 404.

141 *K.H. Jack*, „The occurrence and the crystal structure of α''-iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of iron-martensite“, Proc. Roy. Soc. A 208, (1951), 217.

142 *A. Leineweber, H. Jacobs, F. Hüning, H. Lueken, H. Schilder, W. Kockelmann*, „ε-Fe_3N: magnetic structure, magnetization and temperature dependent disorder of nitrogen“, J. Alloys Comp. 288, (1999), 79.

143 *M. Katsura*, „Thermodynamics of nitride and hydride formation by the reaction of metals with flowing NH_3“ J. Alloys Comp. 182, (1992), 91.

144 Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Stickstoff, 8. Auflage, (1936), 322.

145 *E. Lehrer*, „Über das Eisen-Wasserstoff-Ammoniak-Gleichgewicht“, Z. Elektrochem. 36, (1930), 383.

146 *W. Schröter, R. Russev, K. Ibendorf, E. Vatev*, „Beiträge zur Aufklärung der Morphologie nitridhaltiger Schichten“, Wiss. Z. d. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt 24, (1982), 786.

147 *M.A.J. Somers, E.J. Mittermeijer*, „Modelling the kinetics of the nitriding and nitrocarborizing of iron“, Schrift präsentiert auf der 1997 ASM Heat Treating Society Conference, Indianapolis, Indiana, USA, (1997), 2.

148 *B. Prenosil*, „Einige Erkenntnisse über das Gefüge von um 600 °C in der Gasatmosphäre carbonitrierten Schichten“, Härterei-Techn. Mitt. 28, (1973), 157.

149 *W. Schröter*, Zu einigen Beziehungen zwischen den Systemen Fe-C und Fe-N.- Diskussion über ein stabiles Zustandssystem Fe-N“, Wiss. Z. d. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt 24, (1982), 6.

150 *E. Rose*, „Möglichkeiten der analytischen Erfassung von molekularem Stickstoff mit der Glimmentladungsspektroskopie (GDOS) in Verbindungsschichten nitrierter und carbonitrierter Eisenwerkstoffe“, Disserstation, Universität Bremen, 1993.

151 *D. Rechenbach*, „Das System Eisen-Stickstoff: Strukturen und physikalische Eigenschaften von Eisennitriden- Beiträge zur Klärung des technischen Nitrierhärtungsprozesses“, Dissertation, Universität Dortmund, 1995.

152 *C. Wagner*, „Elementarvorgänge bei der Bildung von Metalloxyd aus Metall und Sauerstoff sowie bei verwandten Reaktionen“, Angew. Chemie 41, (1936), 735.

153 *P. Haasen*, Physikalische Metallkunde, 3. Auflage, Springer-Verlag, 1994.

154 *Y. Iijima*, „Magnetic effect on diffusion of carbon and nitrogen in iron“, J. Alloys Comp. 234, (1996), 290.

155 *M.A.J. Somers, E.J. Mittermeijer*, „Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides“, Metall. Mater. Trans. A 26, (1995), 57.

156 *W. Schröter*, persönliche Mitteilung.

157 *W. Baukloh, H. Kayser*, „Wasserstoffdurchlässigkeit von Nickel, Kupfer und einigen Legierungen“, Z. Metallk. 26, (1934), 156.

158 Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Ni [B], (1966), S. 360.

159 Gmelin, Handbook of inorganic and organometallic chemistry, 8. Edition, Fe, Vol. B1, (1991), S. 144.

160 *T. Zakroczymski, N. Lukomski, J. Flis*, „Entry and transport of hydrogen in ion nitrided iron“, J. Electrochem. Soc. 140, (1993), 3578.

161 *N. Wyberg*, Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage 1985, Walter de Gruyter-Verlag, S. 260 und 539.

162 *C. Goodeve, K.H. Jack*, „Kinetics of nitrogen evolution from an iron-nitrogen interstitial alloy“, Discussion Faraday Soc. 4, (1948), 82.

163 Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe: Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten; Hrsg: *H. Griem*, 1.-27. Lieferung 1998, Wiley-VCH.

164 *W. Baukloh, W. Stromburg*, „Über die Wasserstoffkrankheit einiger Metalle“, Z. Metallk. 29, (1937), 427.

165 Gmelin, Handbook of inorganic and organometallic chemistry, 8. Edition, Fe, Vol. B1, (1991), 294.

166 *R. Hoffmann*, persönliche Mitteilung.