

# **Herstellung von porösen Rutilteilchen in unpolarem Dispersionsmittel**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von  
Jovica Zorjanović

Kiel  
2002

Diese Arbeit wurde von der DEGUSSA/ CREA VIS Gesellschaft für Technologie und Innovation finanziell gefördert.

meinen Eltern

## Danksagung

Meinem Lehrer PD Dr. Ralf Zimehl möchte ich herzlich für die umfassende Unterstützung sowie die gewährte Freiheit bei der Erstellung dieser Arbeit danken.

Prof. Dr. Dr. h. c. Gerhard Lagaly und seine Arbeitsgruppe, haben durch die freundliche Aufnahme und das motivierende Arbeitsklima zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Friedrich G. Schmidt, Herrn Dr. Bernhard Stützel, Herrn Dr. Andreas Pawlik und Herrn Dr. Frank-Martin Petrat (DEGUSSA/CREAVIS) für die interessante Aufgabestellung und zahlreichen fruchtbaren Diskussionen während meiner Arbeit.

Meinem Kollegen Dipl. Chem. Enno Bojemüller danke ich herzlich für zahlreiche Stickstoffadsorptionsmessungen. Herr Dipl. Chem. Oliver Riemenschneider (Institut für Anorganische Chemie, AK Prof. Bensch) ermöglichte mir die Benutzung des Elektronenmikroskops. Insbesondere möchte ich an dieser Stelle meinem Kollegen Dipl. Chem. Heiko Frahm, für das angenehme Arbeitsklima im Labor und zahlreiche Diskussionen in ungezwungener Atmosphäre danken.

Den Werkstattmitarbeitern danke ich für die umfassende Unterstützung beim Autoklavenbau. Meinen ehemaligen Laboranten, Herrn Mario Wriedt und Frau Nina Winter danke ich für die umfassende Unterstützung bei meiner Arbeit.

Meinen Eltern danke ich, dass sie mir das Studium ermöglicht und mich während meiner gesamten Ausbildung unterstützt haben.

## *Inhaltsverzeichnis*

<b>1.</b>	<b>Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Theoretischer Teil .....</b>	<b>3</b>
2.1	Physikalisch-Chemische Grundlagen .....	3
2.1.1	Der Begriff Sol-Gel-Verfahren .....	3
2.1.2	Zum Mechanismus von Hydrolyse und Teilchenbildung.....	3
2.1.3	Hydrolyse von TTIP in unpolarem Dispersionsmittel .....	6
2.2	Zur Stabilität von Dispersionen.....	9
2.2.1	Der Einfluss des Dispersionsmittels .....	10
2.3	Meßmethoden .....	12
2.3.1	Zur Charakterisierung von Titandioxidteilchen .....	12
2.3.1.1	Kristallstrukturanalyse und Kristallgrößenbestimmung .....	12
2.3.1.2	Stickstoffadsorption .....	13
2.3.2	Zur Charakterisierung von Titandioxiddispersionen .....	15
2.3.2.1	Teilchengrößenbestimmung .....	15
2.3.2.2	Elektrophoretische Beweglichkeit.....	16
2.3.2.3	Sedimentation und Dichte von Titandioxidteilchen .....	17
<b>3.</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>19</b>
3.1	Synthese von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H .....	19
3.1.1	Synthese von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H unter Standarddruck.....	19
3.1.1.1	Materialien.....	19
3.1.1.2	Versuchsdurchführung .....	19
3.1.2	Synthese von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H unter erhöhtem Druck.....	21

3.1.2.1	Materialien.....	21
3.1.2.2	Versuchsdurchführung .....	21
3.2	Bestimmung der Umwandlungskinetik von amorphem Titandioxid zu kristallinem.....	25
3.2.1	Materialien.....	25
3.2.2	Versuchsdurchführung .....	25
3.3	Charakterisierung von Präparaten.....	27
3.3.1	Isolieren der Feststoffe .....	27
3.3.2	Vorbereiten der Dispersionen.....	27
3.3.2.1	Zur Teilchengrößenmessung.....	27
3.3.2.2	Zur Zetapotentialmessung.....	27
3.3.2.3	Zur Adsorption von Alkylamin an der Titandioxidoberfläche.....	29
3.3.2.4	Zur Sedimentations- und Dichtemessung.....	30
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>31</b>
4.1	Röntgenaufnahmen zur Bestimmung der Kristallstruktur .....	31
4.1.1	Unter Standarddruck synthetisierte Präparate.....	31
4.1.2	Unter erhöhtem Druck synthetisierte Präparate .....	32
4.1.2.1	Der Einfluss von Alkoholen als Lösungsvermittler auf die Kristallstruktur.....	33
4.1.2.2	Der Einfluss von Temperatur und Reaktionszeit auf die Kristallstruktur .....	35
4.2	Kristallgrößenbestimmung.....	40
4.3	Teilchengrößenmessungen .....	42
4.3.1	Photonenkorrelationsspektroskopie.....	43
4.3.2	Elektronenmikroskopische Aufnahmen .....	48
4.4	Stickstoffadsorptionsuntersuchungen.....	50
4.5	Umwandlungskinetik von amorphem Titandioxid zu kristallinem.....	54
4.5.1	Der Einfluss der Temperatur und Reaktionszeit auf die Umwandlungskinetik.....	55

4.5.2	Der Einfluss der Salzsäurekonzentration auf die Umwandlungskinetik .....	57
4.6	Verhalten von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H.....	60
4.6.1	Zetapotential von Titandioxidteilchen in Gegenwart von Alkylaminen und ihre Adsorption an der Teilchenoberfläche .....	60
4.6.1.1	Zetapotential von Bayertitan R als Referenzprobe in Gegenwart von Alkylaminen .....	61
4.6.1.2	Zetapotential von P25 als Referenzprobe in Gegenwart von Alkylaminen .....	62
4.6.1.3	Adsorption von Alkylamin an der Titandioxidteilchenoberfläche .....	64
4.6.1.4	Adsorption einer monomolekularen Alkylammoniumschicht an der Teilchenoberfläche .....	64
4.6.1.5	Zetapotential eigener Titandioxidpräparate in Gegenwart von Alkylaminen .....	66
4.6.2	Sedimentationsverhalten .....	67
4.6.3	Dichtemessungen.....	69
4.6.3.1	Der Einfluss von Alkoholen auf die Dichte .....	70
4.6.3.2	Der Einfluss von Temperatur und Reaktionszeit auf die Dichte.....	71
<b>5.</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>74</b>
5.1	Der Einfluss des Mediums auf die Teilchenmorphologie .....	74
5.2	Der Einfluss von Wasserspuren auf die Teilchenmorphologie .....	75
5.3	Der Einfluss von Alkoholen auf die Teilchenmorphologie.....	76
5.3.1	Der Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Kristallgröße .....	80
5.3.2	Der Einfluss von Alkoholen auf die Dichte .....	81
5.3.3	Der Einfluss von Alkoholen auf die Teilchengröße .....	83
5.4	Der Einfluss von Temperatur und Zeit auf die Teilchenmorphologie .....	84
5.4.1	Mit 2-Propanol als Lösungsvermittler synthetisierte Titandioxidteilchen.....	84
5.4.2	Mit 2-Butanol als Lösungsvermittler synthetisierte Titandioxidteilchen .....	92
5.4.3	Mit <i>tert.</i> -Butanol als Lösungsvermittler synthetisierte Titandioxidteilchen.....	93

5.5	Umwandlungskinetik.....	95
5.5.1	Der Einfluss von Temperatur und Zeit auf die Umwandlungskinetik .....	96
5.5.2	Der Einfluss von Salzsäurekonzentration auf die Umwandlungskinetik.....	97
5.6	Kriterien für Anwendung von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H.....	98
5.6.1	Angleichung der Dichte von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H .....	99
5.6.2	Aufladung von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H.....	100
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>103</b>
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>107</b>
<b>8.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>109</b>
8.1	Daten aus den Röntgenaufnahmen zur Berechnung von Kristallgrößen .....	109
8.1.1	Mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellte Präparate .....	109
8.1.2	Mit <i>tert.</i> -Butanol als Lösungsvermittler hergestellte Präparate .....	116
8.1.3	Mit 2-Butanol als Lösungsvermittler hergestellte Präparate .....	119
8.1.4	Mit 2-Pentanol als Lösungsvermittler hergestelltes Präparat.....	122
8.2	Mikroporenanalyse .....	123
8.2.1	Erstellung eines <i>t</i> -Diagramms .....	123
8.2.2	Isothermenauswertung mit dem <i>t</i> -Diagramm.....	124
8.3	Daten aus den Teilchengrößenmessungen.....	127
8.3.1	Mit unterschiedlichen Alkoholen als Lösungsvermittler hergestellte Präparate .	127
8.3.2	Mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellte Präparate .....	128
8.3.3	Mit <i>tert.</i> -Butanol als Lösungsvermittler hergestellte Präparate .....	130
8.3.4	Mit 2-Butanol als Lösungsvermittler hergestellte Präparate .....	131
8.4	Quantitative Auswertung von Röntgenaufnahmen zur Bestimmung der Umwandlungskinetik von amorphem Titandioxid zu kristallinem .....	132

## 1. Einleitung und Problemstellung

Titandioxid,  $\text{TiO}_2$ , kommt in der Erdkruste vor. Neben amorphem Titandioxid kommen in der Natur drei kristalline Modifikationen, nämlich Anatas, Brookit und Rutil vor. Von diesen drei Modifikationen ist Rutil die thermodynamisch stabilste Kristallmodifikation<sup>1)</sup>. Das Kristallgitter des Brookits ist metastabil, hat zwischen Anatas und Rutil ein sehr kleines Existenzgebiet und wandelt sich schnell in Anatas um. Die beiden stabilen Titandioxidmodifikationen Rutil und Anatas unterscheiden sich sehr in ihren physikalisch-chemischen Verhalten, nur Rutil ist wetterbeständig. Dementsprechend ergeben sich für Rutil und Anatas auch unterschiedliche Einsatzgebiete.

In der Rutilmodifikation ist Titandioxid das bedeutendste aller handelsüblichen Weißpigmente. Dies beruht unter anderem auf seinen hervorragenden pigmentoptischen Eigenschaften (hohes Aufhell- und Deckvermögen aufgrund des hohen Brechungsindex). Seine gute Beständigkeit gegen Wasser, verdünnte Säuren und Laugen sowie die Ungiftigkeit spielen beim Einsatz von Titandioxid eine entscheidende Rolle.

Die Herstellung von Titandioxid erfolgt industriell nach zwei verschiedenen Verfahren. Mit dem älteren Sulfat-Verfahren<sup>1)</sup> (aus Ilmenit,  $\text{FeTiO}_3$ ) werden mit konzentrierter Schwefelsäure Anatas- und Rutilteilchen, in der Regel in variierenden Produktverteilungen, hergestellt. Das aus ökologischen Gründen zunehmend bevorzugte Chlorid-Verfahren<sup>1)</sup> (kontinuierlicher Betrieb möglich, weniger Abfallstoffe) liefert aus natürlichem Rutil und Titanschlacken ausschließlich Titandioxid in der Rutilmodifikation. Ein weiteres in der Technik umgesetztes Verfahren ist die Flammenhydrolyse<sup>2)</sup> von  $\text{TiCl}_4$ . Durch diese Verfahren werden aber Titandioxidteilchen in sehr breiten Größenverteilungen erhalten. Zur Steuerung der Partikelgrößen wurden neben den in der Technik etablierten Verfahren andere Synthesewege im Labormaßstab entwickelt. Diese werden nun im einzelnen vorgestellt.

Die üblichen, hydrolytischen Verfahren zur Herstellung von Titandioxidteilchen im Labormaßstab gehen von den entsprechenden Titanalkoholaten oder verwandten Verbindungen wie z. B.  $\text{TiCl}_4$  aus. So konnten durch Eintropfen von  $\text{TiCl}_4$  in Wasser bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  polydisperse Titandioxidteilchen synthetisiert werden<sup>2)</sup>. Ein anderes Verfahren beschrieb Barringer<sup>6,7,8,9)</sup>. Durch Hydrolyse von Titanetraethanolat und Titanetraisopropylat in Ethanol konnte Barringer monodisperse Anatasteilchen synthetisieren. Dieses Verfahren wurde einige Jahre später von Vincent modifiziert.

Anders als Barringer verwendete Vincent<sup>9,10)</sup> zur Hydrolyse Salzsäure als Katalysator und kontrollierte sorgfältig den Wassergehalt des Mediums. Vincent erhielt monodisperse Titandioxidpartikel in kristalliner Rutilmodifikation (die Vor- und Nachteile dieser Verfahren wurden ausführlich in meiner Diplomarbeit<sup>6)</sup> diskutiert). Andere vorgeschlagene Möglichkeiten<sup>11-27)</sup> zur Herstellung von Titandioxidpartikeln durch Hydrolyse von Titansäureestern ergaben bis jetzt nur Titandioxid in der Anatasmodifikation. Die Umwandlung zur Rutilmodifikation gelang nur durch anschließende Kalzinierung bei 800 bis 1100 °C.

In vielen industriellen Anwendungen spielen neben Teilchengrößenverteilung bzw. Teilchengröße auch die Eigenschaften wie Porosität, Morphologie und Dichte eine außerordentlich wichtige Rolle. Mit zunehmender Verwendbarkeit von Titandioxidteilchen als Bestandteil in vielen Beschichtungsmitteln, Batterien, Lebensmitteln, Kosmetika und Pharmazeutika oder als Halbleiter in neuartigen Solarzellen<sup>3,4,5)</sup> werden immer höhere Ansprüche an die Eigenschaften von Titandioxidteilchen gestellt. Eine völlig neue Anwendungsmöglichkeit ist z. B. der Einsatz von Rutilteilchen in der elektronischen Tinte<sup>28)</sup>. Die Tinte besteht aus kleinen, mit einer gefärbten, hydrophoben Flüssigkeit gefüllten Kapseln, in denen sich Titandioxidteilchen (ausschließlich in 100%-ger Rutilmodifikation) befinden. Durch die elektrischen Felder (erzeugt von Kunststofftransistoren) können die Titandioxidteilchen in den Kapseln an die Oberfläche steigen und dort die eingefärbte Flüssigkeit verdrängen (vorausgesetzt es befinden sich Ladungen an der Titandioxidteilchenoberfläche). Mit den aus den Kapseln bestehenden Bildpunkten lassen sich Texte oder Bilder erzeugen. Je leichter die in den Kapseln befindlichen Titandioxidteilchen sind, umso länger können sie sich an der Oberfläche halten, und zwar stromlos.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit liegt darin, einen Syntheseweg zur Herstellung von Titandioxidteilchen in einem hydrophoben Medium wie Isoparaffin H (in Rutilmodifikation, bis 600 nm Teilchendurchmesser) zu entwickeln, mit dem die Teilcheneigenschaften wie Porosität, Morphologie, Teilchengrößenverteilung bzw. Teilchengröße gezielt gesteuert werden können. Darüber hinaus sollen Titandioxidteilchen mit sehr kleiner Dichte synthetisiert werden. Weiterhin soll die Beweglichkeit von Titandioxidteilchen im elektrischen Feld in Isoparaffin H optimiert werden.

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1 Physikalisch-chemische Grundlagen

#### 2.1.1 Der Begriff Sol-Gel-Verfahren

Mit Sol-Gel-Verfahren<sup>39)</sup> bezeichnet man heute Eintopf-Synthesen von anorganischen Stoffen, insbesondere von Übergangsmetalloxiden, in denen zunächst aus einer Lösung von Precursormolekülen ein Sol entsteht, welches dann zu einem Gel umgewandelt wird. Die Begriffe Sol bzw. Gel werden dabei heutzutage synonym und sehr unscharf für Verteilungen hochdisperser Feststoffe in Flüssigkeiten verwendet. Die Sole werden üblicherweise durch Hydrolyse von Metallhalogeniden oder metallorganischen Verbindungen, z. B. Titantetraisopropylat bei der Herstellung von TiO<sub>2</sub>-Dispersionen und TiO<sub>2</sub>-Gelen hergestellt. Zunächst werden TiO<sub>2</sub>-Teilchen von nur wenigen Nanometern im Durchmesser gebildet, d.h. die Teilchengrößen liegen unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts (von 400 bis 800 nm) und die Sole erscheinen daher transparent. Aus den Solen bilden sich durch weitere Kondensation Dispersionen oder Gele. Wird die Kondensation bei mittleren Teilchengrößen des Feststoffes im Bereich von 10 bis 100 nm gestoppt<sup>37)</sup>, dann entstehen mehr oder minder trübe TiO<sub>2</sub>-Dispersionen. Durch weitere Kondensation können aus den Dispersionen Gele entstehen. Als Gel bezeichnet man eine Dispersion, bei der die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Elementen der dispersen Phase so stark sind, dass das ganze System eine starre Netzwerkstruktur annimmt und sich bei kleinen Spannungen elastisch verhält. Die weitgefasste Definition des Begriffs Sol-Gel-Verfahren wird heute unkritisch auf viele Prozesse übertragen, bei denen ein anorganisches Material aus einer flüssigen Phase abgeschieden oder als Kolloid hergestellt wird, auch wenn kein Gel als Zwischenstufe auftritt.

#### 2.1.2 Zum Mechanismus von Hydrolyse und Teilchenbildung

Beim Sol-Gel-Verfahren werden kolloidale Teilchen aus einzelnen Molekülen aufgebaut. Dabei entstehen zuerst molekulare Aggregate von zunehmender Größe, bis schließlich Teilchen kolloidaler Größe vorliegen. Stabile kolloidale Dispersionen erhält man nur, wenn die Reaktion unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen abläuft. Zunächst muss während der sogenannten Keimbildungsphase beim Übergang vom molekularen Zustand zum

kolloidalen Teilchen der Teilchengrößenbereich, von 1 bis 10 nm durchlaufen werden<sup>39)</sup>. Voraussetzung für die Entstehung einer kolloidalen Dispersion ist, dass der Vorrat an gelösten Molekülen zu Ende geht, bis eine vollständige Ausbildung der Teilchen kolloidalen Größe erreicht ist. Dies wird dadurch begünstigt, indem eine große Anzahl an Keimen in möglichst kurzer Zeit gebildet wird. Die bereits gebildeten Keime wachsen mit gleicher Geschwindigkeit weiter, wenn die Reaktion, welche die Fällung auslöst, rapide zu einer höheren Konzentration als der kritischen Übersättigung führt. Dadurch vermindert die spontan einsetzende Keimbildung die Konzentration auf einen Wert, der unter der kritischen Übersättigung liegt, so dass keine weiteren Keime mehr gebildet werden. Die bereits gebildeten Keime wachsen weiter<sup>42,43,44)</sup>.

Die Stöchiometrie der vollständigen Hydrolyse von Titansäureestern mit Wasser bis zur Bildung von Titandioxid kann formal durch die Reaktionsgleichung



angegeben werden. Der Mechanismus der Bildung von reinem Titandioxid ist allerdings viel komplexer als es diese einfache Reaktionsgleichung vermuten lässt. Schematisch kann die Hydrolyse von Titansäureestern in drei Schritte eingeteilt werden. Im ersten Schritt der Reaktion findet eine partielle Hydrolyse des Titansäureesters statt. Für den Fall  $x < 4$  lässt sich die Reaktionsgleichung als



schreiben. Im ersten Schritt der Reaktion werden nur einige Alkoxygruppen der Titansäureester hydrolysiert, so dass sich die Titansäureester über Sauerstoffbrückenbindungen zu Oligomeren in einer ungeordneten Struktur verbinden. Partiiell hydrolysierte Alkoxide neigen zur Polykondensation unter Wasser- bzw. Alkoholabspaltung. Es entsteht ein Sol aus Polytitanaten (Abbildung 2.1).

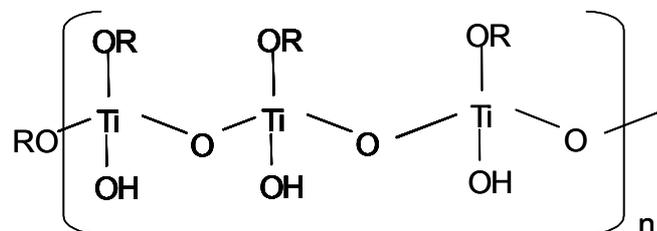


Abb. 2.1 Partiiell hydrolysierter Titansäureester; Polytitanat

Bei weiterer Wasserzugabe wird die Reaktionsmischung langsam weiß, womit der zweite Schritt des Reaktionsverlaufs eintritt. In der zweiten Stufe bilden sich durch weitere Hydrolyse der Titansäureester isolierte Teilchen. Der zweite Schritt der Hydrolyse kann für den Fall  $x=4$  (äquivalente Hydrolyse) bis zur Ausfällung von  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  führen. Formal bildet sich durch Polykondensation weiterer Alkoxygruppen zwischen den Polytitanaten zunächst ein Partikelembryo (Abb. 2.2).

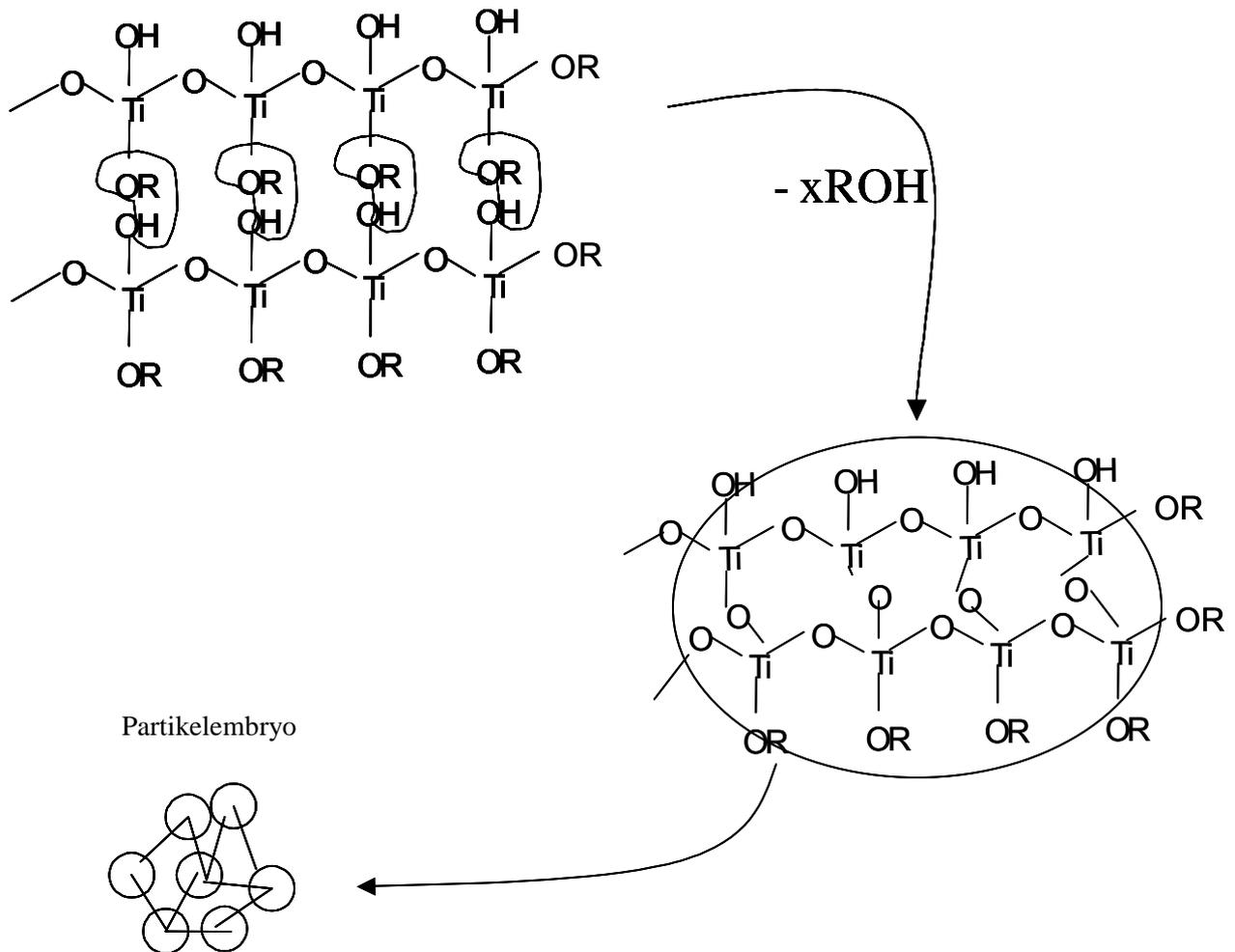
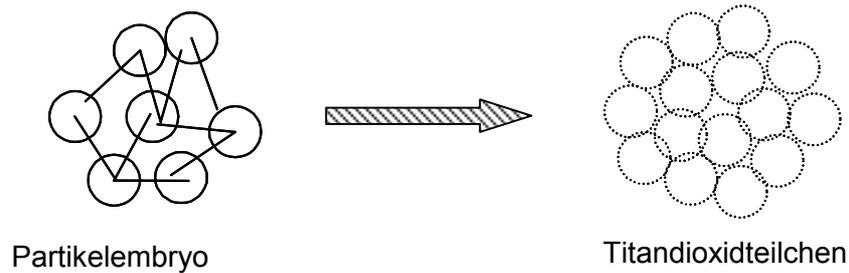


Abb. 2.2 Bildung eines Partikelembryos aus Polytitanaten

Der Partikelembryo wirkt dann als Keim, der weiter unter Bildung aggregierter Teilchen (Gel) wächst und letztlich zu einem kugelförmigen, porösen Titandioxidteilchen (Schritt drei der Hydrolyse) wird. Es entstehen amorphe und/oder kristalline Titandioxidteilchen. (Abbildung 2.3).



*Abb 2.3 Bildung von Titandioxidteilchen*

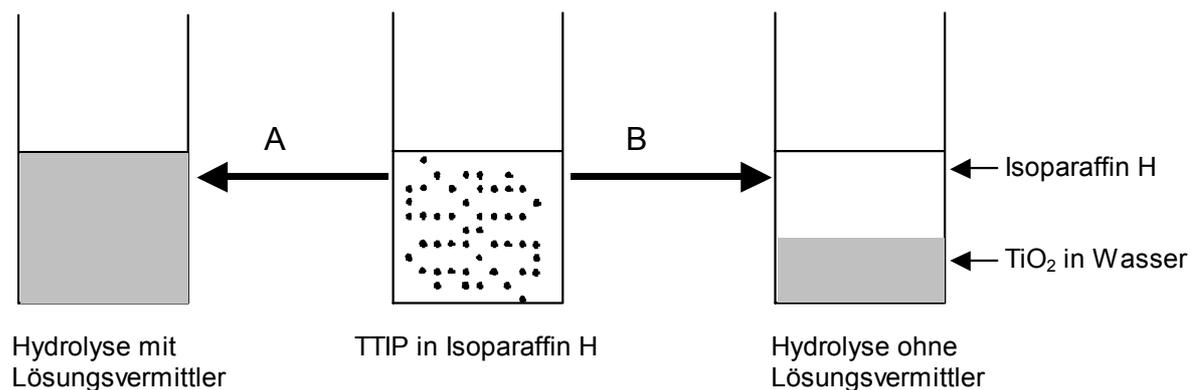
Die Herausforderung bei der Herstellung kolloidaler Partikel besteht in der exakten Prozeßsteuerung, um durch kontrollierte Hydrolysereaktionen maßgeschneiderte Sole, Dispersionen und Gele zu synthetisieren.

### **2.1.3 Hydrolyse von TTIP in unpolarem Dispersionsmittel**

Die meisten Synthesen von Titandioxidteilchen werden in wässrigen bzw. polaren Medien (z. B. Alkohole) durchgeführt. Manchmal braucht man Titandioxidteilchen auch in unpolaren Dispersionsmitteln. Die Überführung von dispersen Titandioxidteilchen aus einem Dispersionsmittel in ein anderes ist nicht trivial und kann zu großen Schwierigkeiten führen. Außerdem ist sie mit enormem Arbeits- und Energieaufwand verbunden. Die Titandioxidteilchen müssten nach der Reaktionsdurchführung aufwendig aufgearbeitet (Isolieren, Waschen, Trocknen usw.) und anschließend in gewünschtem unpolarem Dispersionsmittel redispersiert werden. Eine direkte Synthese von Titandioxidteilchen in einem unpolarem Dispersionsmittel würde diese Nachteile umgehen.

In dieser Arbeit werden Titandioxidteilchen ausschließlich durch Hydrolyse von Titantetraisopropylat,  $Ti(OC_3H_7)_4$  (im folgenden als TTIP bezeichnet) in Isoparaffin H nach einem Sol-Gel Verfahren synthetisiert.

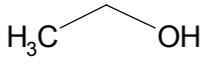
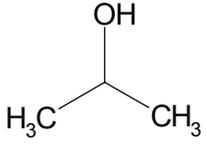
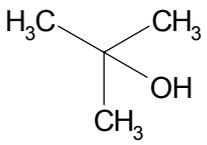
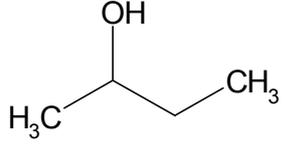
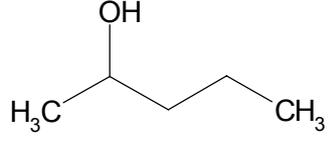
Isoparaffin H, ein Gemisch aus verzweigten Kohlenwasserstoffen (Isoalkanen), ist ein unpolares Dispersionsmittel, das sich mit Wasser nicht mischt. Wenn die Hydrolyse in einem unpolarem Dispersionsmittel einfach durch Wasserzugabe durchgeführt wird, bildet sich ein zweiphasiges System. Sobald es an der Grenzfläche polar/unpolar zum Kontakt zwischen Titantetraisopropylatmolekülen aus dem unpolarem Anteil des Reaktionsgemisches (Isoparaffin H) und Wasser (polar) kommt, bilden sich Titandioxidteilchen und sammeln sich im polaren Anteil des Reaktionsgemisches, nämlich im Wasser (Abbildung 2.4, Reaktionsweg B).



*Abb. 2.4 Hydrolyse von TTIP mit (Reaktionsweg A) und ohne (Reaktionsweg B) Lösungsvermittler*

Die Reaktion lief unvollständig und das Produkt wären Titandioxidteilchen, die sich im polaren Anteil in Form von großen, undefinierten Agglomeraten sammeln. Aus diesem Grund muss bei der Hydrolyse in Isoparaffin H zusätzlich ein Lösungsvermittler eingesetzt werden, der sich sowohl mit Wasser als auch mit Isoparaffin H mischt und für die homogene Vermittlung zwischen TTIP im unpolaren Dispersionsmittel und Wasser sorgt. So ein Lösungsmittel ist z. B. Alkohol. Alkohol ist im Stande sich sowohl mit Wasser als auch mit Isoparaffin H zu mischen und kann daher als Lösungsvermittler zwischen Titantetraisopropylat- und Wassermolekülen fungieren. Dies würde zu einer kontrollierten, homogenen Hydrolysereaktion im Reaktionsgemisch beitragen (Abbildung 2.4, Reaktionsweg A).

Die niederen einwertigen Alkohole (Methanol, Ethanol und Propanol) mischen sich in jedem Verhältnis mit Wasser. Die mittleren Alkohole mit 4 – 11 C-Atomen sind mit Wasser nur begrenzt mischbare Flüssigkeiten, die höheren sind fest und in Wasser unlöslich. Das Löslichkeitsvermögen von Alkoholen in Isoparaffin H nimmt aber in umgekehrter Reihenfolge zu. Somit ist die Auswahl der als Lösungsvermittler einzusetzenden Alkohole eingeschränkt. Die Anwesenheit von Alkoholen, die sich besser mit Wasser als mit Isoparaffin H und umgekehrt mischen, würde bei Wasserzugabe zu zweiphasigen Systemen führen. Um eine Phasentrennung des Lösungsmittelgemisches zu verhindern, können nur solche Alkohole eingesetzt werden, welche die Eigenschaft besitzen, sich sowohl mit Isoparaffin H als auch mit Wasser mischen. Aus diesem Grund wurden nur die, in der Tabelle 2.1 ausgewählten Alkohole eingesetzt.

Alkohole	Sdp. / °C	Dampfdruck/ hPa bei 20 °C	Strukturformel
Ethanol	78,3	59	
2-Propanol	82,4	41,6	
<i>tert.</i> -Butanol	82-83	40,7	
2-Butanol	108	10,6	
2-Pentanol	138	3	

Tab. 2.1 Als Lösungsvermittler zur Hydrolyse von TTIP in Isoparaffin H eingesetzte Alkohole<sup>45)</sup>

Ein weiteres Kriterium, das Alkohole erfüllen müssen, ist ein niedriger Siedepunkt. Denn nach der Synthesedurchführung muss der Lösungsvermittler aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Ein einfacher Weg die Alkohole aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen ist die Vakuumdestillation. Dabei können Wasser, Alkohol und andere Reaktionsinitiatoren (z.B. der Katalysator) abgetrennt werden, so dass in Isoparaffin H nur dispergierte Titandioxidteilchen zurückbleiben. Wie sich Titandioxidteilchen in Isoparaffin H verhalten, wird ausführlich in der Arbeit diskutiert. Zuerst werden im folgenden kolloid-chemische Grundlagen zur Stabilität von Dispersionen vorgestellt.

## 2.2 Zur Stabilität von Dispersionen

Eine kolloidale Verteilung eines Feststoffes in einer Flüssigkeit wird als Dispersion bezeichnet. Eine Dispersion besteht aus der dispergierten Phase (Verteilung eines Feststoffes) und der kontinuierlichen Phase (Flüssigkeit oder Flüssigkeitsmischung bzw. Dispersionsmittel). Zwischen den Teilchen müssen repulsive Wechselwirkungen (wie z.B. elektrostatische Kräfte und sterische Wechselwirkung) dominieren, damit der kolloidale Zustand erhalten bleibt<sup>34</sup>.

Zur Stabilisierung einer Dispersion werden gegenwärtig zwei Mechanismen verwendet:

a) *elektrostatische Stabilisierung*

Die an der Teilchenoberfläche befindliche Ladungen werden durch Gegenionen kompensiert. Die Gegenionen bilden um die Teilchen eine diffuse Ionenschicht. Die Abstoßung zwischen den diffusen Ionenschichten stabilisiert die Dispersion. Auch zwischen den Teilchen wirkende van-der-Waals-Kräfte müssen dabei berücksichtigt werden. Der Einfluss beider Kräfte auf die Stabilität wird durch die **DLVO**-Theorie<sup>34</sup> (**DLVO** von **D**erjaguin, **L**andau, **V**erwey und **O**verbeek) beschrieben.

b) *sterische Stabilisierung*

An der Teilchenoberfläche, durch Adsorption oder kovalente Bindung angeheftete Makromoleküle können eine mehr oder minder dichte Hülle um die kolloidalen Teilchen bilden. Wenn das umgebende Dispersionsmittel für die Makromoleküle in der Hülle ein gutes Lösungsmittel ist, dann können sich die Hüllen nicht in einander schieben. Dadurch werden die Teilchen weit von einander gehalten, so dass die Dispersion stabil bleibt.

Neben den bereits genannten repulsiven gibt es auch anziehende Wechselwirkungen. Die Anziehungskräfte können bei kleinen Teilchenabständen zwischen den Teilchen auftreten. Daneben darf auch der Einfluss der Struktur des Dispersionsmittels auf die Stabilität nicht vernachlässigt werden. In der Praxis lässt sich oft kaum unterscheiden wie stark die verschiedenen Wechselwirkungsbeträge zur Stabilität einer Dispersion beitragen.

### 2.2.1 Der Einfluss des Dispersionsmittels

Ein ganz wichtiger Punkt im Bezug auf die Stabilität von kolloidalen Teilchen ist die Wechselwirkung der Teilchen mit Dispersionsmittelmolekülen. Zwischen der dispergierten und der kontinuierlichen Phase können sich mehr oder minder strukturierte Grenzflächen bilden. An der Oberfläche eines Titandioxidteilchens befinden sich Hydroxylgruppen und Sauerstoffbrücken<sup>36)</sup>. In Abhängigkeit von pH-Wert können sich Oberflächenladungen bilden. Bei pH=6,5<sup>36)</sup> sind die Teilchen ungeladen (isoelektrischer Punkt). Der pKs-Wert von Titandioxidteilchen liegt zwischen 4,8 und 6,8<sup>36)</sup>. Die Struktur des Dispersionsmittels hat einen deutlichen Einfluss auf die Stabilität von Dispersionen. Bei der elektrostatischen Stabilisierung (vorwiegend in wässrigen Systemen) hydratisieren Dispersionsmittelmoleküle die Ladungen auf der Teilchenoberfläche und sorgen für eine ausreichende Dissoziation. Bei der sterischen Stabilisierung stabilisieren die Dispersionsmittelmoleküle die makromolekulare Hülle auf der Teilchenoberfläche. Bei Übergangsmetalloxiden (wie TiO<sub>2</sub>) können die Ladungen auf den Teilchenoberflächen in verschiedenen Dispersionsmitteln durch sehr unterschiedliche Prozesse entstehen:

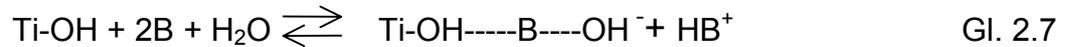
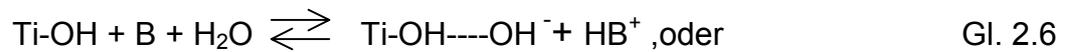
- a) Durch Säure-Base-Reaktion; hier wird ein Proton von einer Oberflächengruppe auf ein Dispersionsmittelmolekül oder umgekehrt übertragen. Die Dispersionsmittelmoleküle (B) wirken hier als Base.



- b) Durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkung; hier findet ein Elektronenübergang zwischen dispergierten Teilchen und Dispersionsmittelmolekülen statt.



- c) Durch Wasserspuren in unpolaren Dispersionsmitteln; in diesem Fall kann Wasser als Base wirken oder ein Proton auf das Dispersionsmittel (B) übertragen:



Somit können auch in unpolaren Dispersionsmitteln die Ladungen an der Teilchenoberfläche eine Stabilisierung bewirken. Isoparaffin H ist eine Mischung verschiedener Isoalkane ( $\text{C}_9 - \text{C}_{12}$ ; mit  $\text{C}_n$  –Anzahl der Kohlenstoffatomen) und verhält sich völlig unpolar. Allgemein ist bekannt, dass Metalloxide in unpolaren Dispersionsmitteln instabil\* sind und ausgesprochen schnell zur Agglomeration neigen.

In absolut unpolaren Dispersionsmitteln, deren Moleküle weder Protonen noch Elektronen aufnehmen oder abgeben können (z. B. gesättigte Kohlenwasserstoffe), kann eine Aufladung von Teilchen nur durch einen Protonentransfer zwischen Protonendonatoren (z. B. Hydroxylgruppen an der Teilchenoberfläche) und im Dispersionsmittel gelöste Protonenakzeptoren (z. B. Alkylaminen) zustande kommen. So gelang Siffert<sup>37,38</sup> durch Zusatz von Alkylaminen als Protonenakzeptoren eine Umladung von Titandioxidteilchen in *n*-Hexan. Siffert fand durch Messung des Zetapotentials, dass sich das Zetapotential von in *n*-Hexan dispergierten Titandioxidteilchen mit zunehmender Alkylaminkonzentration ändert. Mit kurzkettigen Aminen (bis Butylamin) nahm es mit steigender Aminkonzentration weiter ab, während langkettige Amine (ab Pentylamin) das Zetapotential erhöhten und es wieder positiv werden ließen.

Zudem hing das Zustandekommen von Oberflächenladungen in unpolaren Dispersionsmitteln von der Vorbehandlung der Titandioxidteilchen ab. Siffert fand, dass die Titandioxidteilchen in Kohlenwasserstoffen positiv geladen waren ( $\xi \sim +25$  mV in *n*-Hexan, +20 mV in *n*-Octan). Das Zetapotential wurde durch Erhitzen der Titandioxidteilchen auf über 300 °C negativ ( $\xi \sim -30$  mV in *n*-Hexan, -70 mV in *n*-Octan)<sup>37,38</sup>. Die Änderung des Ladungsvorzeichens beim Erhitzen während der thermischen Behandlung ist auf den Übergang der Protonendonoreigenschaften der Oberfläche gegenüber dem Lösungsmittel (negative Potentiale) zu Akzeptoreigenschaften (positive Potentiale) zurückzuführen (Gleichung 2.6).

---

\* Eine kolloidale Verteilung ist nur stabil, wenn die in einem Dispersionsmittel befindlichen Teilchen durch abstoßende Kräfte auseinander gehalten werden. Bildung von Agglomeraten deutet auf Instabilität der Dispersion.

## 2.3 Meßmethoden

Die Meßmethoden werden in zwei Gruppen eingeteilt. Zu der ersten Gruppe gehören die Methoden zur Charakterisierung von Titandioxidteilchen (isoliertes Pulver), während der zweiten Gruppe die Methoden zur Charakterisierung von Titandioxiddispersionen zugeordnet werden.

### 2.3.1 Zur Charakterisierung von Titandioxidteilchen

Zur Charakterisierung von Titandioxidteilchen wurde Kristallstruktur, Kristallgröße und Porosität ermittelt. Im folgenden werden die in dieser Arbeit verwendete Methoden kurz erläutert.

#### 2.3.1.1 Kristallstrukturanalyse und Kristallgrößenbestimmung

Die Kristallstrukturanalyse ist ein Verfahren zur Ermittlung der räumlichen Anordnung der Atome in kristallinen Festkörpern mit Hilfe von Röntgenstrahlen, deren Wellenlängen etwa den Atomabständen in Kristallgittern (ca.  $10^{-10}$  m) entsprechen.

Die Kristallstrukturanalyse wurde an einem Pulverdiffraktometer Siemens D5000 (Cu-Röhre;  $K\alpha_1$ -Strahlung=1,54051 Å) in Reflexion (nach Debye-Scherrer-Methode) durchgeführt.

Außer der Bestimmung der räumlichen Anordnung von Atomen im Festkörper kann man aus den Röntgenaufnahmen auch Aussagen über Kristallgrößen<sup>27)</sup> machen. Eine qualitative Aussage über die Primärkristallgrößen von Pulvern kann man durch die Analyse von Röntgenaufnahmen (aufgenommen nach der Debye-Scherrer-Methode)<sup>27)</sup> erhalten. Die Röntgenaufnahmen von Pulvern mit großen Kristallen zeigen gut definierte scharfe Röntgensignale, während die Aufnahmen von Proben mit kleinen Kristallgrößen eine deutliche Linienverbreiterung aufweisen.

Eine quantitative Bestimmung der Kristallgrößen aus den Pulverdiffraktogrammen wurde von Scherrer<sup>29)</sup> definiert. Er war der erste, der den Einfluss der Kristallgröße auf die Linienbreite von Röntgeninterferenzen bzw. Röntgensignalen untersuchte. Nach Scherrer ist die Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität [FWHM(*full-width-at-half-maximum*)= $H_B$ ] gegeben durch:

$$H_B = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57,3}{D \cdot \cos \Theta} \quad \text{Gl. 2.8}$$

$K$  ist eine Konstante (Formfaktor), die je nach Kristallgestalt Werte zwischen 0,89 und 1,39 annehmen kann. Näherungsweise wird sie vielfach mit  $K= 1,0$  festgesetzt.  $D$  ist die mittlere Primärkristallgröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene,  $\Theta$  ist der Beugungswinkel,  $\lambda$  die verwendete Röntgenwellenlänge. Die Größe 57,3 ist ein Umrechnungsfaktor bei Messung von  $H_B$  in Winkelgraden.

Aus den Röntgenaufnahmen kann man die Halbwertsbreite  $H_B$  der entsprechenden Röntgensignale bei  $2\theta$  bestimmen (Software: STOE WinXPOW). Mit der Scherrerformel werden die Kristallgrößen ausgerechnet und ein Mittelwert ermittelt (siehe auch Anhang 8.1).

### 2.3.1.2 Stickstoffadsorption

Bei der Stickstoffadsorptionmessung wird die Probe (Adsorbens) mit einem Gas (Adsorptiv) in Kontakt gebracht. Ein Teil des Gases wird adsorbiert. Ist die zugefügte Gasmenge bekannt, kann aus dem Gasdruck über der Probe der adsorbierte Anteil des Gases ermittelt werden.

Durch Auftragen des adsorbierten Gasvolumens  $V_{ads}$  gegen den relativen Druck  $p/p_0$  ( $p$ =Gasdruck über die Probe und  $p_0$ = Sättigungsdampfdruck des flüssigen Adsorptivs) erhält man eine Isotherme. Normalerweise wird bei einer Messung der Druck bis zu einem Maximaldruck stufenweise erhöht und dann wieder schrittweise verringert. Die Isotherme setzt sich dann aus einem Adsorptions- und einem Desorptionszweig zusammen (Abbildung 2.6).

Aus der Isotherme kann die spezifische Oberfläche der Probe bestimmt werden. Die spezifische Oberfläche ergibt sich im Anfangsbereich der Isothermen ( $p/p_0 < 0.3$ ) nach der BET-Methode, sofern keine Mikroporen vorliegen. Nach **BRUNAUER, EMMETT** und **TELLER**<sup>30,33</sup> liegen die Messpunkte in diesem Bereich auf einer Geraden, wenn  $(p/p_0)/V_{ads} (1 - p/p_0)$  gegen  $p/p_0$  aufgetragen wird (Abbildung 2.7).

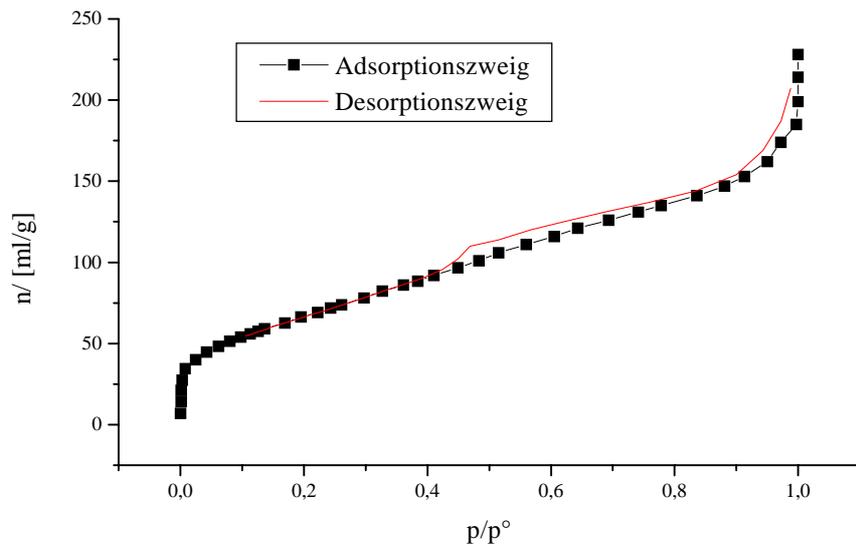


Abb. 2.6 Typischer Verlauf einer Stickstoffadsorptionsisotherme

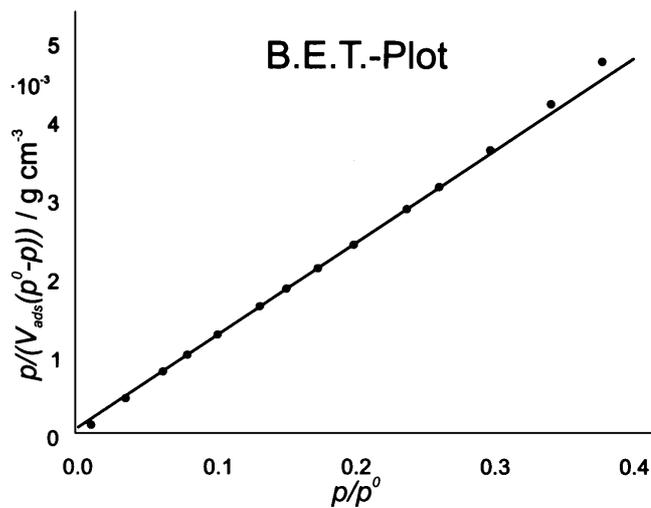


Abb. 2.7 BET-Plot

Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt ist die absorbierte Gasmenge zugänglich, die zur Belegung der Oberfläche mit einer Monoschicht Adsorptiv nötig ist. Mit Kenntnis des Flächenbedarfs des Adsorptivmoleküls kann die spezifische Oberfläche berechnet werden.

Die Gasadsorptionsmessungen wurden an einer von W. Ewald<sup>31)</sup> gebauten und durch einen Computer gesteuerten Gasadsorptionsapparatur durchgeführt und mit Hilfe des Zylinderporenmodells<sup>30,31)</sup> nach der BET-Methode<sup>30,31)</sup> ausgewertet.

### **2.3.2 Zur Charakterisierung von Titandioxiddispersionen**

Zur Charakterisierung von Titandioxiddispersionen wurden die Teilchengröße, elektrophoretische Beweglichkeit bzw. Zetapotential, Sedimentationsgeschwindigkeit und die Dichte von Titandioxidteilchen bestimmt. Im folgenden werden diese Methoden kurz vorgestellt.

#### **2.3.2.1 Teilchengrößenbestimmung**

Bei der Teilchengrößenbestimmung unterscheidet man zwischen absoluten und relativen Methoden. Absolute Teilchengrößen werden mittels Elektronenmikroskopie erhalten. In dieser Arbeit wurde die Elektronenmikroskopie nur als Vergleichsanalyse angewendet. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem ESEM XL 30 von PHILIPS erhalten.

Zu den relativen Methoden der Teilchengrößenbestimmung gehören neben Sieben und Sedimentation auch alle Arten von Lichtstremessungen. Die mittleren Teilchengrößen wurden in dieser Arbeit mittels dynamischer Lichtstreuung (PCS, Photonenkorrelationsspektroskopie, Brookhaven Instruments GmbH) ermittelt.

Dynamische Lichtstreuung gehört zu den Standardmethoden zur Bestimmung der mittleren Teilchengrößen im Submikrobereich. Die Teilchengrößenmessung durch dynamische Lichtstreuung ist generell nicht trivial. Dabei muss vor allem auf die Sauberkeit der zu messenden Proben geachtet werden, da die kleinsten Verunreinigungen (Staub- oder kleinste Fremdpartikel) zur Verfälschung der Messergebnisse führen.

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird die Brownsche Molekularbewegung der Teilchen zur Ermittlung von Teilchengrößen genutzt. Mit Hilfe laseroptischen Meßmethoden wird die Bewegung der Teilchen anhand der an den Teilchen auftretenden Intensitätsfluktuationen analysiert und daraus die Teilchengrößenverteilung ermittelt.

Die Teilchengrößenverteilung kann durch verschiedene Verteilungsfunktionen wie Längen-, Flächen-, Volumen- oder Massenverteilungen dargestellt werden. Bei der dynamischen Lichtstreuung wird die Volumenverteilung dargestellt. Eine

Volumenverteilung gibt an, mit welchem Anteil die Teilchen innerhalb eines Volumenbereichs zum Gesamtvolumen beitragen. Aufgetragen wird:

$$(N_i \cdot D_i^3) / \sum N_i \text{ gegen } D_i \quad \text{Gl. 2.9}$$

Dabei ist  $N_i$ - Zahl der Teilchen im Größenintervall  $i$  und  $D_i$ - ist der mittlere Durchmesser des Größenintervalls  $i$  (Abbildung 2.8).

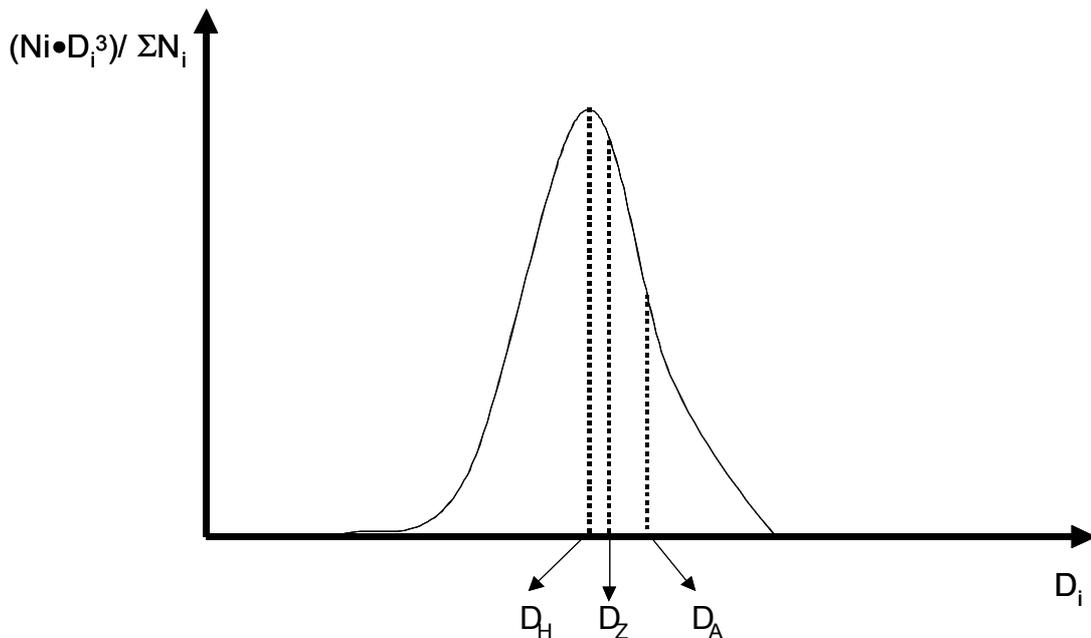


Abb. 2.8 Volumenverteilung der Teilchendurchmesser

Charakteristische Größen für Verteilungsfunktionen ist der häufigste Durchmesser  $D_H$  (Maximum der Verteilungsfunktion), das arithmetische Mittel  $D_A$  (gewichtetes Mittel) und das Zahlenmittel  $D_Z$  (gleich viele Teilchen sind größer und kleiner als  $D_Z$ ).

### 2.3.2.2 Elektrophoretische Beweglichkeit

Die elektrophoretische Beweglichkeit als experimentell leicht zugänglicher, kolloidchemischer Parameter wird herangezogen, um mehr Informationen über das elektrokinetische Potential der Titandioxidteilchen in Isoparaffin H zu erhalten. Im folgenden wird die Methode kurz vorgestellt.

Die elektrophoretische Beweglichkeit von Titandioxidteilchen in Wasser wurde mittels Laserdopplerelektrophorese (Zeta plus, Brookhaven Instruments GmbH) gemessen. Dabei wird die Wanderungsgeschwindigkeit der dispergierten Teilchen im äußeren elektrischen

Feld anhand der auf den Dopplereffekt basierenden Frequenzverschiebung des an den Teilchen gebeugten Laserlichtes ermittelt. Daraus errechnet sich das Zetapotential nach der Smoluchowski-Gleichung:

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta E}{\eta} \quad \text{Gl. 2.10}$$

Dabei ist  $\varepsilon_r$ =relative Dielektrizitätskonstante,  $\varepsilon_0$ =elektrische Feldkonstante ( $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1}$ ),  $\zeta$ =Zetapotential,  $E$ =elektrisches Feld und  $\eta$ =Viskosität des Dispersionsmittels. Die Beweglichkeit  $\mu$  ist die Proportionalitätskonstante zwischen der Partikelgeschwindigkeit  $v$  [cm/sec] und dem angelegten Feld  $V/L$ :  $v = \mu \cdot V/L$  mit  $V$ =Spannung [V];  $L$ =Zellenlänge [cm] und  $\mu$  [cm<sup>2</sup>/Vs].

Aus den Mobilitätsmessungen erhält man direkt das Vorzeichen des Zetapotentials. Diese Information ist wichtiger als der numerische Wert des Zetapotentials. In vielen Fällen wird das Zetapotential als ein Maß für die Stabilität einer Suspension bzw. Dispersion angegeben. Ein Wert des Zetapotentials allein reicht nicht aus, um Aussagen über die Stabilität einer Dispersion zu treffen. Viel wichtiger ist es, die Änderung des Zetapotentials der Dispersion in Abhängigkeit der Parameter, wie pH-Wert, Konzentration und Art des Salzes sowie Zusammensetzung des Dispersionsmittels zu messen.

Die Messungen der elektrophoretischen Beweglichkeit bzw. des Zetapotentials in unpolaren Dispersionsmitteln erweisen sich in der Praxis als relativ schwierig. In unpolaren Dispersionsmitteln werden häufig kleine elektrophoretische Beweglichkeiten gemessen. Dies wird hauptsächlich durch geringe elektrische Leitfähigkeit des unpolaren Dispersionsmittels verursacht. Aus diesem Grund wird auch empfohlen, die elektrophoretische Beweglichkeit in unpolaren Dispersionsmitteln bei hohen Feldstärken zu messen<sup>34)</sup>.

### 2.3.2.3 Sedimentation und Dichte von Titandioxidteilchen

Der Dichteunterschied zwischen dem Feststoff und dem Dispersionsmittel, die Viskosität der kontinuierlichen Phase und der Ladungszustand der dispergierten Phase, sind entscheidend für die Sedimentation einer Dispersion. Der Zustand einer kolloidalen Verteilung lässt sich häufig schon mit dem Auge beobachten. Bei Dispersionen bilden sich feinteilige bis große voluminöse Flocken, die sich zu einem Sediment absetzen können. Die Sedimentation kann entweder visuell oder durch die Lichtabsorption bestimmt werden. Bei der visuellen Bestimmung wird die Stabilität bzw. Sedimentation in festgelegten

Zeitabschnitten visuell beurteilt, wobei als Kriterium die Flockenbildung oder die Höhe bzw. optische Dichte der Dispersion im Glas diene. Bei der Lichtadsorption dagegen wird die Intensität eines durch die Probe laufenden Lichtstrahls als Funktion der Zeit gemessen. Aus dem Verlauf der Kurve lässt sich eine Aussage über die Sedimentation machen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit wurde mit CAPA 500 bestimmt

Während die Dichte des natürlichen Rutil zwischen  $4,21$  und  $4,25 \text{ g/cm}^3$  liegt, werden für synthetisch hergestellten Einkristalle auch höhere Zahlen angegeben:  $4,29$  bis  $4,39 \text{ g/cm}^3$ .

Für einen homogenen Stoff ist die Dichte definiert als Verhältnis der Masse zum Volumen ( $\text{kg/m}^3$  bzw.  $\text{g/cm}^3$ ). Die Dichtemessung wurde an einem DMA 45 von der Firma Anton Paar K. G. durchgeführt. Dabei wird die Bestimmung der Dichte (Volumendichte der Masse) auf eine elektronische Messung der Schwingungsdauer zurückgeführt und aus dieser die Dichte errechnet. Es ist nötig, die Dichte der Dispersion bei mindestens drei verschiedenen Konzentrationen von Titandioxid zu messen. Wenn man die gemessenen Dichten  $\rho$  gegen die Massenkonzentrationen aufträgt, erhält man eine lineare Abhängigkeit der beiden Größen. Durch Extrapolation erhält man die Dichte von Titandioxid bei 100 % des Feststoffgehalts.

## 3. Experimenteller Teil

### 3.1 Synthese von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H

Die Synthese von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen durchgeführt. Der erste Weg umfasst die Synthese von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H unter Standardbedingungen\* bzw. Standarddruck von 1 bar, während auf dem zweiten Weg die Synthese unter erhöhtem Druck durchgeführt wird. Im folgenden werden diese Synthesewege ausführlich vorgestellt.

#### 3.1.1 Synthese von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H unter Standarddruck

##### 3.1.1.1 Materialien

Kommerziell erhältliche Titantetraisopropylatlösung (> 98%, Merck) wurde zuerst unter Vakuum destilliert. Das frisch destillierte TTIP wurde unter Stickstoffatmosphäre in einem mit einem Septum verschlossenen Gefäß gelagert. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, dass das frisch destillierte TTIP durch Luftfeuchtigkeit nicht vorzeitig hydrolysiert werden konnte. Um dies zu verhindern wurde das frisch destillierte TTIP nicht länger als 15 min gelagert.

Isoparaffin H (CALDIC Deutschland GmbH & Co) wurde 48 Stunden über Aluminiumoxid 90 aktiv von MERCK (0,063-0,2 mm Korngröße) getrocknet.

2-Propanol (MERCK) und konz. Salzsäure (37%, p. a. MERCK) wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt.

##### 3.1.1.2 Versuchdurchführung

In einem durch ein Septum verschlossenen 500 ml Rundkolben wurden 95 ml frisch getrocknetes Isoparaffin H und 5 ml frisch destilliertes TTIP ( $c = 0,084 \text{ mol/l}^{**}$ ) mit Hilfe einer Spritze vorgelegt. Diese Mischung wurde 10 min gerührt. Der Rundkolben wurde durch einen mit Stickstoff gefüllten Luftballon stets unter Stickstoffatmosphäre gehalten. In

---

\* Standarddruck 1 bar und Standardtemperatur 25 °C

\*\* Die Konzentration bezieht sich auf das Gesamtvolumen im Kolben, 200 ml

einem separaten Vorratsgefäß wurde eine Mischung aus 50 ml 2-Propanol<sup>\*\*\*</sup>, 1,5 ml Wasser ( $c=0,82 \text{ mol/l}^{**}$ ), 1,06 ml konz. HCl ( $c= 0,055 \text{ mol/l}^{**}$ ) und 47,5 ml käuflichem Isoparaffin H vorbereitet. Die Mischung aus dem Vorratsgefäß wurde anschließend bei 25 °C in den Rundkolben durch einen Tropftrichter in einem Schuss zugegeben. Im Reaktionskolben befanden sich 200 ml Gesamtvolumen. Innerhalb weniger Sekunden bildeten sich weiße, Titandioxidteilchen. Die Mischung wurde noch weitere 15 min gerührt. In der Abbildung 3.1 ist der Versuchsaufbau dargestellt.

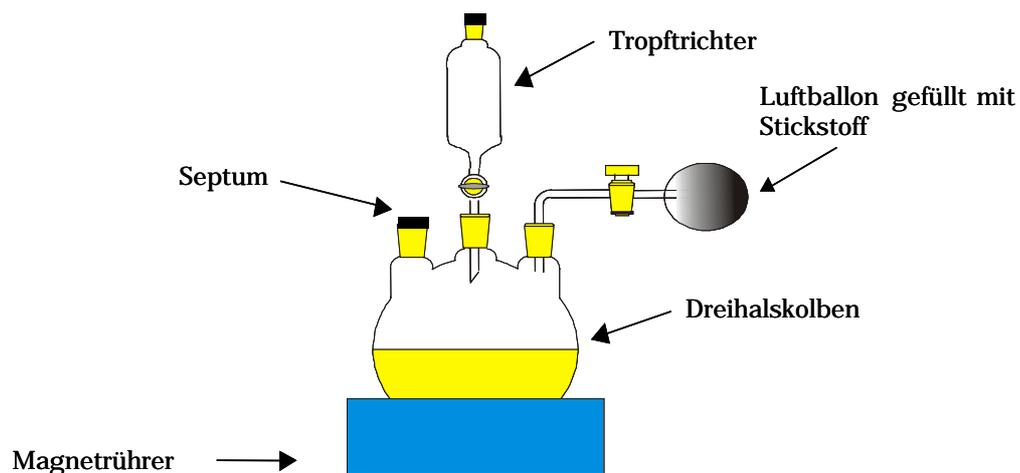


Abb. 3.1 Apparaturaufbau zur Synthese von Titandioxidteilchen

Nach dem die Reaktion abgeschlossen war, wurde die Reaktionsmischung aufgeteilt. Ein Teil der Reaktionsmischung wurde in einem Rundkolben am Rotationsverdampfer unter Vakuum bei 100 °C destilliert, wobei Alkohol, Salzsäure und Wasser abgetrennt wurden. Diese Dispersion wurde noch weitere 60 min bei 100 °C unter Vakuum rotiert. Im Kolben blieben nur in Isoparaffin H dispergierte Titandioxidteilchen zurück.

Der zweite Teil der Reaktionsmischung wurde in einem Rundkolben 2 h bei 160 und 180 °C im Siliconölbad unter Rückfluss erhitzt und anschließend wie oben beschrieben unter Vakuum destilliert. In der Tabelle 3.1 sind die unter Standarddruck durchgeführten Synthesen zusammengefasst.

<sup>\*\*\*</sup> Zur Durchführung der Synthese unter Standarddruck wurde ausschließlich 2-Propanol als Lösungsvermittler eingesetzt.

Probe	Reaktionsbedingungen
DAZ-1	Standarddruck 1 bar und Standardtemperatur 25 °C
DAZ-2	Standarddruck 1 bar und 160 °C unter Rückfluss
DAZ-3	Standarddruck 1 bar und 180 °C unter Rückfluss

Tab 3.1 Unter Standarddruck durchgeführten Synthesen

## 3.1.2 Synthese von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H unter erhöhtem Druck

### 3.1.2.1 Materialien

Kommerziell erhältliche Titantetraisopropylatlösung (> 98%, Merck) wurde zuerst unter Vakuum destilliert. Das frisch destillierte TTIP wurde unter Stickstoffatmosphäre in einem mit einem Septum verschlossenen Gefäß bis zu 6 Wochen gelagert.

Die verwendeten Alkohole (Ethanol, 2-Propanol, 2-Butanol, *tert.*-Butanol und 2-Pentanol, alle von MERCK), Isoparaffin H und konz. Salzsäure wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt.

### 3.1.2.2 Versuchsdurchführung

Die Synthese von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H unter erhöhtem Druck verlief in drei Schritten:

#### Schritt 1

In einem 3 L Rundkolben wurden 950 ml Isoparaffin H mit 50 ml TTIP ( $c = 0,084 \text{ mol/l}^*$ ) vorgelegt und 10 min gerührt. In einem separaten Vorratsgefäß wurde eine Mischung aus 500 ml jeweils einem der Alkohole (Tabelle 2.1, Seite 8), 25 ml Wasser ( $c = 0,82 \text{ mol/l}^*$ ), und 475 ml Isopar vorbereitet. Die Mischung aus dem Vorratsgefäß wurde dann bei 25 °C zügig durch einen Trichter in den Rundkolben gegeben. Innerhalb weniger Sekunden bildeten sich weiße Titandioxidteilchen. Das Gesamtvolumen im Reaktionsgefäß betrug 2000 ml. Die Mischung wurde noch weitere 15 min gerührt. In der Abbildung 3.2 ist der praktische Reaktionsablauf im Schritt 1 der Synthese schematisch dargestellt.

---

\* Die Konzentration bezieht sich auf das Gesamtvolumen, 2000 ml.

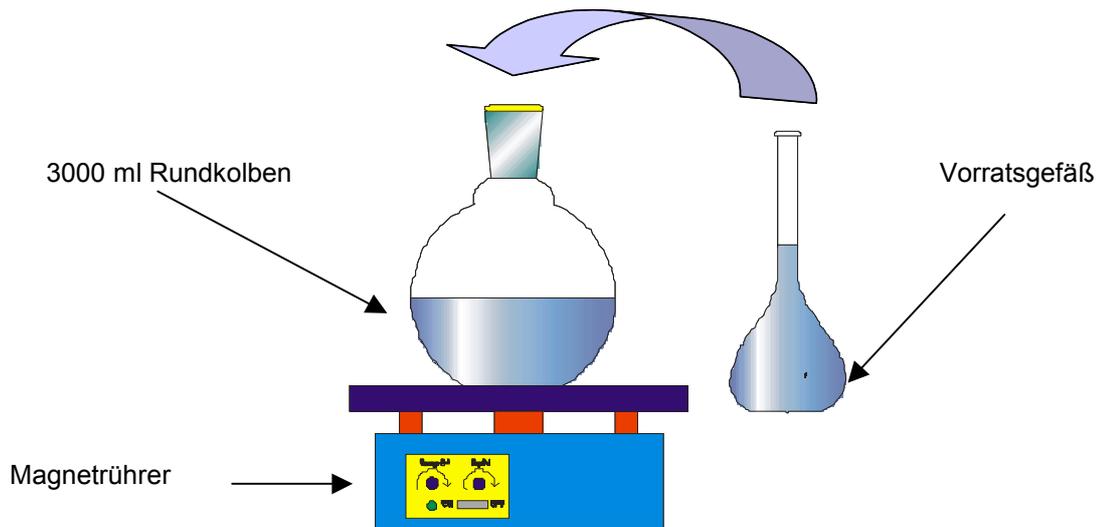


Abb. 3.2 Apparaturaufbau zur Herstellung von amorphen Titandioxidteilchen im Schritt 1 der Synthese

## **Schritt 2**

80 ml der im Schritt 1 hergestellten Stammdispersion wurden in einen Teflonbecher überführt. Der Teflonbecher wurde mit einem Rührfisch bestückt, der durch einen Magnetrührer in Bewegung gesetzt wurde. Während des Rührens wurden 0,42 ml konz. HCl (37 %, p. a.: Merck,  $c = 0,055 \text{ mol/l}^*$ ) als Katalysator zugegeben. Der Teflonbecher wurde mit einem Teflondeckel geschlossen und in einen aus Edelstahl gebauten Autoklav eingebracht (Abbildung. 3.3). Der Autoklav wurde anschließend mit einem ebenfalls aus Edelstahl gefertigten Schraubdeckel verschraubt.

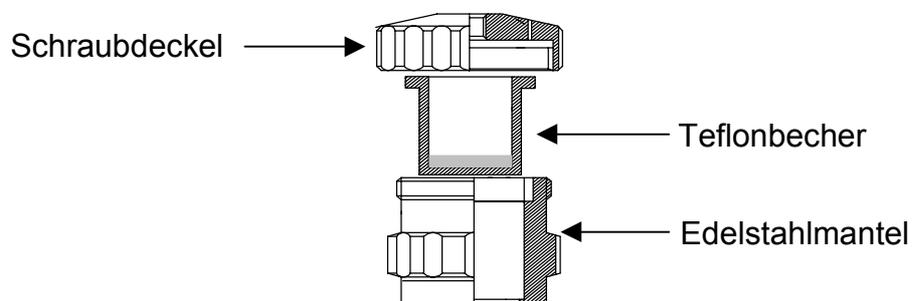


Abb. 3.3 Aufbau des Autoklavs. Das Gesamtvolumen des Teflonbechers betrug 106 ml. Das Arbeitsvolumen betrug immer 80 ml der Reaktionsmischung

\* Die Konzentrationsangabe bezieht sich auf das Volumen im Autoklav von 80 ml

Der Autoklav wurde anschließend auf einen Magnetrührer gebracht und mit einer Heizschlange umwickelt (Abbildung 3.4). Aus einer Stammdispersion wurden mehrere Ansätze im Autoklav gefahren, und zwar im Temperaturbereich von 100 bis 200 °C bei verschiedenen Reaktionszeiten von 48 h (2 Tage) bis 168 h (7 Tage).



Abb. 3.4 Versuchsanordnung im Schritt 2 der Synthese

### **Schritt 3**

Nach Beendigung der Reaktion im Autoklav wurde die Reaktionsmischung in einem Rundkolben am Rotationsverdampfer unter Vakuum bei 100 °C destilliert, wobei Alkohole, Salzsäure und Wasser abgetrennt wurden. Nach Beendigung der Destillation wurde die Dispersion noch weitere 60 min unter Vakuum bei 100 °C am Rotationsverdampfer belassen. Im Kolben blieben nur in Isoparaffin H dispergierte Titandioxidteilchen.

In den Tabellen 3.2 und 3.3 ist die Synthese unter erhöhtem Druck zusammengefasst.

<b>Schritt 1</b>		
Probe	Reaktionsbedingungen	Lösungsvermittler
S1	Standarddruck 1 bar und Standardtemperatur 25 °C	Ethanol
S2	Standarddruck 1 bar und Standardtemperatur 25 °C	2-Propanol
S3	Standarddruck 1 bar und Standardtemperatur 25 °C	2-Butanol
S4	Standarddruck 1 bar und Standardtemperatur 25 °C	<i>tert.</i> -Butanol
S5	Standarddruck 1 bar und Standardtemperatur 25 °C	2-Pentanol

Tab 3.2 Hydrolyse von TTIP mit unterschiedlichen Lösungsvermittlern

<b>Schritt 2 im Autoklav unter erhöhtem Druck</b>			
Probe	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Lösungsvermittler
DAZ-4	100	48	2-Propanol
DAZ-5	120	48	2-Propanol
DAZ-6	140	48	2-Propanol
DAZ-7	150	48	2-Propanol
DAZ-8	160	48	2-Propanol
DAZ-9	170	48	2-Propanol
DAZ-10	200	48	2-Propanol
DAZ-11	100	96	2-Propanol
DAZ-12	120	96	2-Propanol
DAZ-13	140	96	2-Propanol
DAZ-14	150	96	2-Propanol
DAZ-15	160	96	2-Propanol
DAZ-16	170	96	2-Propanol
DAZ-17	100	168	2-Propanol
DAZ-18	120	168	2-Propanol
DAZ-19	140	168	2-Propanol
DAZ-20	160	168	2-Propanol
DAZ-21	120	48	<i>tert.</i> -Butanol
DAZ-22	150	48	<i>tert.</i> -Butanol
DAZ-23	170	48	<i>tert.</i> -Butanol
DAZ-24	200	48	<i>tert.</i> -Butanol
DAZ-25	120	96	<i>tert.</i> -Butanol
DAZ-26	150	96	<i>tert.</i> -Butanol
DAZ-27	170	96	<i>tert.</i> -Butanol
DAZ-28	120	48	2-Butanol
DAZ-29	150	48	2-Butanol
DAZ-30	170	48	2-Butanol
DAZ-31	200	48	2-Butanol
DAZ-32	120	96	2-Butanol
DAZ-33	150	96	2-Butanol
DAZ-34	170	96	2-Butanol
DAZ-35	200	48	2-Pentanol
DAZ-36	200	48	Ethanol

Tab 3.3 Im Autoklav unter erhöhtem Druck durchgeführte Synthesen

## 3.2 Bestimmung der Umwandlungskinetik von amorphem Titandioxid zu kristallinem

### 3.2.1 Materialien

Kommerziell erhältliche Titantetraisopropylatlösung ( $> 98\%$ , Merck) wurde zuerst unter Vakuum destilliert. Das frisch destillierte TTIP wurde unter Stickstoffatmosphäre in einem mit einem Septum verschlossenen Gefäß bis zu 6 Wochen gelagert.

Lösungsvermittler (2-Propanol, MERCK), Isoparaffin H und konz. Salzsäure wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt.

### 3.2.2 Versuchsdurchführung

In einem 500 ml Rundkolben wurden 95 ml Isopar mit 5 ml Titantetraisopropylat ( $c=0,084\text{mol/l}^*$ ) vorgelegt und 10 min gerührt. In einem separaten Vorratsgefäß wurde eine Mischung aus 50 ml 2-Propanol, 2,5 ml Wasser ( $c= 0,82\text{ mol/l}^*$ ), und 47,5 ml Isopar vorbereitet. Diese Mischung wurde dann bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  zügig durch einen Trichter in den Rundkolben gegeben. Im Reaktionskolben waren 200 ml Gesamtvolumen. Innerhalb weniger Sekunden bildeten sich weiße Titandioxidteilchen. Die Mischung wurde noch weitere 15 min gerührt. Anschließend wurde zu dieser Dispersion unter Rühren 1,06 ml konz. HCl ( $c= 0,055\text{ mol/l}^*$ ) als Katalysator zugegeben und noch weitere 15 min gerührt. Aus so vorbereiteter Dispersion wurden anschließend jeweils 4 ml entnommen und in eine Reihe von Quarzampullen (Abbildung 3.5) überführt.

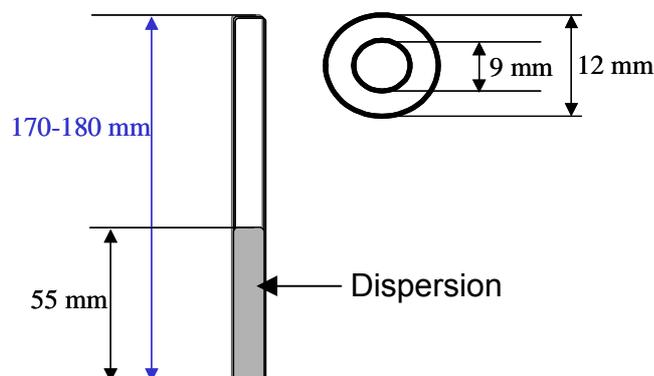


Abb. 3.5 Schematische Darstellung einer Quarzglasampulle zur Bestimmung der Umwandlungskinetik

\* Die Konzentrationsangabe bezieht sich auf das Gesamtvolumen im Reaktionsgefäß, 200 ml

In die Quarzampullen wurden zum Rühren Magnetrührpillen eingesetzt. Die Quarzampullen wurden zugeschmolzen und anschließend in einem Siliconölbad geheizt. In der ersten Versuchsreihe wurden die Quarzampullen bei drei unterschiedlichen Temperaturen (100, 120 und 150°C) und unterschiedlichen Reaktionszeiten bis zu einer Stunde im Siliconölbad geheizt. Die Salzsäurekonzentration wurde dabei konstant gehalten.

In der zweiten Versuchsreihe wurden die Salzsäurekonzentration (von 0,02 bis 0,055 mol/l) und Reaktionszeit (bis zu einer Stunde) bei konstanter Temperatur (120 °C) variiert. Die Reaktionen, die zur Bestimmung der Umwandlungskinetik von amorphem Titandioxid zu kristallinem durchgeführt wurden, sind in der Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Probe	Salzsäurekonzentration [mol/l]	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [min]
A1	0,055	100	20
A2	0,055	100	40
A3	0,055	100	60
A4	0,055	120	10
A5	0,055	120	20
A6	0,055	120	40
A7	0,055	120	60
A8	0,055	150	10
A9	0,055	150	20
A10	0,055	150	40
A11	0,055	150	60
A12	0,02	120	20
A13	0,04	120	20
A14	0,02	120	40
A15	0,04	120	40
A16	0,02	120	60
A17	0,02	120	60

*Tab 3.4 Die Reaktionen, die zur Bestimmung der Umwandlungskinetik von amorphem Titandioxid zu kristallinem durchgeführt wurden*

### **3.3 Charakterisierung von Präparaten**

Für die weitere Charakterisierung der in Isoparaffin H synthetisierten Titandioxidpräparaten mussten die Dispersionen aufgearbeitet und für einzelne Messungen entsprechend vorbereitet werden. Im folgendem wird die Aufarbeitung von Dispersionen sowie die Vorbereitung von Titandioxidpräparaten für die Charakterisierungsmethoden vorgestellt.

#### **3.3.1 Isolieren der Feststoffe**

Nach der Destillation wurde ein Teil der Dispersion entnommen und 50 min bei 2500 Umdrehungen/min zentrifugiert (Cryofuge 8500i). Die überstehende Lösung wurde verworfen. Das weiße Pulver wurde mit Ethanol gewaschen und wieder zentrifugiert. Diese Vorgehensweise wurde noch zwei mal wiederholt. Das Pulver wurde anschließend bei 60 °C über Nacht getrocknet. So erhaltenes Pulver wurde anschließend zur Röntgen- und Stickstoffadsorptionsuntersuchung sowie zur Elektronenmikroskopie herangezogen.

#### **3.3.2 Vorbereiten der Dispersionen**

##### **3.3.2.1 Zur Teilchengrößenmessung**

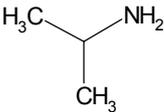
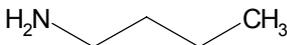
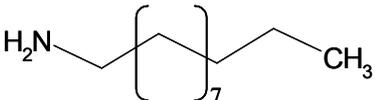
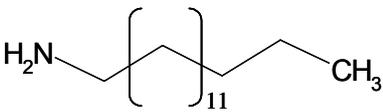
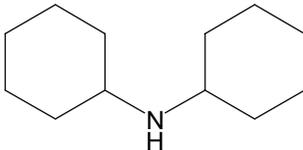
Das isolierte Titandioxidpulver wurde in Wasser redispergiert (0,001 g/l Feststoffkonzentration) und über längere Zeit, manchmal bis zu 2 Stunden, im Ultraschallbad (Bandelin, SONOREX RK 100) behandelt, um gebildete Aggregate wieder zu redispergieren. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Proben nach der Behandlung schnell vermessen wurden, um eine mögliche Rückbildung von Aggregaten zu vermeiden.

##### **3.3.2.2 Zur Zetapotentialmessung**

Es wurde die elektrophoretische Beweglichkeit bzw. das Zetapotential von in Isoparaffin H dispergierten Titandioxidteilchen in Gegenwart von Alkylaminen (Tabelle 3.3) ermittelt. Bevor die Zetapotentiale von eigenen Titandioxidpräparaten gemessen wurden, wurden die Zetapotentiale zweier Referenzproben vermessen, Bayertitan R und P25. Bei der Probe Bayertitan R von Bayer handelt es sich um Titandioxidteilchen

(Teilchendurchmesser 360-400 nm, 98 % Rutil und 2 % Anatas)\* hergestellt nach dem Sulfatverfahren. Bei P25 von Degussa handelt es sich um Titandioxidteilchen (Teilchendurchmesser von 25-30 nm, 80 % Anatas und 20 % Rutil)\*\*hergestellt durch Flammenpyrolyse.

Die Referenzproben wurden 24 h bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Isoparaffin H wurde 24h über Aluminiumoxid getrocknet. Anschließend wurden die Referenzproben in getrocknetem Isoparaffin H im Ultraschallbad 30 min redispergiert (Feststoffkonzentration 0,001g/l). So erhaltene Dispersionen wurden mit verschiedenen Alkylaminen (Tabelle 3.5) und unterschiedlichen Alkylaminkonzentrationen (0,1; 0,01; 0,001 und 0,0005 mol/l) versetzt und noch weitere 30 min im Ultraschallbad behandelt. An so erhaltenen Dispersionen wurden die Zetapotentialmessungen von Titandioxidteilchen durchgeführt.

Name	Formel
Isopropylamin	
<i>n</i> -Butylamin	
<i>n</i> -Pentylamin	
<i>n</i> -Undecylamin	
<i>n</i> -Pentadecylamin	
<i>N,N</i> -Dicyclohexylamin	

Tab 3.5 Für die Zetapotentialmessungen eingesetzte Alkylamine

\* Die Ergebnisse der Teilchengröße und der Kristallinität wurden bestimmt.

\*\*Die Daten berufen sich auf die Angabe des Herstellers

Eigene Präparate wurden wie folgt für die Messungen vorbereitet: Nach der Destillation (siehe Schritt 3 der Synthese unter Druck) wurde die Dispersion mit Isoparaffin H weiter verdünnt und auf 0,001 % (Feststoffkonzentration) eingestellt\*. Diese Dispersion wurde in drei Proben aufgeteilt und wie folgt für die Zetapotentialmessungen vorbereitet:

- Probe 1 wurde 30 min gerührt und anschließend gemessen.
- Probe 2 wurde mit entsprechender Menge an Alkylamin versetzt, 30 min gerührt und gemessen.
- Probe 3 wurde ebenfalls mit entsprechender Menge an Alkylamin versetzt, 30 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend gemessen.

#### 3.3.2.3 Zur Adsorption von Alkylamin an der Titandioxidoberfläche

Zur Untersuchung des Adsorptionsvermögens von Alkylamin an der Titandioxidoberfläche wurden die Proben folgendermaßen vorbereitet: zuerst wurden vier Referenzproben mit einem Alkylamin bei unterschiedlichen Konzentrationen (im Bereich von 0,1 bis 0,0005 mol/l) in getrocknetem Isopar (ohne Titandioxid) vorbereitet und deren Brechungsindizes bestimmt. Die Brechungsindizes wurden an einem ABBE REFRACTOMETER, Model 60/ED bestimmt. Das Gerät misst nicht direkt den Brechungsindex, sondern gibt auf einer Skala von 0-60 einen Wert an. Aus einer Tabelle kann jedem abgelesenen Wert ein Brechungsindex zugeordnet werden. Diese Brechungsindizes wurden als Referenzwerte verwendet.

Die Proben, die für Zetapotentialmessungen mit dem gleichen Alkylamin präpariert wurden, wurden 30 min bei 10000 Umdrehungen/min an einer BECKMAN Allegra™ 64R Zentrifuge zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde sorgfältig von dem Bodensatz getrennt und zur Bestimmung der Brechungsindizes verwendet. Aus diesen Werten und den Referenzwerten wurde anschließend die Differenz bestimmt. Daraus wurde die Stoffmenge von Alkylamin in mol/l, die adsorbiert wurde, ermittelt.

---

\* Die Feststoffkonzentration in der Dispersion ist auf Grund der 100 %-igen Reaktionsausbeute bekannt. Durch Abnahme oder Zugabe von Isoparaffin H kann die Dispersion auf gewünschte Feststoffkonzentrationen eingestellt werden.

### 3.3.2.4 Zur Sedimentations- und Dichtemessung

Sedimentationsmessungen wurden mit einer 5 %-igen (Feststoffkonzentration) Dispersionen durchgeführt. Nach der Destillation (Schritt 3 der Synthese unter Druck) wurde die Dispersion 120 min bei 2500 Umdrehungen/min zentrifugiert. Aus der überstehenden Flüssigkeit wurde nur soviel Isoparaffin H abgenommen, dass die Massenkonzentration des Feststoffes\* (in diesem Fall Titandioxid) in der Dispersion bei 5% blieb. Die 5%-ige Dispersion wurde anschließend 30 min durch Rühren wieder redispersiert und mit bzw. ohne Alkylamin in einer Glasküvette vermessen. Zum Vergleich wurde auch das Sedimentationsverhalten von Bayertitan R als Referenzprobe aufgenommen. Dazu wurde Bayertitan R in Isopar 30 min im Ultraschall redispersiert (5% Massenkonzentration an Feststoff in dem Dispersionsmittel). Die Dispersion wurde mit Alkylamin versetzt, 30 min im Ultraschallbad behandelt und ebenfalls in einer Glasküvette für die Messung vorgelegt.

Zur Dichtemessung wurde das Titandioxidpulver in Wasser redispersiert und vor der Messung 30 Minuten im Ultraschallbad (Bandelin, SONOREX RK 100) behandelt. Es wurden mindestens je drei Dispersionen pro Präparat mit unterschiedlichen Massenkonzentrationen an Titandioxid vorbereitet und gemessen.

---

\* Die Feststoffkonzentration in der Dispersion ist auf Grund der 100 %-igen Reaktionsausbeute bekannt. Durch Abnahme oder Zugabe von Isoparaffin H kann die Dispersion auf gewünschte Feststoffkonzentrationen eingestellt werden.

## 4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungsmethoden vorgestellt.

### 4.1 Röntgenaufnahmen zur Bestimmung der Kristallstruktur

#### 4.1.1 Unter Standarddruck synthetisierte Präparate

Abbildung 4.1 zeigt die Röntgenaufnahme der Probe DAZ-1, die unter Standarddruck hergestellt wurde. Wie aus der Abbildung 4.1 zu sehen ist, bildete sich bei der Synthese unter Standarddruck kristallines Titandioxid.

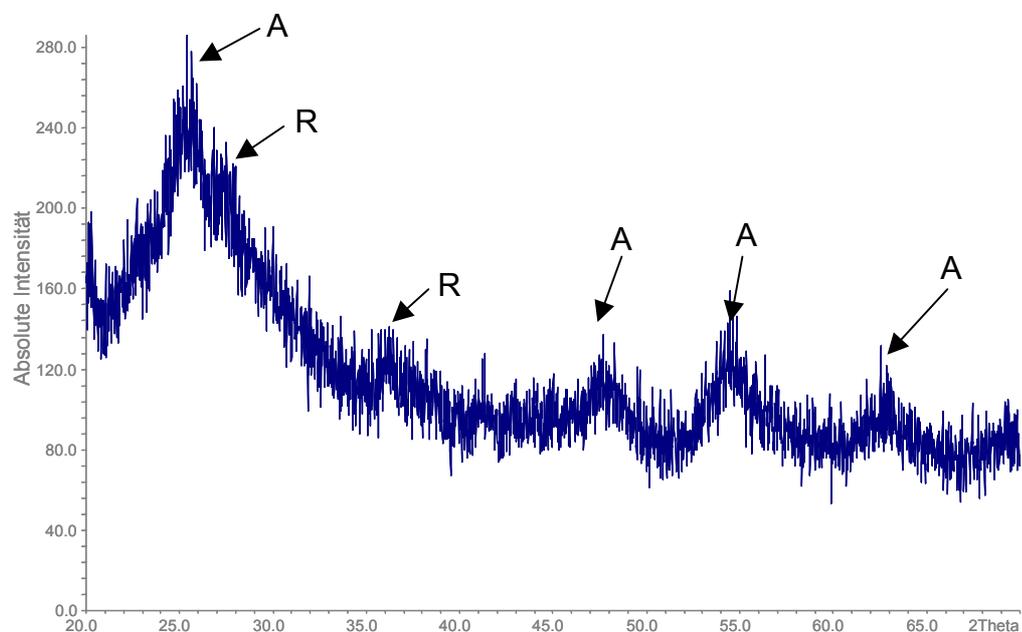


Abb. 4.1 Röntgenaufnahme von Titandioxidprobe DAZ-1, die unter Standarddruck hergestellt wurde. A- Anatas und R- Rutil Röntgensignale

Bei der kristallinen Phase dieser Probe handelt es sich hauptsächlich um Anatas mit einem sehr geringen Rutilanteil. Durch die Behandlung der Reaktionsmischung unter Rückfluss bei 160 und 180 °C und 2h nimmt der Rutilanteil in der Probe zu (Abbildung 4.2). Um einen besseren Überblick der Röntgenuntersuchungen zu bekommen, wurden die Röntgenaufnahmen in der Abbildung 4.2 übereinander gelegt. Die Intensitätsskala ist dabei relativ, so dass sie nicht mehr dargestellt wird.

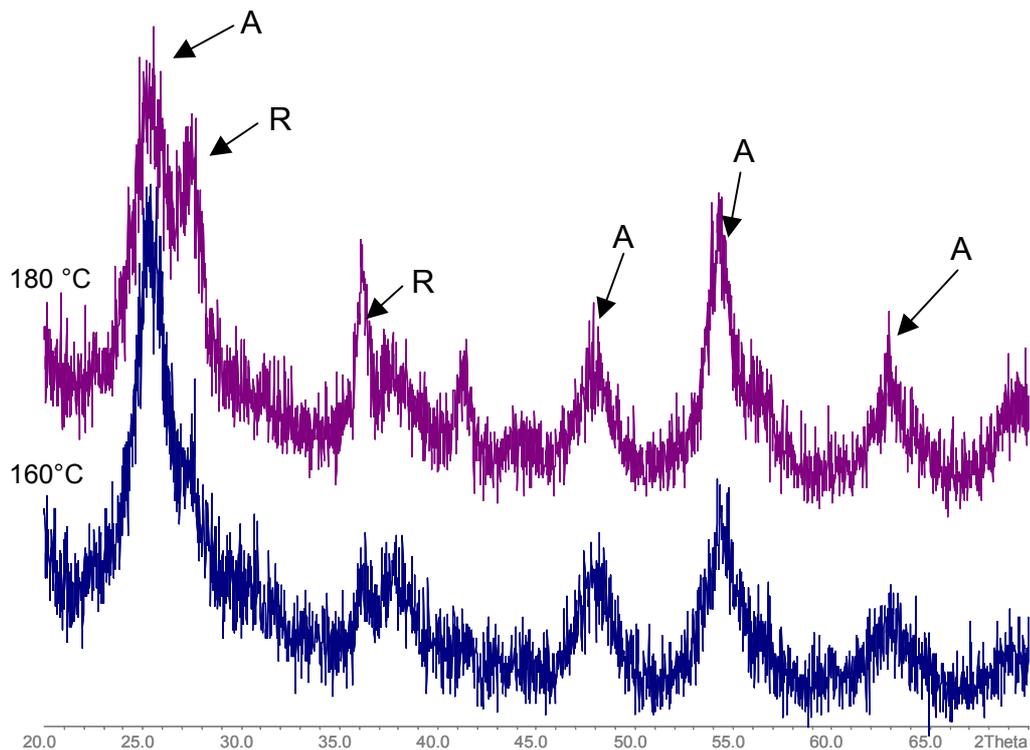


Abb. 4.2 Röntgenaufnahme der Proben nach zweistündigem Heizen auf 160 (DAZ-2) bzw. 180 °C (DAZ-3) unter Rückfluss

Aufgrund dessen, dass bei diesem Syntheseweg keine reine Rutilstruktur synthetisiert werden konnte, wurden dieser Proben nicht weiter untersucht. In der Tabelle 4.1 sind die Röntgenergebnisse von den unter Standarddruck synthetisierten Titandioxidpräparaten zusammengefasst.

Probe	Kristallstruktur
DAZ-1	Überwiegend Anatas mit geringem Rutilanteil
DAZ-2	Mischkristalle aus Anatas und Rutil
DAZ-3	Mischkristalle aus Anatas und Rutil

Tab 4.1 Kristallstruktur von Proben, die unter Standarddruck hergestellt wurden

#### 4.1.2 Unter erhöhtem Druck synthetisierte Präparate

Bei der Hydrolyse von TTIP in Isoparaffin H im Schritt 1 der Synthese unter erhöhtem Druck bildete sich amorphes Titandioxid. In der Abbildung 4.3 ist beispielhaft eine Röntgenaufnahme solch einer Probe abgebildet.

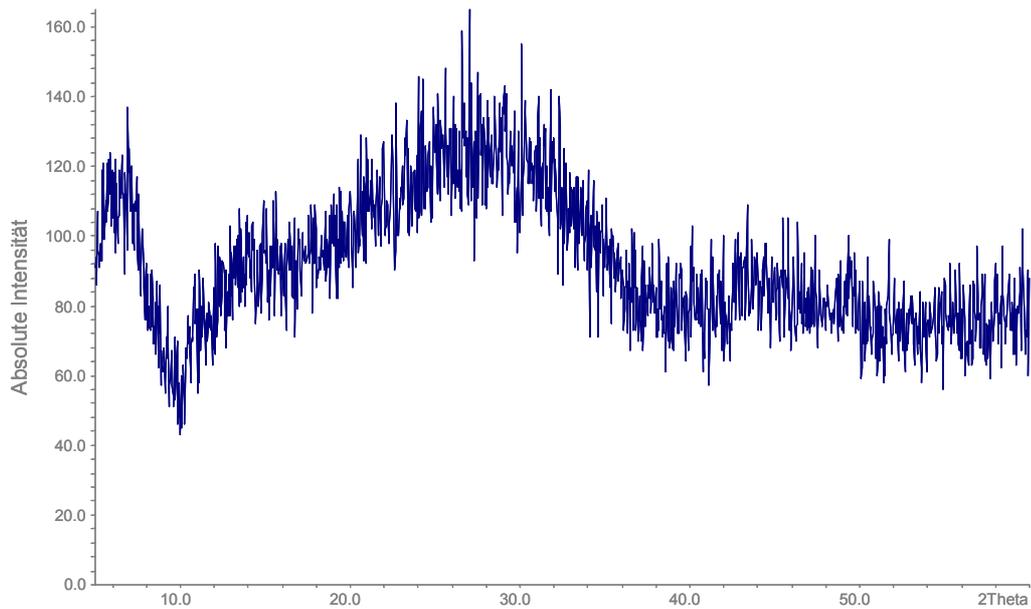


Abb. 4.3 Röntgenaufnahme der Probe S1 aus Schritt 1 der Synthese unter erhöhtem Druck

Die Röntgenaufnahme zeigt keine separaten Röntgensignale, woraus sich schließen lässt, das es sich hier um eine amorphe Phase handelt. Die Ergebnisse aus Schritt 1 der Synthese unter erhöhtem Druck sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Schritt 1		
Probe	Lösungsvermittler	Kristallstruktur
S1	Ethanol	amorph
S2	2-Propanol	amorph
S3	2-Butanol	amorph
S4	<i>tert.</i> -Butanol	amorph
S5	2-Pentanol	amorph

Tab 4.2 Ergebnisse aus dem Schritt 1 der Synthese

#### 4.1.2.1 Der Einfluss von Alkoholen als Lösungsvermittler auf die Kristallstruktur

Bei der weiteren Behandlung des Reaktionsgemisches im Autoklav findet eine Umwandlung von amorphem Titandioxid zu kristallinem statt. Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen die Röntgenaufnahmen von den Präparaten, die mit unterschiedlichen Alkoholen

(Ethanol, 2-Propanol, 2-Butanol, *tert.*-Butanol und 2-Pentanol) als Lösungsvermittler bei 200 °C und 48 h im Autoklav hergestellt wurden. Um eine bessere Übersicht zu erhalten, wurden auch diese Röntgenaufnahmen in der Abbildung 4.4 übereinander gelegt. Die Röntgenaufnahmen sind auf einer relativen Intensitätsskala aufgetragen.

Mit 2-Propanol, 2-Butanol, *tert.*-Butanol und 2-Pentanol als Lösungsvermittler bildete sich Rutil (Abbildung 4.4). Mit Ethanol als Lösungsvermittler bildete sich nur Anatas (Abbildung 4.5). Diese Ergebnisse sind in der Tabelle 4.3 zusammengefasst.

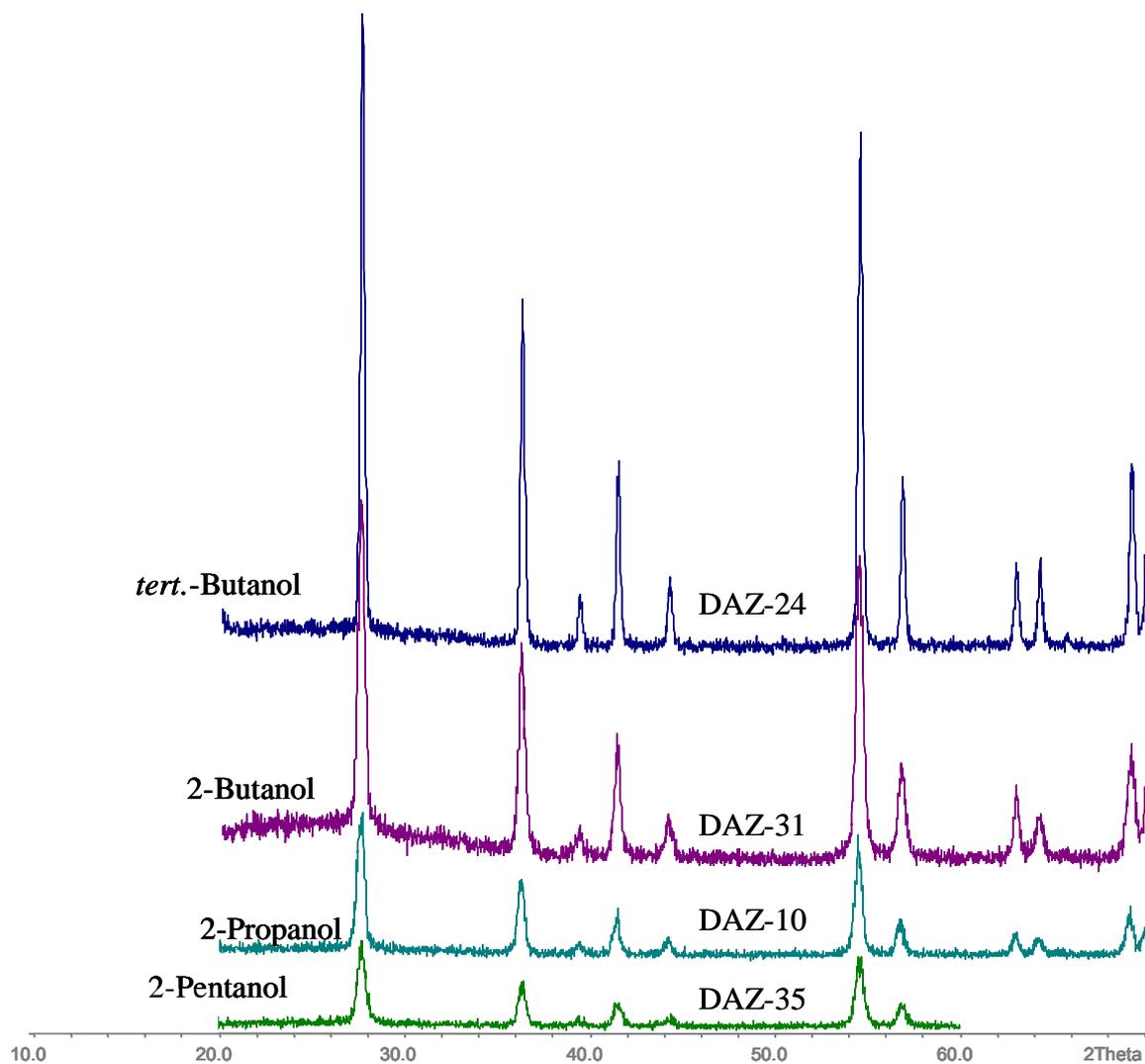


Abb. 4.4 Röntgenaufnahmen von Titandioxidpräparaten, die bei 200 °C und 48 h mit verschiedenen Alkoholen als Lösungsvermittler im Autoklav erhitzt wurden.

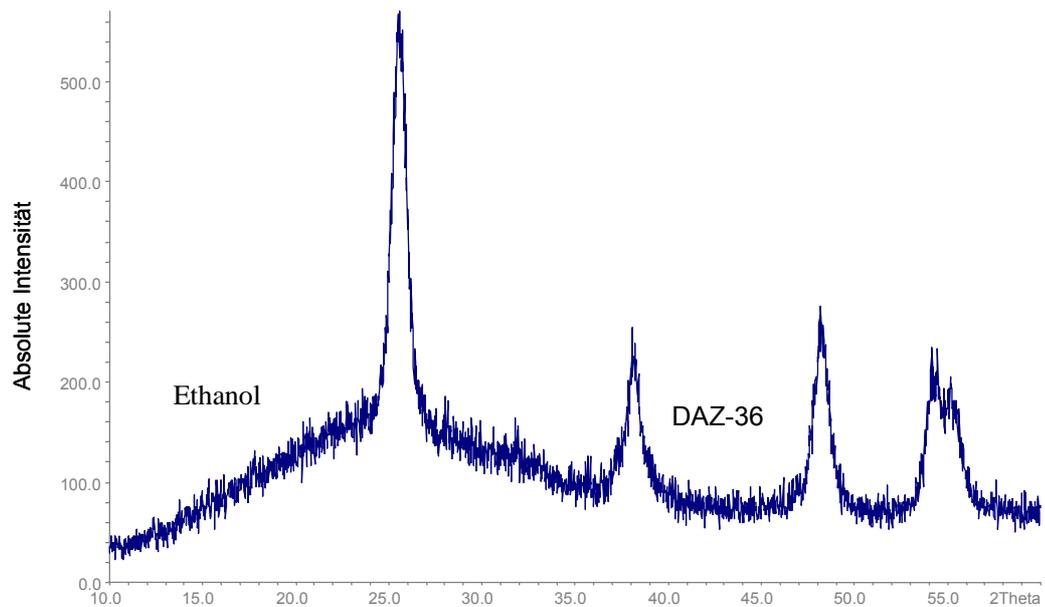


Abb. 4.5 Röntgenaufnahme von Titandioxidprobe DAZ-36, die mit Ethanol als Lösungsvermittler, hergestellt wurde.

Schritt 2				
Probe	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Lösungsvermittler	Kristallstruktur
DAZ-10	200	48	2-Propanol	Rutil
DAZ-24	200	48	<i>tert.</i> -Butanol	Rutil
DAZ-31	200	48	2-Butanol	Rutil
DAZ-35	200	48	2-Pentanol	Rutil
DAZ-36	200	48	Ethanol	Anatas

Tab 4.3 Einfluss verschiedener Lösungsvermittler auf die Kristallstruktur

#### 4.1.2.2 Der Einfluss von Temperatur und Reaktionszeit auf die Kristallstruktur

Die Stammdispersionen, die mit 2-Propanol (S2), 2-Butanol (S3) und *tert.*-Butanol (S4) als Lösungsvermittler im Schritt 1 der Synthese unter Druck hergestellt wurden, wurden im Autoklav (Schritt 2 der Synthese unter erhöhtem Druck) bei unterschiedlichen Temperaturen (100-200 °C) und Reaktionszeiten (48-168 h) behandelt.

In den Abbildungen 4.6 bis 4.12 sind die Röntgenaufnahmen von Titandioxidpräparaten gezeigt, die unter diesen Bedingungen im Autoklav mit 2-Propanol, 2-Butanol und *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden. Die Röntgenaufnahmen sind auf

einer relativen Intensitätsskala aufgetragen. Abbildung 4.6 zeigt die Röntgenaufnahmen von Titandioxidpräparaten, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 100-200 °C und 48 h hergestellt wurden. Es bildete sich kristallines Titandioxid in Rutilmodifikation.

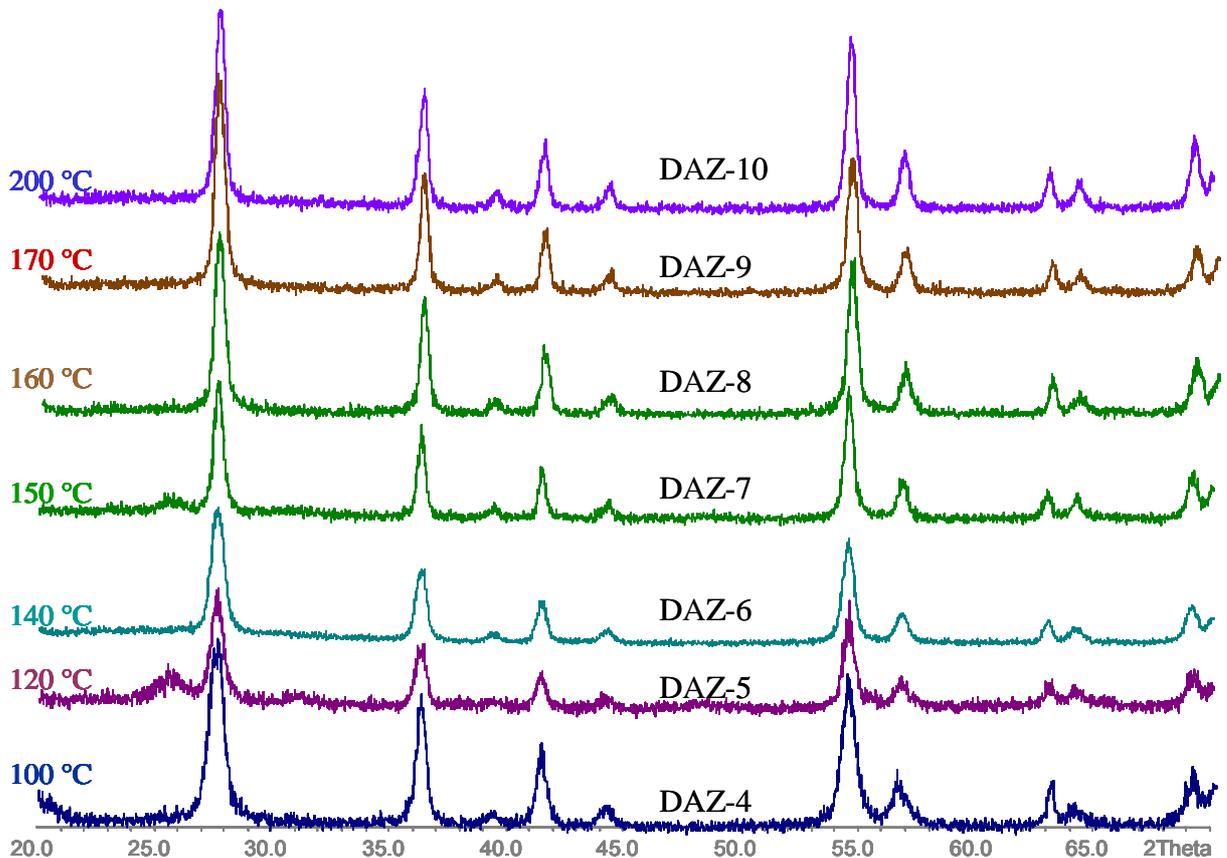


Abb. 4.6 Röntgenaufnahmen der Proben DAZ-4 bis DAZ-10, hergestellt bei verschiedenen Temperaturen und 48 h mit 2-Propanol als Lösungsvermittler

Durch Erhitzen der Stammdispersion (S2) im Autoklav bei längeren Reaktionszeiten (96 und 168 h) im Temperaturbereich von 100-200 °C bildete sich ebenfalls Titandioxid in der Rutilmodifikation. Die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen die Röntgenaufnahmen dieser Proben.

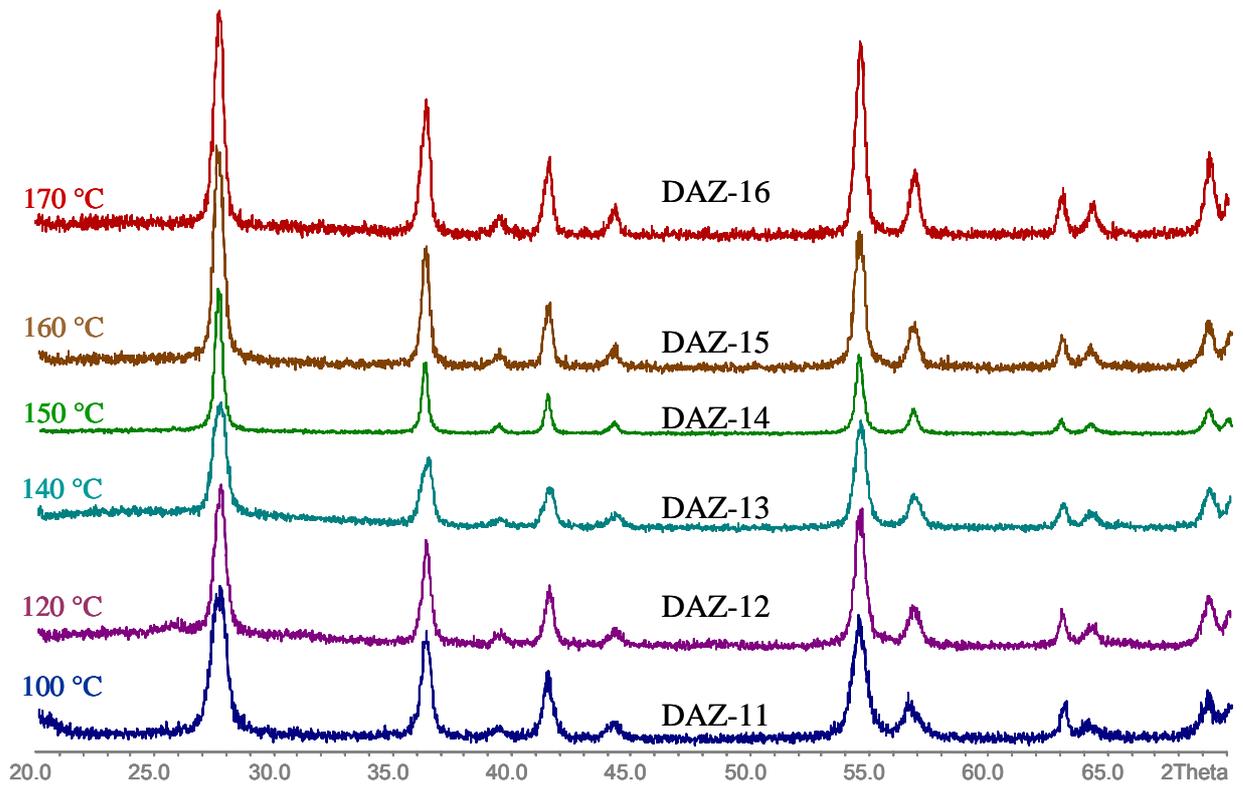


Abb. 4.7 Röntgenaufnahmen der Proben DAZ-11 bis DAZ-16, hergestellt bei verschiedenen Temperaturen und 96 h mit 2-Propanol als Lösungsvermittler

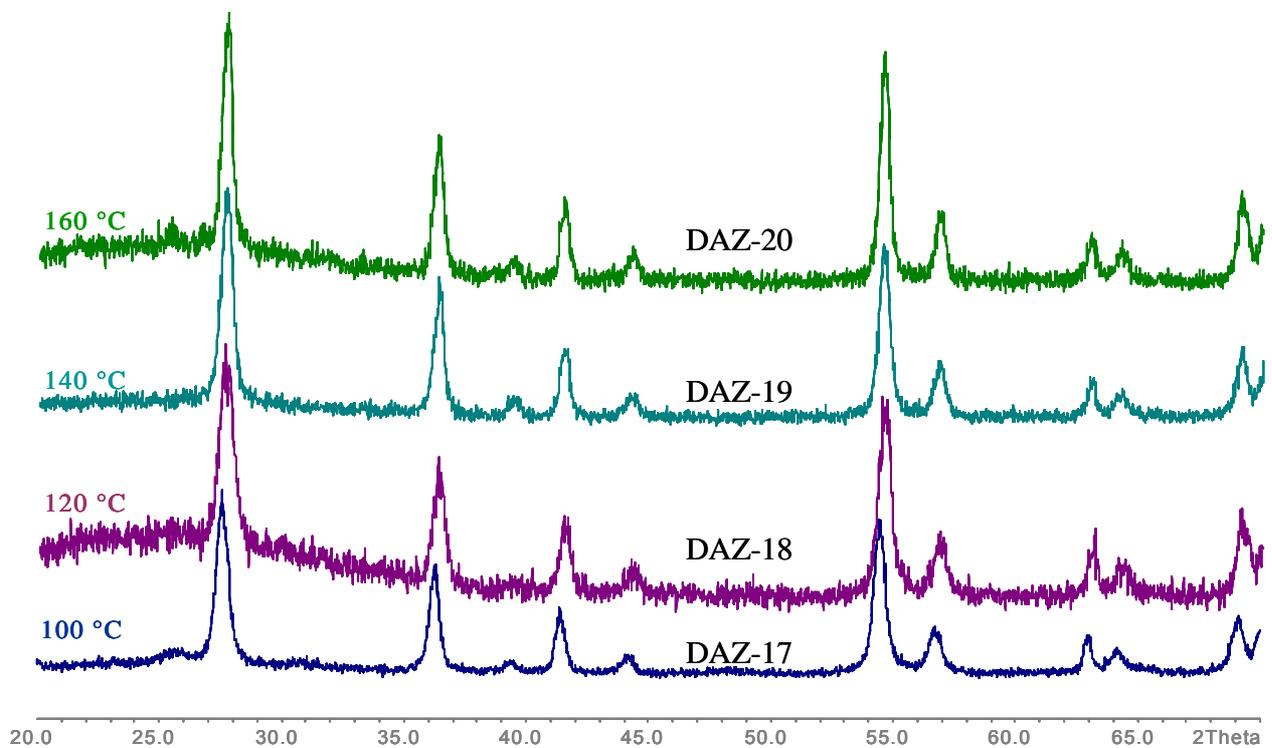


Abb. 4.8 Röntgenaufnahmen der Proben DAZ-17 bis DAZ-20, hergestellt bei verschiedenen Temperaturen und 168 h mit 2-Propanol als Lösungsvermittler

Nach der Behandlung der Stammdispersion (S3) im Autoklav mit 2-Butanol als Lösungsvermittler bei 100-200 °C und ab 48 h wandelte sich amorphes Titandioxid zu kristalliner Rutilmodifikation um. Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen die Röntgenaufnahmen dieser Präparate.

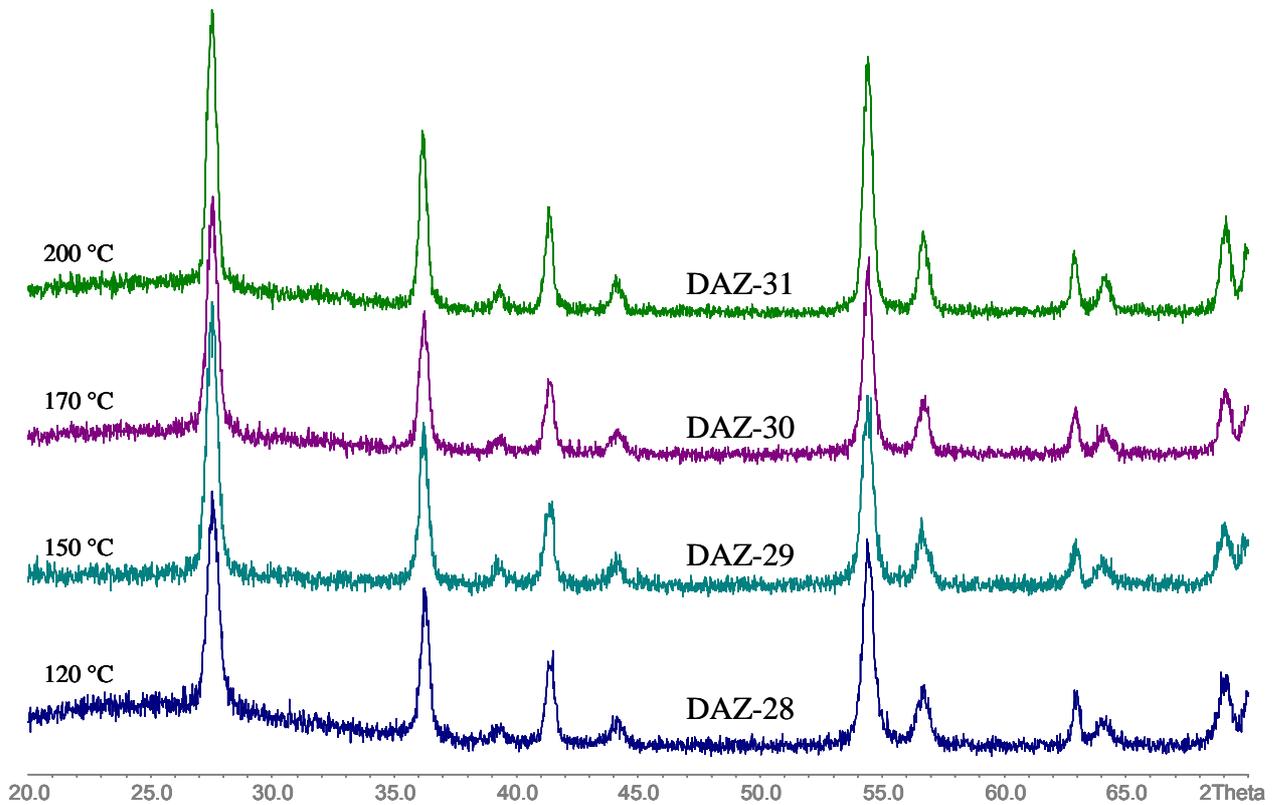


Abb. 4.9 Röntgenaufnahmen der Proben DAZ-28 bis DAZ 31, hergestellt mit 2-Butanol als Lösungsvermittler bei verschiedenen Temperaturen und 48 h

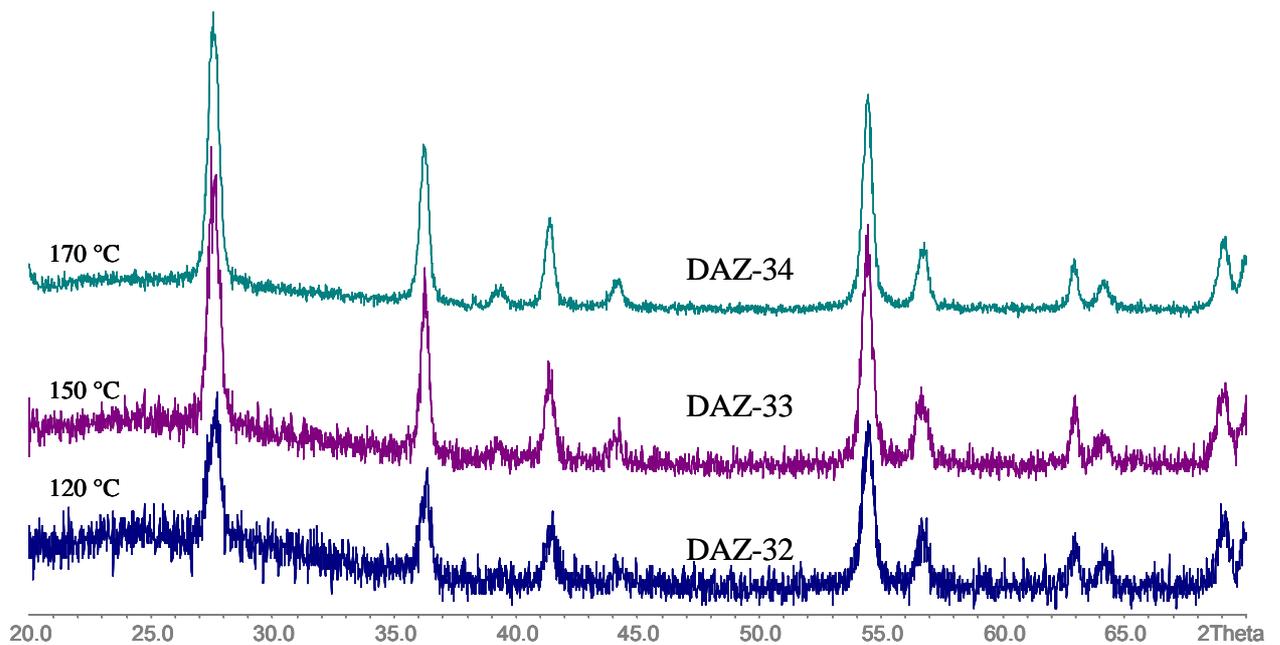


Abb. 4.10 Röntgenaufnahmen der Proben DAZ-32 bis DAZ-34, hergestellt mit 2-Butanol als Lösungsvermittler bei verschiedenen Temperaturen und 96 h

Auch mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler bildete sich bei der Behandlung der Stammdispersion (S4) im Autoklav ab 100 °C und 48 h kristallines Titandioxid in Rutilmodifikation. Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen die Röntgenaufnahmen von diesen Präparaten.

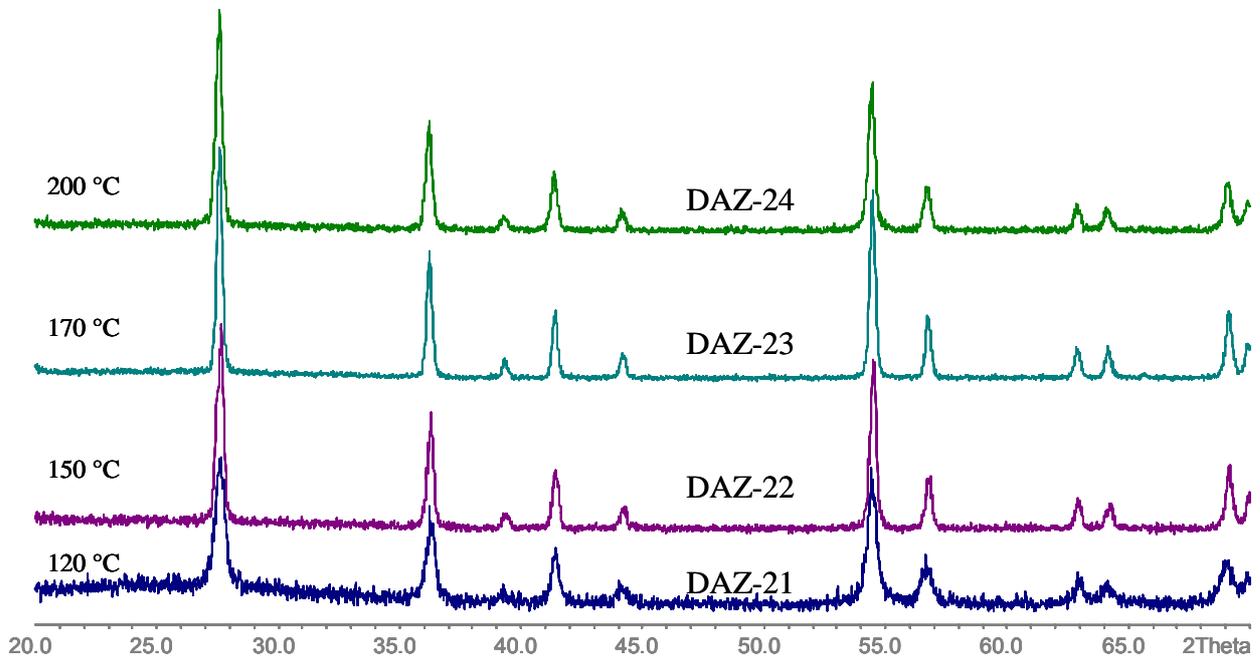


Abb. 4.11 Röntgenaufnahmen der Proben DAZ-21 bis DAZ 24, hergestellt mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler bei verschiedenen Temperaturen und 48 h

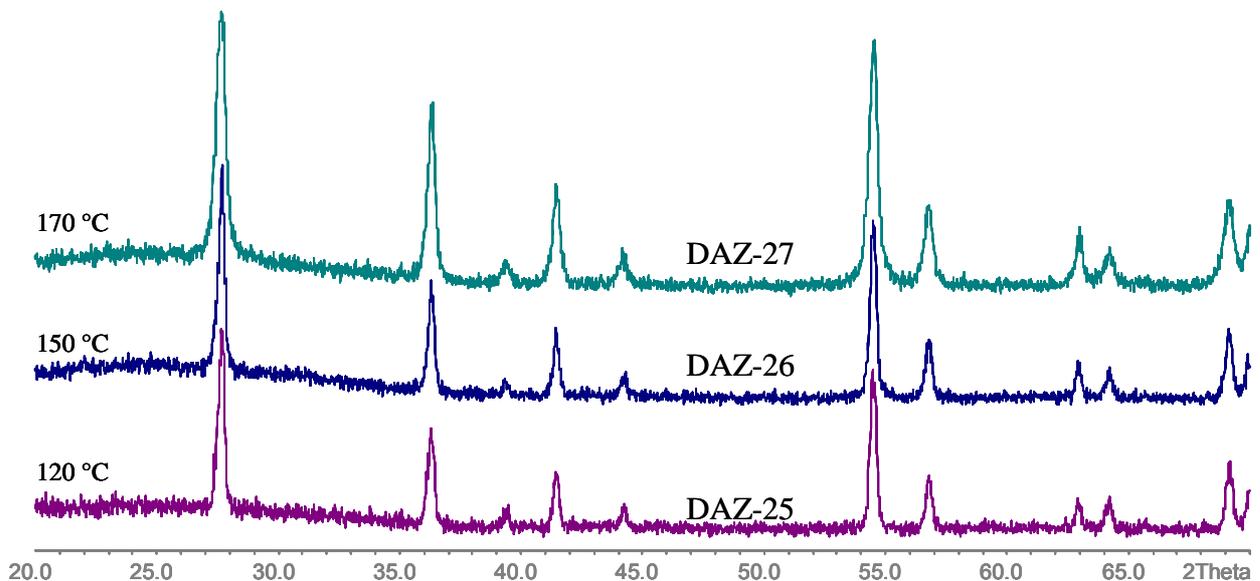


Abb. 4.12 Röntgenaufnahmen der Proben DAZ-25 bis DAZ-27, hergestellt mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler bei verschiedenen Temperaturen und 96 h

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse sind in der Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Probe	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Lösungsvermittler	Kristallstruktur
DAZ-4	100	48	2-Propanol	Rutil
DAZ-5	120	48	2-Propanol	Rutil
DAZ-6	140	48	2-Propanol	Rutil
DAZ-7	150	48	2-Propanol	Rutil
DAZ-8	160	48	2-Propanol	Rutil
DAZ-9	170	48	2-Propanol	Rutil
DAZ-10	200	48	2-Propanol	Rutil
DAZ-11	100	96	2-Propanol	Rutil
DAZ-12	120	96	2-Propanol	Rutil
DAZ-13	140	96	2-Propanol	Rutil
DAZ-14	150	96	2-Propanol	Rutil
DAZ-15	160	96	2-Propanol	Rutil
DAZ-16	170	96	2-Propanol	Rutil
DAZ-17	100	168	2-Propanol	Rutil
DAZ-18	120	168	2-Propanol	Rutil
DAZ-19	140	168	2-Propanol	Rutil
DAZ-20	160	168	2-Propanol	Rutil
DAZ-21	120	48	<i>tert.</i> -Butanol	Rutil
DAZ-22	150	48	<i>tert.</i> -Butanol	Rutil
DAZ-23	170	48	<i>tert.</i> -Butanol	Rutil
DAZ-24	200	48	<i>tert.</i> -Butanol	Rutil
DAZ-25	120	96	<i>tert.</i> -Butanol	Rutil
DAZ-26	150	96	<i>tert.</i> -Butanol	Rutil
DAZ-27	170	96	<i>tert.</i> -Butanol	Rutil
DAZ-28	120	48	2-Butanol	Rutil
DAZ-29	150	48	2-Butanol	Rutil
DAZ-30	170	48	2-Butanol	Rutil
DAZ-31	200	48	2-Butanol	Rutil
DAZ-32	120	96	2-Butanol	Rutil
DAZ-33	150	96	2-Butanol	Rutil
DAZ-34	170	96	2-Butanol	Rutil

Tab 4.4 Einfluss von Temperatur und Reaktionszeit auf die Kristallstruktur

## 4.2 Kristallgrößenbestimmung

Die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung der Kristallgrößen von Proben, die mit verschiedenen Alkoholen als Lösungsvermittler bei 100-200 °C und 48-168 Stunden im

Autoklav hergestellt wurden, sind tabellarisch in den Tabellen 4.5 bis 4.8 dargestellt. Die Daten aus den Röntgenaufnahmen zur Bestimmung von Kristallgrößen sind in Anhang 8.1 zusammengefasst. Aus der Tabelle 4.5 kann man entnehmen, dass die Kristallgrößen bei konstanter Temperatur (200 °C) und Reaktionszeit (48 h) im Autoklav durch Lösungsvermittler beeinflusst werden. Mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler zeigt kristallines Titandioxid in Rutilmodifikation die größten Kristalle. Mit 2-Propanol werden sie kleiner und nehmen über 2-Butanol bis 2-Pentanol weiter ab.

Probe	Als Lösungsvermittler eingesetzte Alkohole	Kristallgröße [Å]
DAZ-34	2-Pentanol	261,48
DAZ-31	2-Butanol	279,32
DAZ-10	2-Propanol	320,27
DAZ-24	<i>tert.</i> -Butanol	451,89

*Tab. 4.5 Kristallgröße der Präparate, hergestellt mit verschiedenen Alkoholen als Lösungsvermittler bei 200 °C und 48 h*

Mit zunehmender Temperatur bzw. Reaktionszeit bei der Behandlung der Dispersion mit 2-Propanol als Lösungsvermittler im Autoklav nehmen die Kristallgrößen zu (Tabelle 4.6).

Probe	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Kristallgröße [Å]
DAZ-4	100	48	176,48
DAZ-5	120	48	182,94
DAZ-6	140	48	200,04
DAZ-7	150	48	240,50
DAZ-8	160	48	241,42
DAZ-9	170	48	231,12
DAZ-10	200	48	320,27
DAZ-11	100	96	190,14
DAZ-12	120	96	209,52
DAZ-13	140	96	221,44
DAZ-14	150	96	258,98
DAZ-15	160	96	261,37
DAZ-16	170	96	283,52
DAZ-17	100	168	212,40
DAZ-18	120	168	225,19
DAZ-19	140	168	269,95
DAZ-20	160	168	306,92

*Tab. 4.6 Kristallgrößen der Proben, hergestellt bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten mit 2-Propanol als Lösungsvermittler*

Die Präparate, die mit 2-Butanol (Tabelle 4.7) und *tert.*-Butanol (Tabelle 4.8) als Lösungsvermittler hergestellt wurden, zeigen ebenfalls nach der Behandlung im Autoklav eine Zunahme der Kristallgrößen mit steigender Temperatur bzw. Reaktionszeit.

Probe	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Kristallgröße [Å]
DAZ-28	120	48	196,59
DAZ-29	150	48	200,72
DAZ-30	170	48	234,31
DAZ-31	200	48	279,32
DAZ-32	120	96	217,7
DAZ-33	150	96	225,71
DAZ-34	170	96	247,94

Tab 4.7 Kristallgröße von Titandioxidpräparaten, hergestellt mit 2-Butanol als Lösungsvermittler bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten

Probe	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Kristallgröße [Å]
DAZ-21	120	48	248,23
DAZ-22	150	48	372,84
DAZ-23	170	48	386,41
DAZ-24	200	48	451,89
DAZ-25	120	96	263,07
DAZ-26	150	96	390,8
DAZ-27	170	96	405,73

Tab 4.8 Kristallgröße von Titandioxidpräparaten, hergestellt mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten

### 4.3 Teilchengrößenmessungen

Ein Titandioxidteilchen wird aus vielen Kristallen gebildet und man kann es als ein Agglomerat aus unzähligen Kristallen bezeichnen. Im folgenden werden die Ergebnisse der Teilchengrößenmessungen vorgestellt.

### 4.3.1 Photonenkorrelationspektroskopie

In der Abbildung 4.13 sind beispielhaft für zwei Proben (S2 und DAZ-10) die Teilchengrößenverteilungen dargestellt, die durch PCS ermittelt wurden. Die im Schritt 1 der Synthese unter erhöhtem Druck hergestellten amorphen Titandioxidteilchen zeigen eine relativ schmale Teilchengrößenverteilung im Bereich von 355 bis 528 nm (Abbildung 4.13, Bild a).

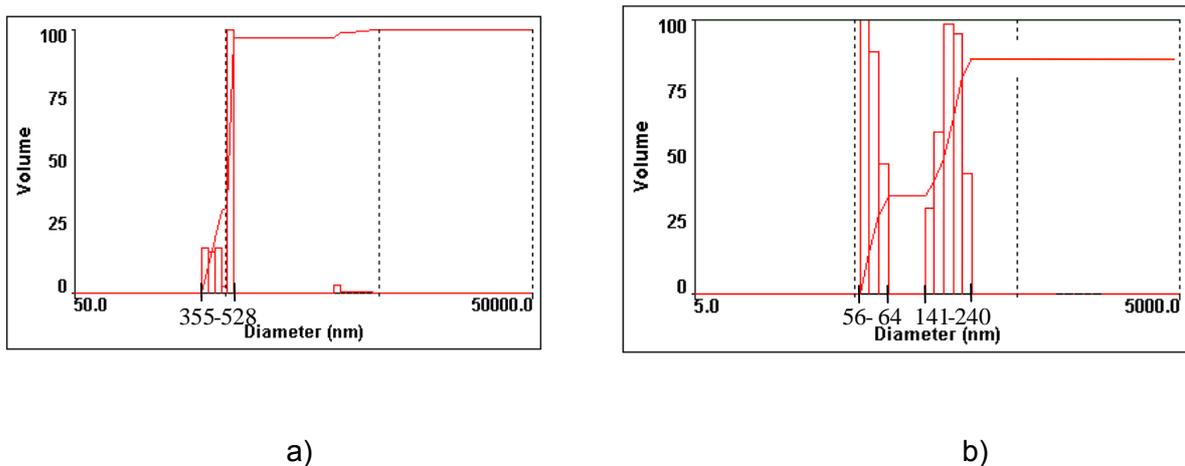


Abb. 4.13 Teilchengrößenverteilungen von der Probe S2 (Bild a) und DAZ-10 (Bild b), die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden.

Nach der Behandlung des Reaktionsgemisches im Autoklav verschiebt sich die Teilchengrößenverteilung zu kleineren Teilchengrößen (Abbildung 4.13, Bild b). Die Probe zeigt eine bimodale Teilchengrößenverteilung.

Um einen besseren Überblick zu bekommen, wurden alle Teilchengrößenmessungen aufgelöst und in 3D-Diagrammen dargestellt (Abbildungen 4.14 bis 4.20). Die Daten aus den Teilchengrößenmessungen sind auch tabellarisch in Anhang 8.3 zusammengefasst.

Amorphe Titandioxidteilchen zeigen unabhängig vom Lösungsvermittler eine relativ monodisperse Teilchengrößenverteilung (Abbildung 4.14). Allerdings nehmen die Teilchengrößen dieser Proben in der Reihe des Lösungsvermittlers von 2-Propanol über *tert.*-Butanol, und 2-Butanol bis 2-Pentanol ab (Abbildung 4.14).

Nach Behandlung der Stammdispersionen bei 200 °C und 48 h im Autoklav verschieben sich die Teilchengrößen zu kleinerer Teilchengrößenverteilung (Abbildung 4.15). Mit *tert.*-Butanol und 2-Pentanol als Lösungsvermittler zeigen die Teilchen weiterhin monodisperse Teilchengrößenverteilung, während die Teilchen, die mit 2-Propanol und 2-Butanol als

Lösungsvermittler hergestellt wurden, eine bimodale Teilchengrößenverteilung zeigen (Abbildung 4.15).

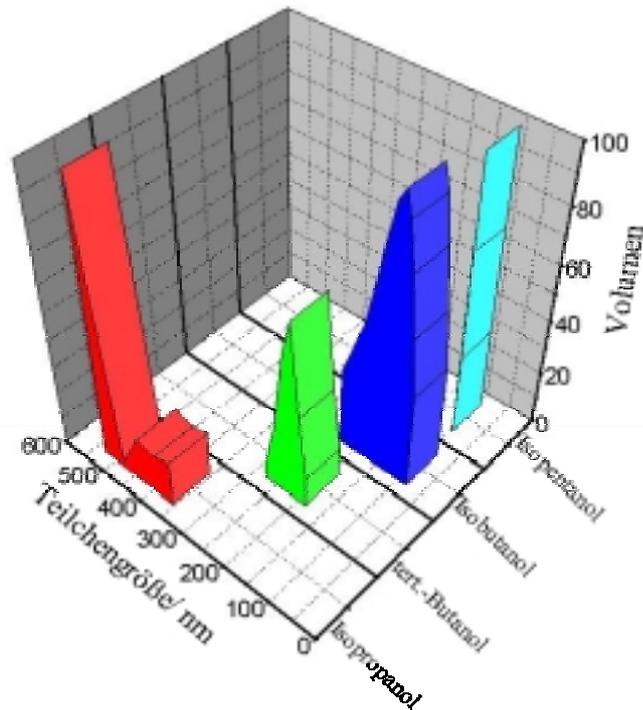


Abb. 4.14 Teilchengröße von amorphen Titandioxidpräparaten, hergestellt mit verschiedenen Alkoholen als Lösungsvermittler (Schritt 1 der Synthese)

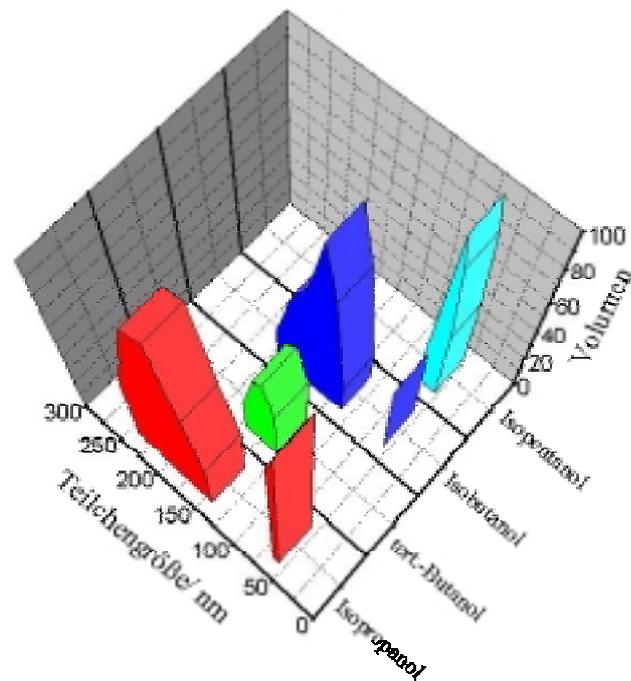


Abb. 4.15 Teilchengröße von kristallinen Titandioxidteilchen in Rutilmodifikation nach der Behandlung im Autoklav bei 200 °C und 48 h (Schritt 2 der Synthese)

Die Teilchengrößenverteilung von den mit 2-Propanol als Lösungsvermittler synthetisierten Titandioxidteilchen verschiebt sich mit zunehmender Temperatur ab 100 °C bei 48 h zu kleineren Teilchengrößen und ist bimodal (Abbildung 4.16).

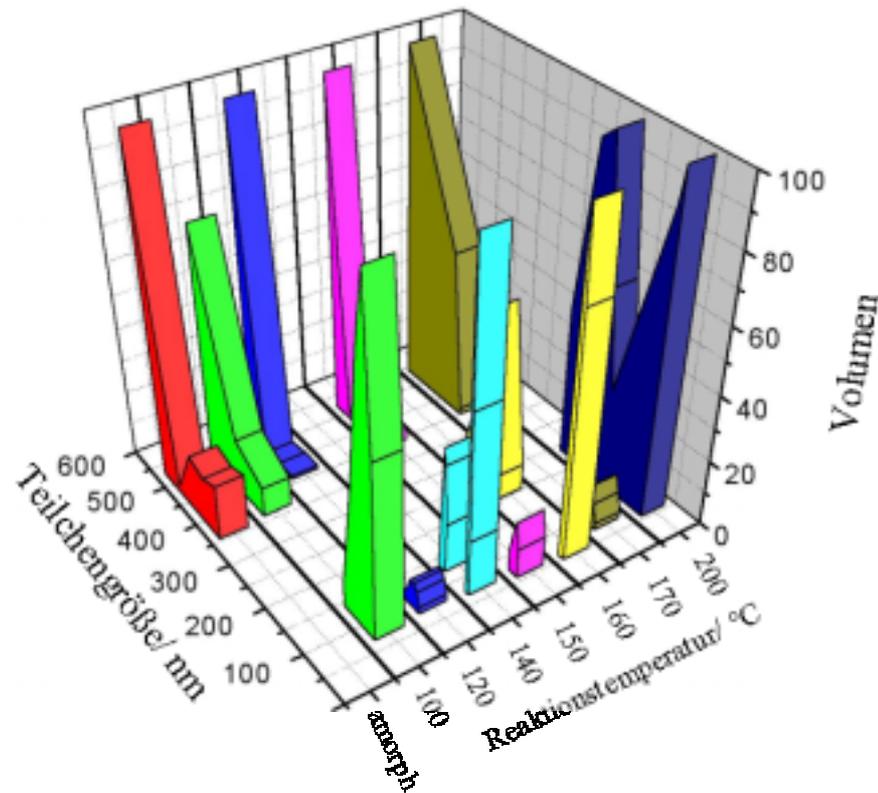


Abb. 4.16 Teilchengrößen als Funktion der Temperatur bei konstanter Reaktionszeit, 48 h für die Proben, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden

Bei längeren Reaktionszeiten (96 und 168 h) verschieben sich die Teilchengrößenverteilungen mit zunehmender Temperatur zu immer kleineren Teilchengrößen (Abbildungen 4.17 und 4.18). Die Teilchen zeigen weiterhin bimodale Teilchengrößenverteilungen.

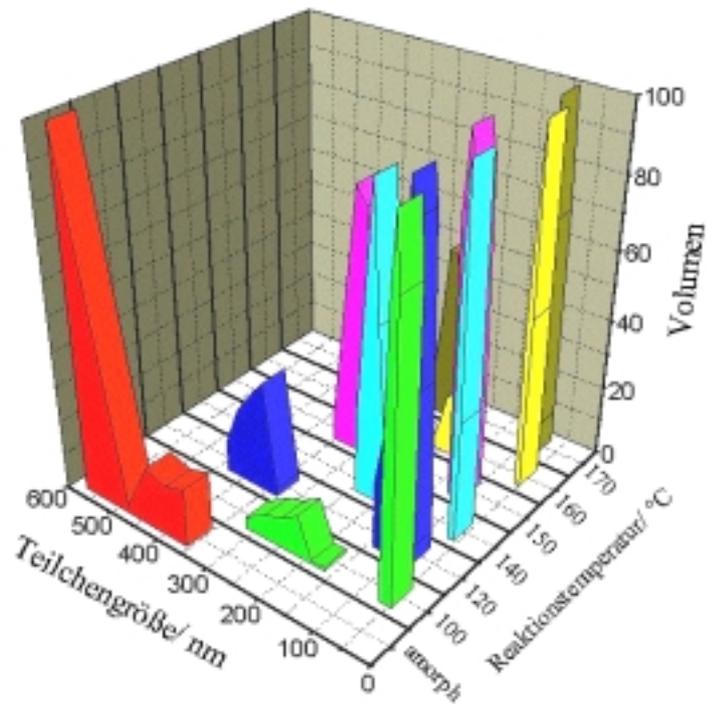


Abb. 4.17 Teilchengrößen als Funktion der Temperatur bei konstanter Reaktionszeit, 96 h für die Proben, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden

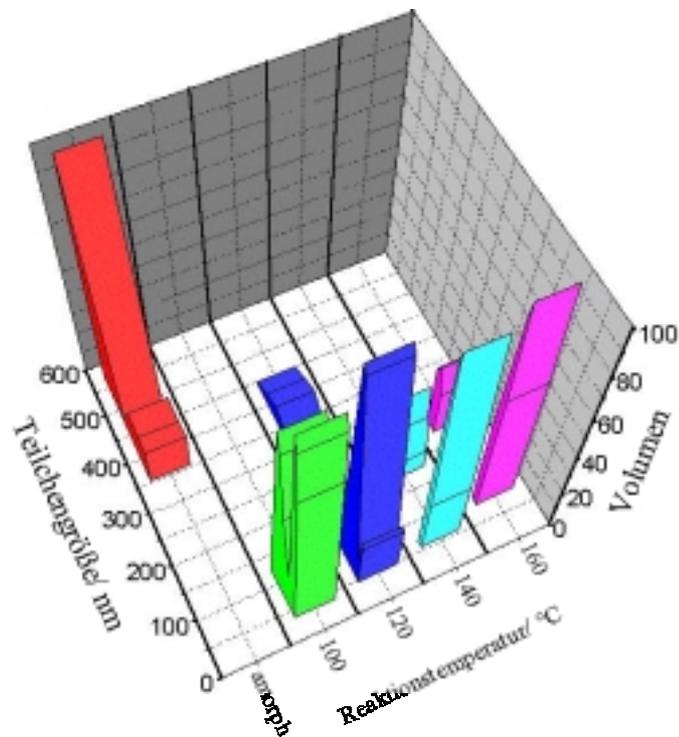


Abb. 4.18 Teilchengrößen als Funktion der Temperatur bei konstanter Reaktionszeit, 168h für die Proben, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden

Die Teilchengrößen von den mit 2-Butanol (Abbildung 4.19) und *tert.*-Butanol (Abbildung 4.20) als Lösungsvermittler synthetisierten Titandioxidteilchen zeigen mit zunehmender Temperatur bzw. Reaktionszeit ebenfalls eine Verschiebung der Teilchengrößenverteilungen zu kleineren Teilchengrößen. Bei kürzeren Reaktionszeiten (48 h) zeigen Titandioxidteilchen eine bimodale Teilchengrößenverteilung (Abbildung 4.19 und 4.20), während bei längeren Reaktionszeiten (96 h), insbesondere die mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler hergestellten Teilchen eine monodisperse Teilchengrößenverteilung zeigen (Abbildung 4.20).

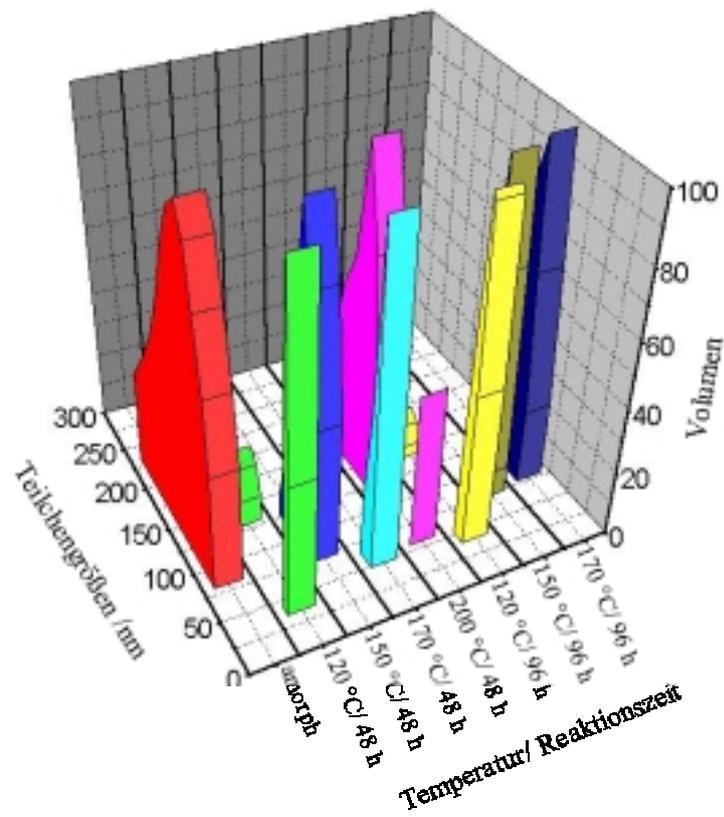


Abb. 4.19 Teilchengröße der Proben, hergestellt mit 2-Butanol als Lösungsvermittler bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Reaktionszeiten

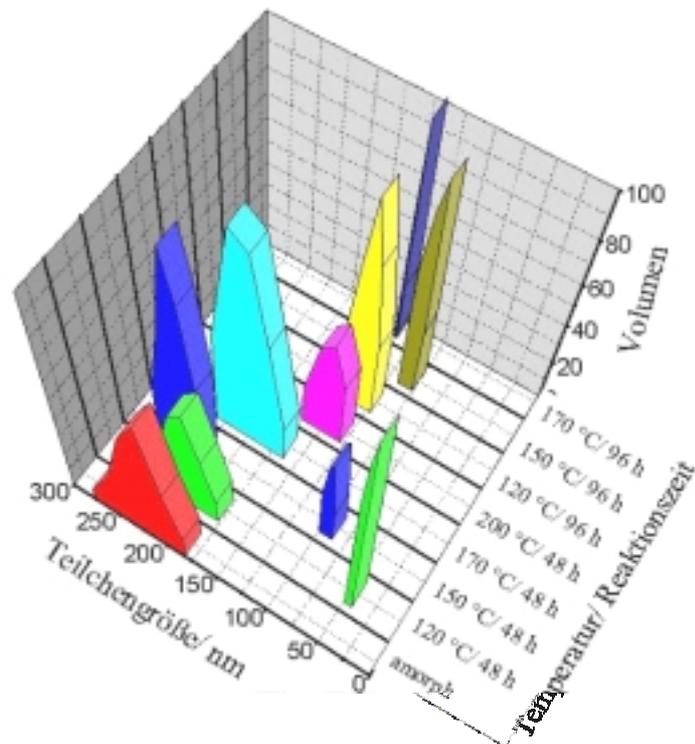
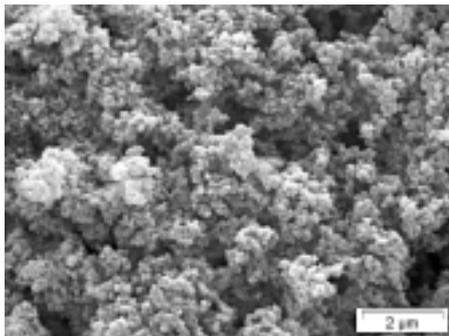


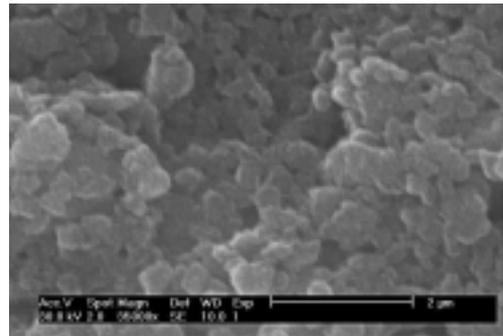
Abb. 4.20 Teilchengrößen der Proben, hergestellt mit tert.-Butanol als Lösungsvermittler bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Reaktionszeiten

#### 4.3.2 Elektronenmikroskopische Aufnahmen

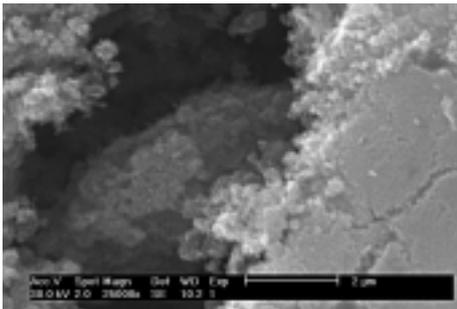
Von einigen Präparaten wurden zum Vergleich auch elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 4.21) dieser Proben bestätigen die Ergebnisse aus den Teilchengrößenmessungen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von den Titandioxidpräparaten, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden, zeigen, dass die Titandioxidteilchen mit zunehmender Temperatur bei konstanter Reaktionszeit von 48 h im Autoklav kleiner werden (Abbildung 4.21).



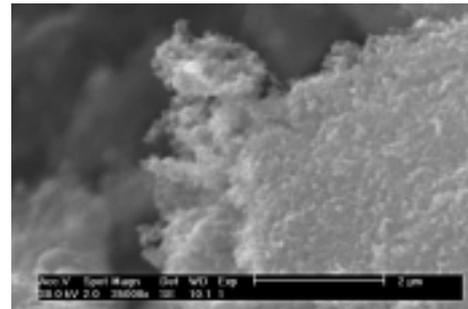
a) Amorph (320-560 nm)\*



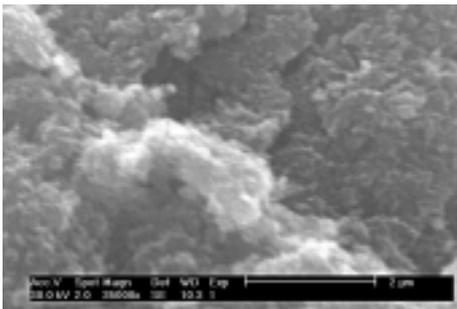
b) 100 °C (122-560 nm)\*



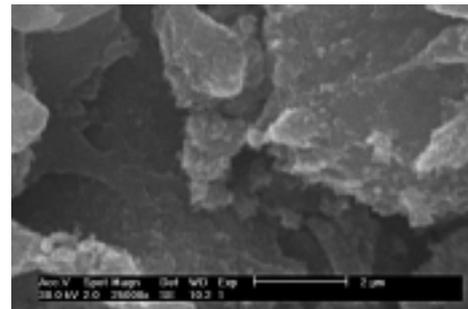
c) 120 °C (115-500 nm)\*



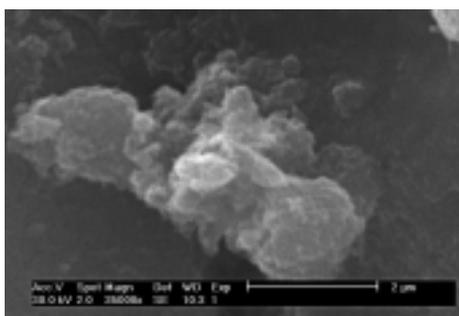
d) 140 °C (60-150 nm)\*



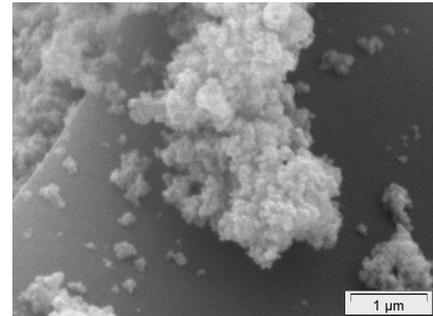
a) 150 °C (60-510 nm)\*



b) 160 °C (50-300 nm)\*



c) 170 °C (70-530 nm)\*



d) 200 °C (60-360 nm)\*

Abb. 4.21 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Titandioxidteilchen, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 150-200 °C und 48 h hergestellt wurden.

\* Teilchengröße, die mit Hilfe des Maßstabs aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt wurden

#### 4.4 Stickstoffadsorptionsuntersuchungen

In den Abbildungen 4.22 bis 4.25 sind beispielhaft Ergebnisse typischer Stickstoffadsorptionsmessungen von Titandioxidpräparaten dargestellt. Der Verlauf der Adsorptions- und Desorptionskurve zeigt, dass Titandioxidteilchen unabhängig von Temperatur bzw. Reaktionszeit im Autoklav mikroporös sind (Verlauf der Isothermen bis zu  $p/p^0=0,4$ ). Wenn im Relativdruckbereich ab  $p/p^0=0,4$  eine Hysterese auftritt, weist dies auf das Vorhandensein von Mesoporen hin. In den Abbildungen 4.22 bis 4.25 ist aus dem Isothermenverlauf in diesem Relativdruckbereich keine Hysterese zu sehen, somit ergibt sich daraus, dass die Titandioxidpräparate ausschließlich mikroporös sind. Die Mikroporenanalyse ist ausführlich in Anhang 8.2 beschrieben.

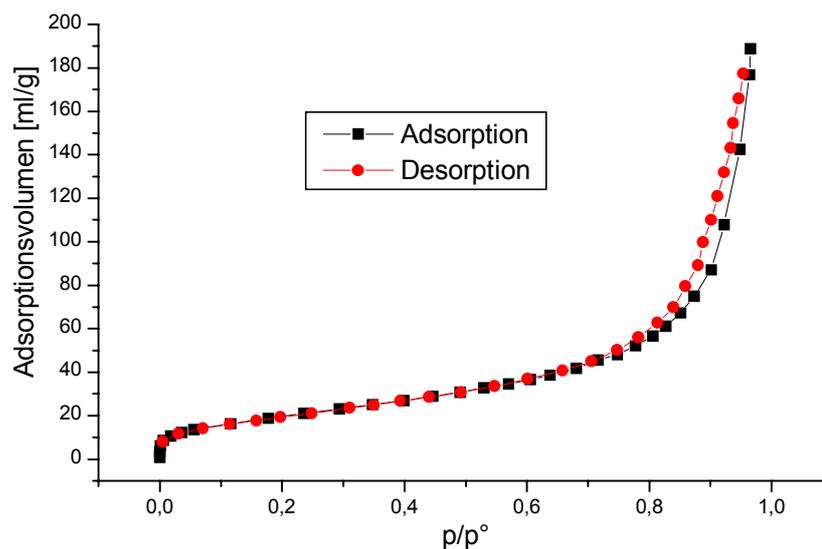


Abb. 4.22 Stickstoffadsorptionsmessung der Probe DAZ-10, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 200 °C und 48 h hergestellt wurde

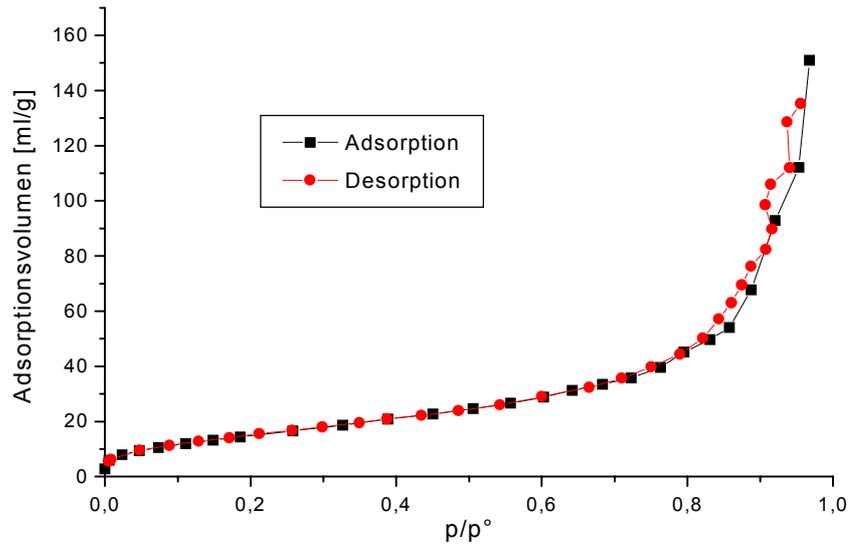


Abb. 4.23 Stickstoffadsorptionsmessung der Probe DAZ-6, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 140 °C und 48 h hergestellt wurde

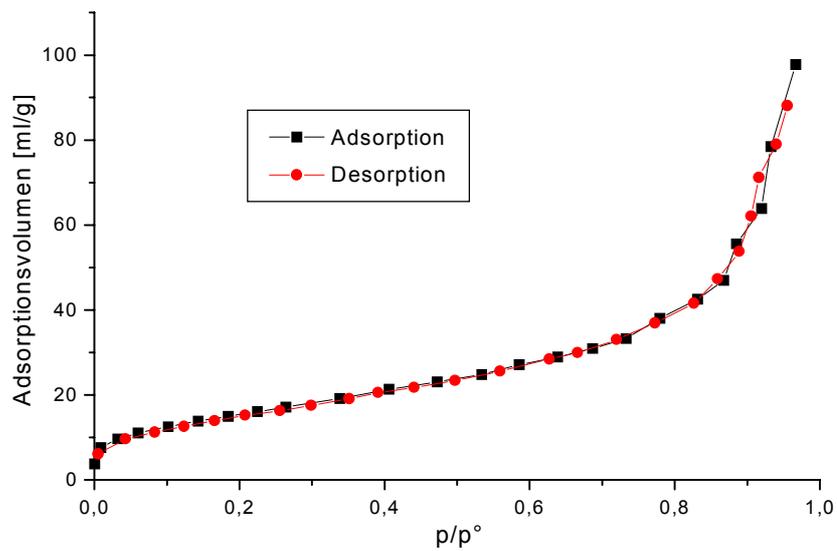


Abb. 4.24 Stickstoffadsorptionsmessung der Probe DAZ-13, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 140 °C und 96 h hergestellt wurde

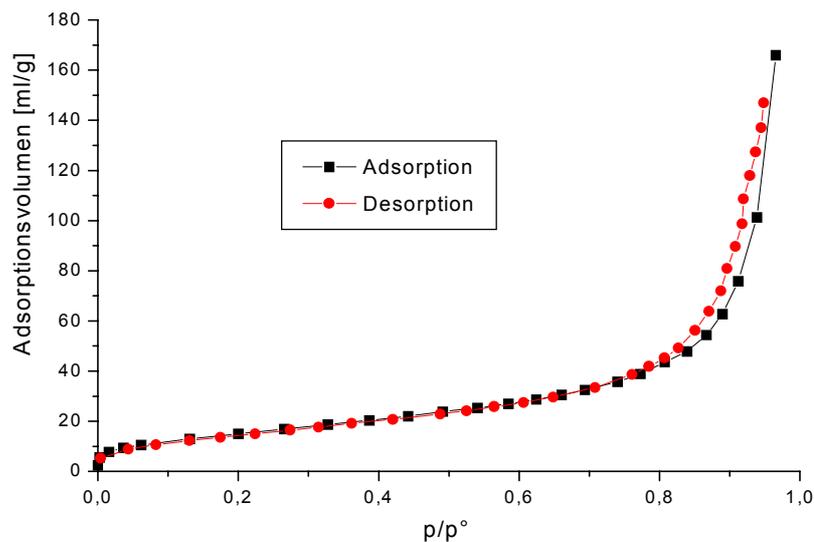


Abb. 4.25 Stickstoffadsorptionsmessung der Probe DAZ-19, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 140 °C und 168 h hergestellt wurde

In der Tabelle 4.9 bis 4.12 sind die, aus den Isothermen ermittelten spezifische Oberflächen\* von Titandioxidproben, die mit verschiedenen Alkoholen als Lösungsvermittler bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten hergestellt wurden, zusammengefasst. Die spezifische Oberfläche wird bei konstanter Temperatur (200 °C) und Reaktionszeit (48h) durch Lösungsvermittler beeinflusst (Tabelle 4.9). Mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler zeigen Titandioxidteilchen in Rutilmodifikation die kleinste spezifische Oberfläche. Mit 2-Propanol als Lösungsvermittler wird sie größer und nimmt bei den Proben, die mit 2-Butanol und 2-Pentanol hergestellt wurden, weiter zu.

Probe	Als Lösungsvermittler eingesetzte Alkohole	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
DAZ-34	2-Pentanol	44,3
DAZ-31	2-Butanol	48,6
DAZ-10	2-Propanol	37,5
DAZ-24	<i>tert.</i> -Butanol	8,7

Tab. 4.9 Spezifische Oberfläche von Präparaten, die mit verschiedenen Alkoholen als Lösungsvermittler bei 200 °C und 48 h hergestellt wurden

\* Die spezifischen Oberflächen wurden aus dem Adsorptionszweig ermittelt.

Mit steigender Temperatur bzw. Reaktionszeit im Autoklav nimmt die spezifische Oberfläche von Titandioxidteilchen, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden, ab (Tabelle 4.10).

Probe	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
DAZ-4	100	48	93,7
DAZ-5	120	48	79,8
DAZ-6	140	48	52,7
DAZ-7	150	48	51,4
DAZ-8	160	48	55,2
DAZ-9	170	48	52,4
DAZ-10	200	48	37,5
DAZ-11	100	96	93,1
DAZ-12	120	96	64,8
DAZ-13	140	96	55,8
DAZ-14	150	96	45,1
DAZ-15	160	96	37,0
DAZ-16	170	96	32,0
DAZ-17	100	168	72,5
DAZ-18	120	168	57,0
DAZ-19	140	168	54,3
DAZ-20	160	168	42,7

*Tab. 4.10 Spezifische Oberfläche von Titandioxidproben, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten hergestellt wurden.*

Auch bei den Titandioxidteilchen, die mit 2-Butanol (Tabelle 4.11) bzw. *tert.*-Butanol (Tabelle 4.12) als Lösungsvermittler hergestellt wurden zeigt sich mit zunehmender Temperatur und Reaktionszeit eine Abnahme der spezifischen Oberfläche von Titandioxidteilchen.

Probe	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
DAZ-28	120	48	72,8
DAZ-29	150	48	57,2
DAZ-30	170	48	53,4
DAZ-31	200	48	48,6
DAZ-32	120	96	62,8
DAZ-33	150	96	58,0
DAZ-34	170	96	46,3

*Tab 4.11 Spezifische Oberfläche von Titandioxidpräparaten, die mit 2-Butanol als Lösungsvermittler bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten hergestellt wurden*

Probe	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
DAZ-21	120	48	51
DAZ-22	150	48	22,4
DAZ-23	170	48	13,3
DAZ-24	200	48	8,7
DAZ-25	120	96	40,6
DAZ-26	150	96	20,4
DAZ-27	170	96	12,1

*Tab 4.12 Spezifische Oberfläche von Titandioxidpräparaten, die mit tert.-Butanol als Lösungsvermittler bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten hergestellt wurden*

#### 4.5 Umwandlungskinetik von amorphem Titandioxid zu kristallinem

Titandioxidpräparate, die in Quarzampullen zur Bestimmung der Umwandlungskinetik von amorphem Titandioxid zu kristallinem erhitzt wurden, wurden nur der Röntgenuntersuchung unterzogen. In der ersten Versuchsreihe wurden die Temperatur bzw. Reaktionszeit bei konstanter Salzsäurekonzentration variiert, während in der zweiten Versuchsreihe die Reaktionszeit und Salzsäurekonzentration bei konstanter Temperatur variiert wurden.

#### 4.5.1 Der Einfluss der Temperatur und Reaktionszeit auf die Umwandlungskinetik

In den Abbildungen 4.26 bis 4.28 sind die Röntgenaufnahmen von Titandioxidpräparaten gezeigt, bei deren Synthese in Quarzampullen Temperatur bzw. Reaktionszeit variiert und die Salzsäurekonzentration (0,055 mol/l) konstant gehalten wurde.

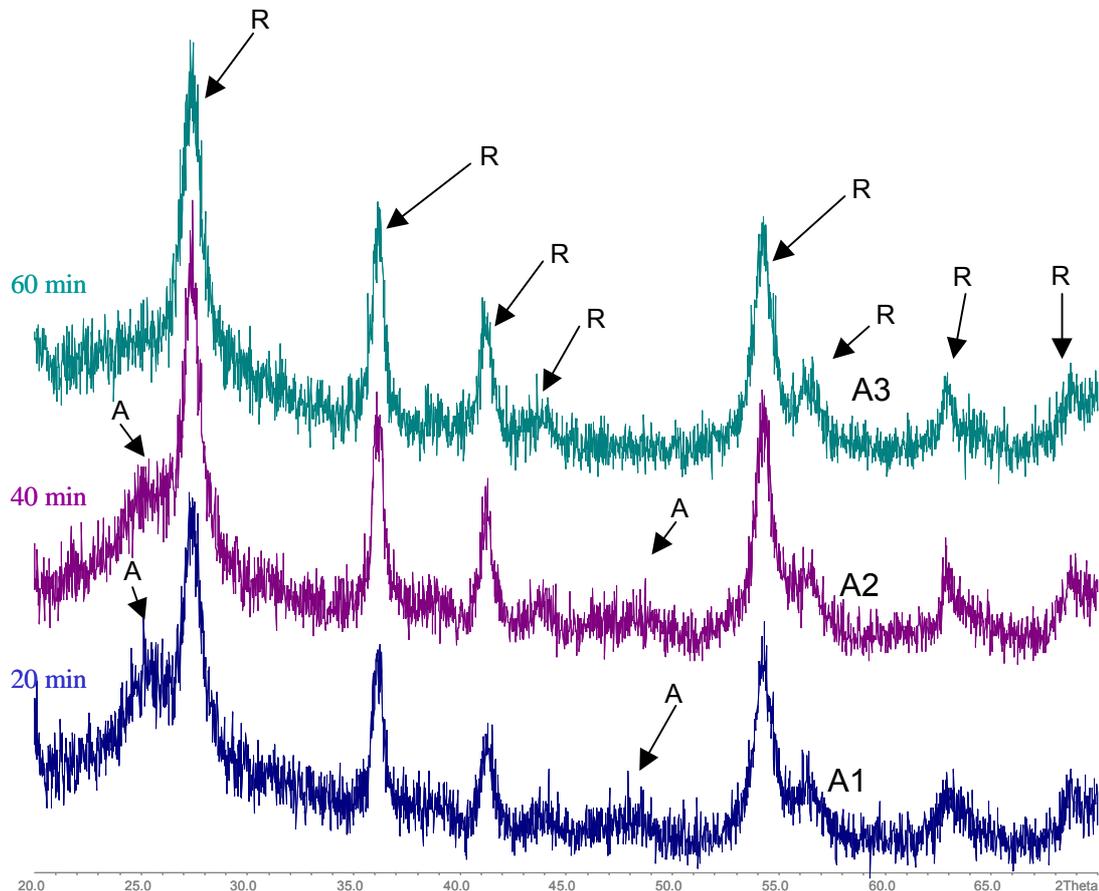


Abb. 4.26 Röntgenaufnahmen von den Proben A1, A2 und A3, die bei 100 °C und unterschiedlichen Reaktionszeiten mit 0,055 mol/l HCl hergestellt wurden. A) Anatas und R) Rutil Röntgensignale.

Qualitativ lässt sich aus den Röntgenaufnahmen in den Abbildungen 4.26 bis 4.28 erkennen, dass der Anteil an Titandioxid in Rutilmodifikation bei einer Salzsäurekonzentration von 0,055 mol/l und konstanter Temperatur mit zunehmender Reaktionszeit (10-60 min) in den Proben steigt. Als Maß für die Anatas- bzw. Rutilanteile in den Proben dient dabei die Fläche unter den für Anatas- und Rutilmodifikation typischen Röntgensignalen. Bei einer Reaktionszeit von 60 min sind keine für Anatasmodifikation typische Röntgensignale in der Probe erkennbar (Abbildungen 4.26 bis 4.28). Die Proben bestehen ab einer Reaktionszeit von 60 min nur aus Titandioxid in Rutilmodifikation. Mit

abnehmender Reaktionszeit werden die für Anatasmodifikation typischen Röntgensignale ausgeprägter (40, 20 und 10 min, Abbildungen 4.26 bis 4.28).

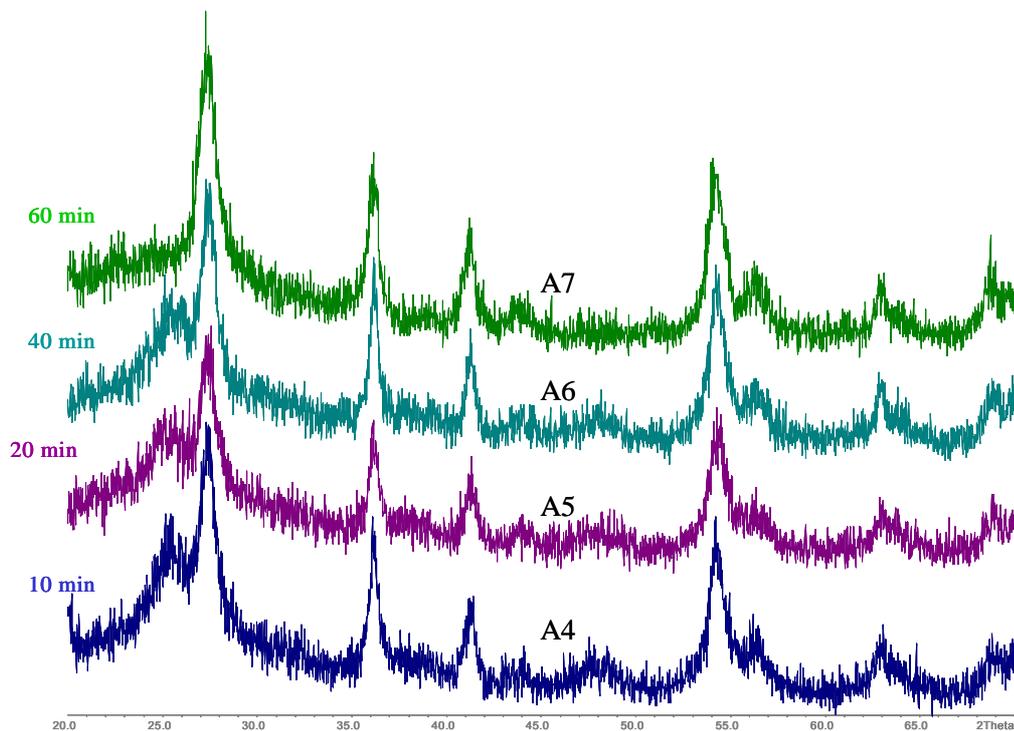


Abb. 4.27 Röntgenaufnahmen von den Proben, die bei 120 °C und unterschiedlichen Reaktionszeiten mit 0,055 mol/l HCl hergestellt wurden.

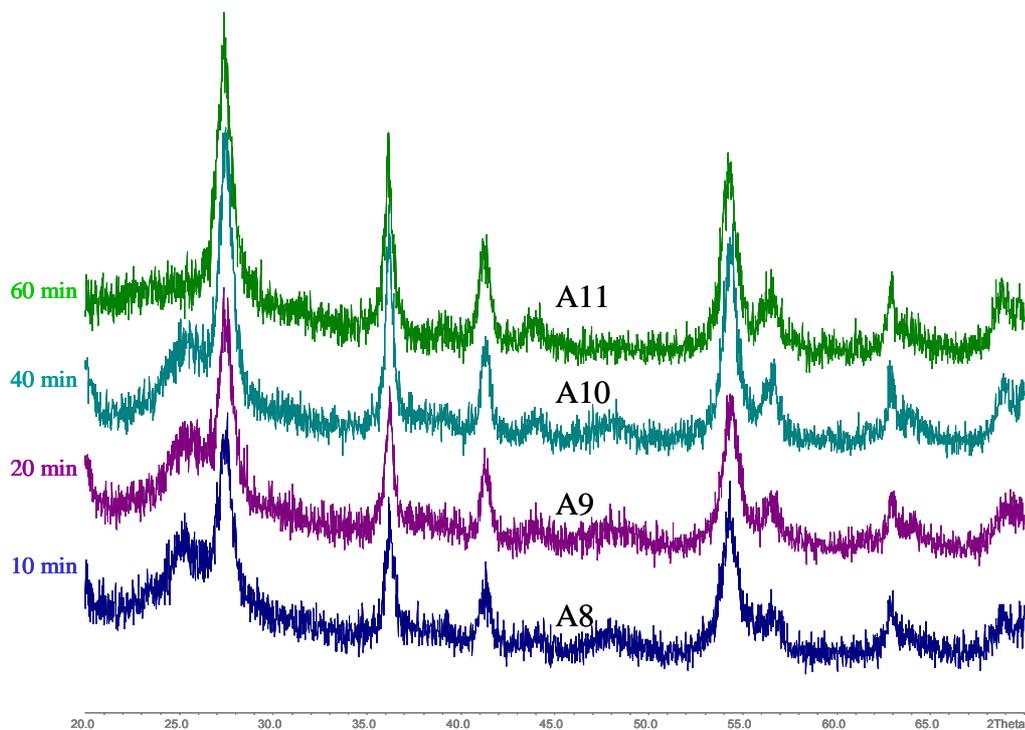


Abb. 4.28 Röntgenaufnahmen von den Proben, die bei 150 °C und unterschiedlichen Reaktionszeiten mit 0,055 mol/l HCl hergestellt wurden.

Die quantitative Bestimmung von Anatas- bzw. Rutilanteil dieser Röntgenaufnahmen ist in der Tabelle 4.13 zusammengefasst (Die Auswertung ist ausführlich in Anhang 8.4 beschrieben).

Probe	Salzsäurekonzentration [mol/l]	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [min]	Anteil [%]	
				Anatas	Rutil
A1	0,055	100	20	26,9	73,1
A2	0,055	100	40	18	82
A3	0,055	100	60	0	100
A4	0,055	120	10	26,9	73,1
A5	0,055	120	20	22,5	77,5
A6	0,055	120	40	22	82
A7	0,055	120	60	0	100
A8	0,055	150	10	25,8	74,2
A9	0,055	150	20	18	82
A10	0,055	150	40	11,9	88,1
A11	0,055	150	60	0	100

*Tab. 4.13 Anteil der Anatas- bzw. Rutilmodifikation bei den Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. Reaktionszeiten und konstanter Salzsäurekonzentration hergestellt wurden*

In der Tabelle 4.13 kann man sehen, dass mit steigender Temperatur bzw. Reaktionszeit der Rutilanteil in der Probe zunimmt.

#### **4.5.2 Der Einfluss der Salzsäurekonzentration auf die Umwandlungskinetik**

In den Abbildungen 4.29 bis 4.31 sind die Röntgenaufnahmen von den Titandioxidpräparaten dargestellt, die in Quarzampullen bei unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen (0,02-0,055 mol/l) bzw. Reaktionszeiten (10-60 min) und konstanter Temperatur (120 °C) hergestellt wurden.

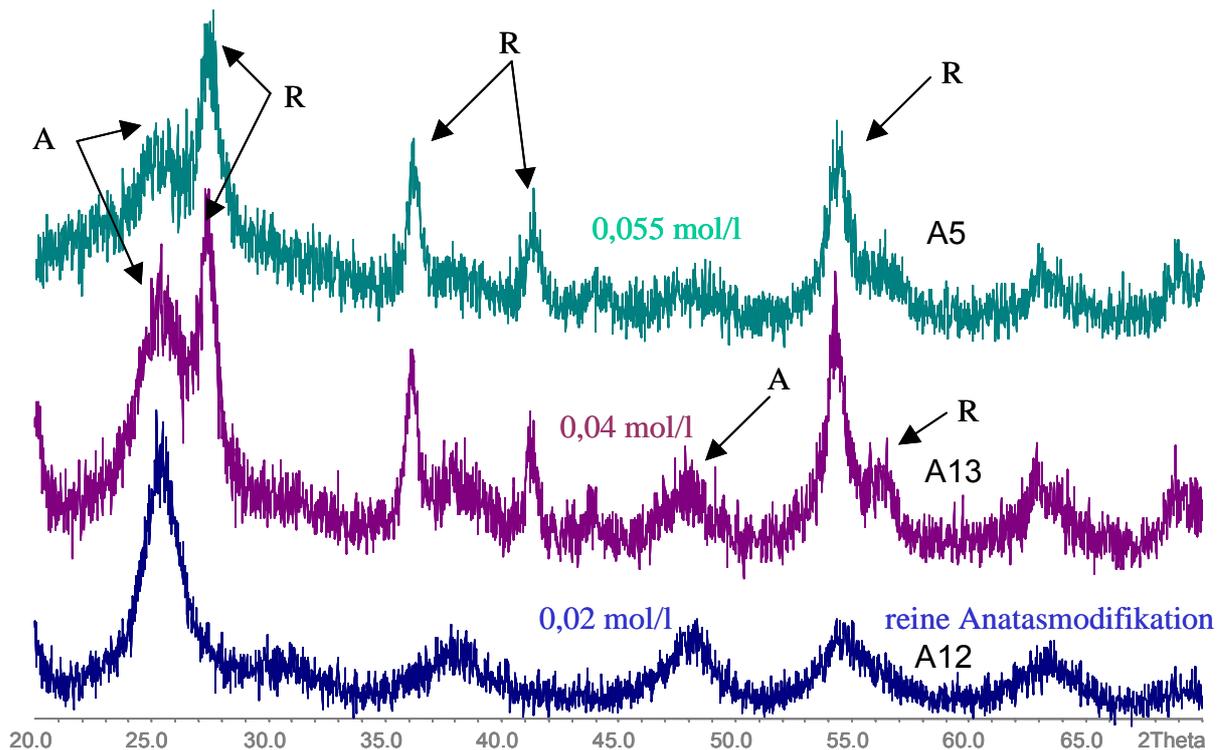


Abb. 4.29 Röntgenaufnahmen der Proben, die bei 120 °C und 20 min hergestellt wurden als Funktion der Salzsäurekonzentration. A) Anatas und R) Rutil Röntgensignale

Qualitativ kann man aus den Röntgenaufnahmen sehen, dass mit zunehmender Salzsäurekonzentration bei konstanter Reaktionszeit und Temperatur Titandioxid in Rutilmodifikation bevorzugt wird (Abbildungen 4.29). Bei kleinen Salzsäurekonzentrationen (0,02 mol/l) bildet sich nur Anatas. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Röntgenaufnahmen aus den Abbildungen 4.29 bis 4.31 sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst.

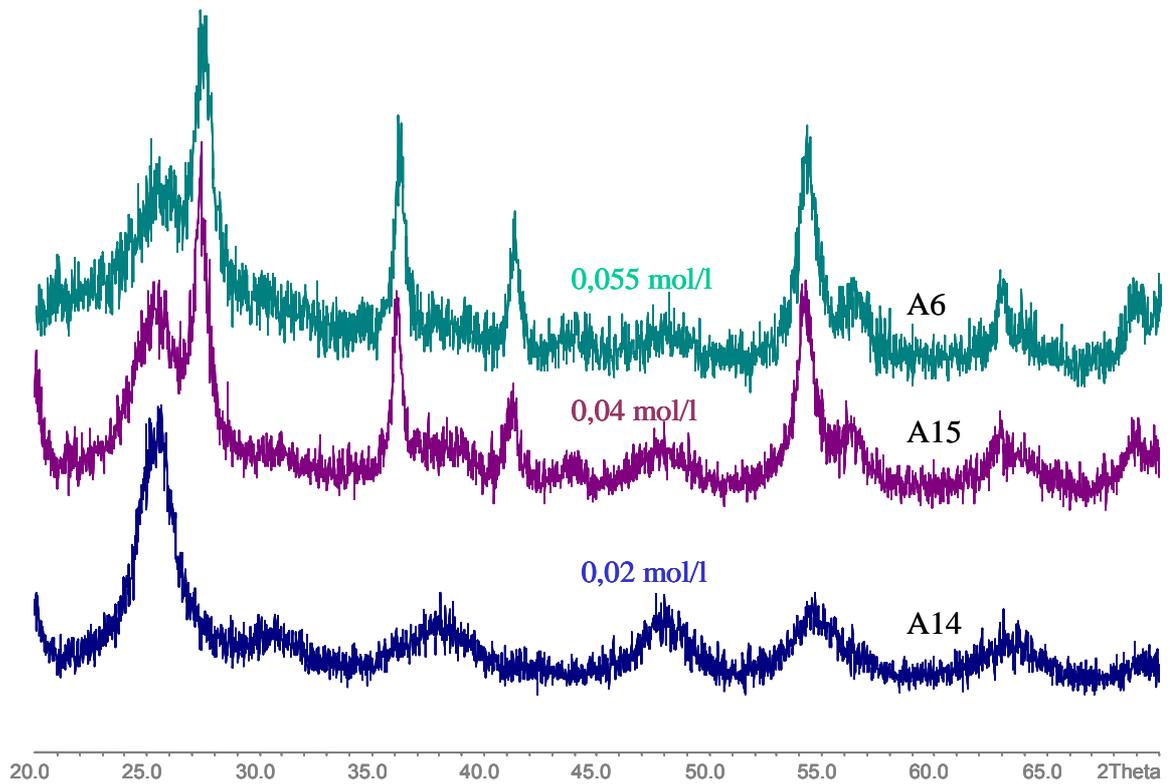


Abb. 4.30 Röntgenaufnahmen der Proben, die bei 120°C und 40 min hergestellt wurden als Funktion der Salzsäurekonzentration.

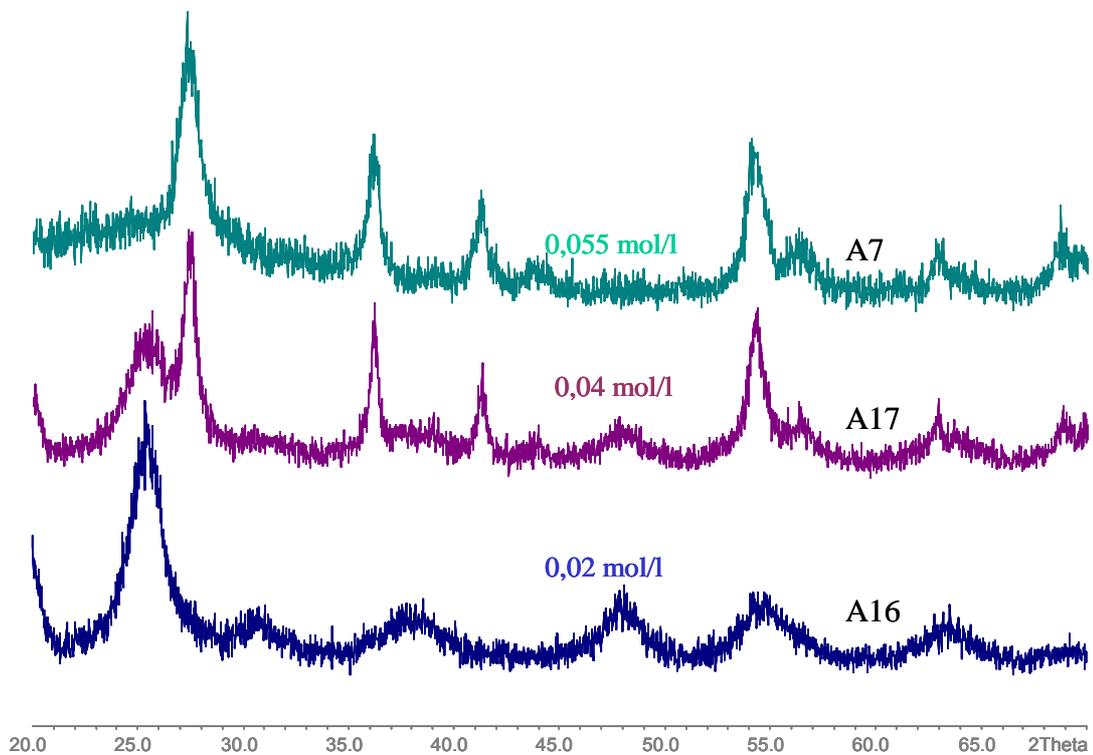


Abb. 4.31 Röntgenaufnahmen der Proben, die bei 120°C und 60 min als Funktion der Salzsäurekonzentration hergestellt wurden.

Probe	Salzsäurekonzentration [mol/l]	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [min]	Anteil [%]	
				Anatas	Rutil
A5	0,055	120	20	22,5	77,5
A6	0,055	120	40	22	82
A7	0,055	120	60	0	100
A13	0,04	120	20	37	63
A15	0,04	120	40	33	67
A17	0,04	120	60	28	72
A12	0,02	120	20	100	0
A14	0,02	120	40	100	0
A16	0,02	120	60	100	0

Tab. 4.14 Anteil der Anatas- bzw. Rutilmodifikation in den Proben

Aus der Tabelle 4.14 kann man entnehmen, dass die Umwandlungskinetik von amorphem Titandioxid zu kristallinem durch die Salzsäurekonzentration beeinflusst wird.

#### 4.6 Verhalten von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H

Wichtige Informationen über das Verhalten von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H wurden aus Messungen der elektrophoretischen Beweglichkeit bzw. des Zetapotentials sowie Sedimentations- und Dichtemessungen erhalten. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgestellt.

##### 4.6.1 Zetapotential von Titandioxidteilchen in Gegenwart von Alkylaminen und ihre Adsorption an der Teilchenoberfläche

In der ersten Messreihe wurde die elektrophoretische Beweglichkeit bzw. das Zetapotential von Bayertitan R und P25 als Referenzproben in Gegenwart von Alkylaminen ermittelt. Anschließend wurde die Adsorption von Alkylaminen an Bayertitan R gemessen. In anschließenden Versuchsreihen wurde das Zetapotential eigener Titandioxidpräparate in Gegenwart von Alkylaminen ermittelt. Im folgenden werden diese Ergebnisse einzeln vorgestellt.

#### 4.6.1.1 Zetapotential von Bayertitan R als Referenzprobe in Gegenwart von Alkylaminen

In den Abbildungen 4.32 und 4.33 sind die Ergebnisse der Zetapotentialmessungen von Bayertitan R als Funktion der Alkylaminkonzentration mit verschiedenen Alkylaminen dargestellt.

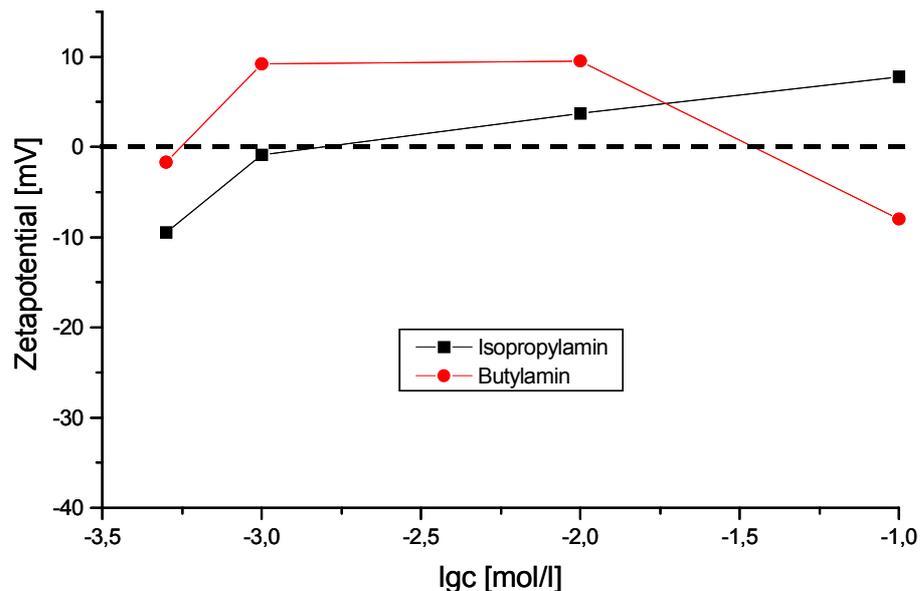


Abb. 4.32 Zetapotential von Titandioxidteilchen (Bayertitan R) als Funktion der Aminkonzentration mit kurzkettigen Alkylaminen (bis Butylamin).

Bayertitan R hat in Isoparaffin H in Abwesenheit von Alkylaminen ein Zetapotential von 0 mV<sup>5)</sup>. Durch Alkylamine können Ladungen an der Teilchenoberfläche geschaffen werden. Wie aus der Abbildung 4.32 zu entnehmen ist, werden Titandioxidteilchen in Gegenwart von Isopropyl- und Butylamin negativ geladen (negative Zetapotentiale). Mit zunehmender Konzentration von Isopropylamin wird die Ladung der Titandioxidteilchen positiv (positive Zetapotentiale). Mit zunehmender Butylaminkonzentration (bis 0,01 mol/l) wird die Ladung der Titandioxidteilchen ebenfalls positiv, während bei hohen Butylaminkonzentrationen (0,1 mol/l) die Teilchen wieder negativ umgeladen werden (Abbildung 4.32).

Durch langkettige Alkylamine (ab Pentylamin) werden Titandioxidteilchen negativ geladen (Abbildung 4.33) und bleiben mit zunehmender Konzentration von langkettigen Alkylaminen negativ geladen. Nur mit Pentylamin werden die Teilchen bei 0,01 mol/l

Pentylaminkonzentration positiv umgeladen. In Gegenwart von Pentadecylamin verschiebt sich das Zetapotential von Titandioxidteilchen mit zunehmender Pentadecylaminkonzentration zu niedrigeren Potentialen (Abbildung 4.33).

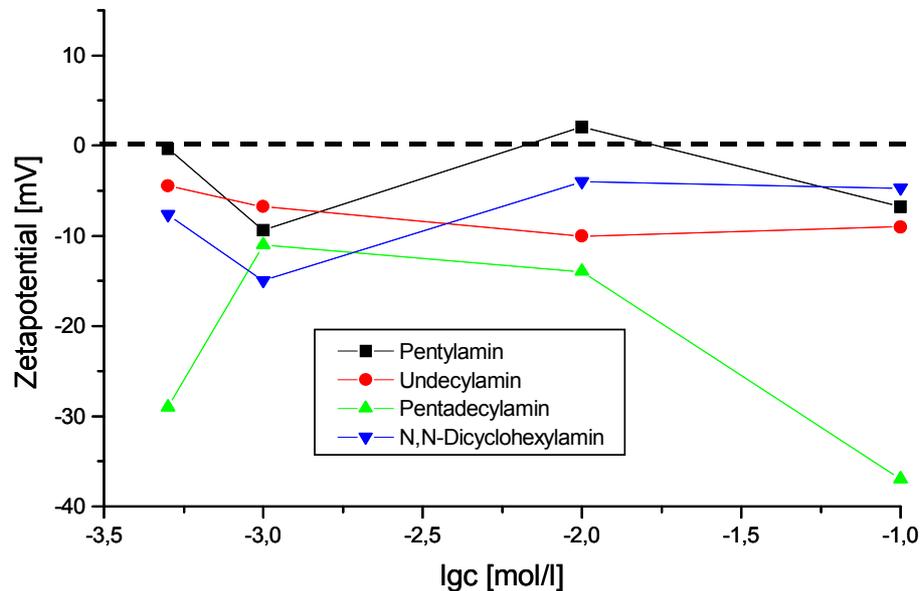


Abb. 4.33 Zetapotential von Titandioxidteilchen (Bayertitan R) als Funktion der Aminkonzentration mit langkettigen Alkylaminen (ab Pentylamin).

Die Ladung der Titandioxidteilchen (Bayertitan R) wird in Gegenwart des verzweigten *N,N*-Dicyclohexylamins negativ (Abbildung 4.33).

#### 4.6.1.2 Zetapotential von P25 als Referenzprobe in Gegenwart von Alkylaminen

In Gegenwart kurzketziger Alkylamine (Butylamin und Isopropylamin) entstehen auf den Titandioxidteilchen dieser Probe negative Ladungen (Abbildung 4.34), während langkettige Alkylamine (ab Pentylamin) zu positiven Zetapotentialen führen (Abbildung 4.35).

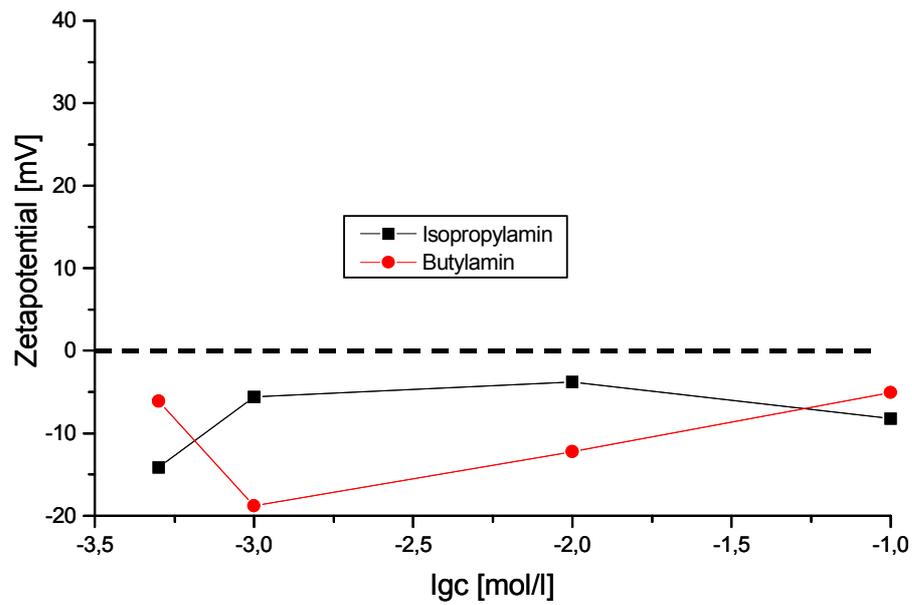


Abb. 4.34 Zetapotential von Titandioxidteilchen (P25 von Degussa) als Funktion der Aminkonzentration mit verschiedenen Aminen.

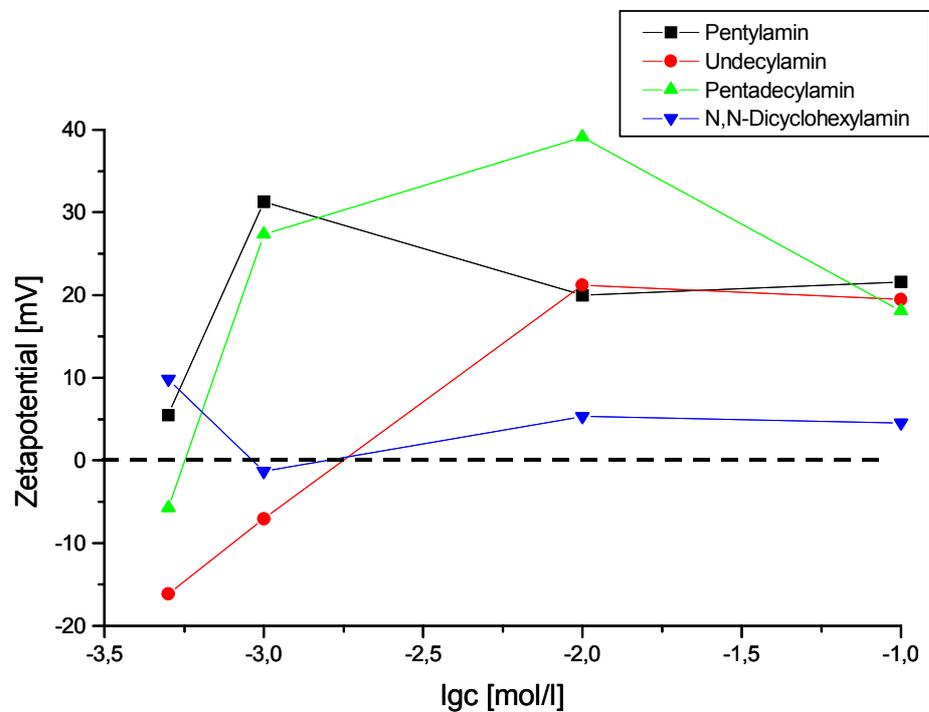


Abb. 4.35 Zetapotential von Titandioxidteilchen (P25 von Degussa) als Funktion der Aminkonzentration mit verschiedenen Aminen.

#### 4.6.1.3 Adsorption von Alkylamin an der Titandioxidteilchenoberfläche

Um einen quantitativen Zusammenhang zwischen Zetapotential und Alkylaminkonzentration zu finden, wurde die Adsorption von einem Alkylamin an Titandioxid ermittelt. Dabei wurde die Adsorption von Undecylamin an Bayertitan R untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der Abbildung 4.36 dargestellt.

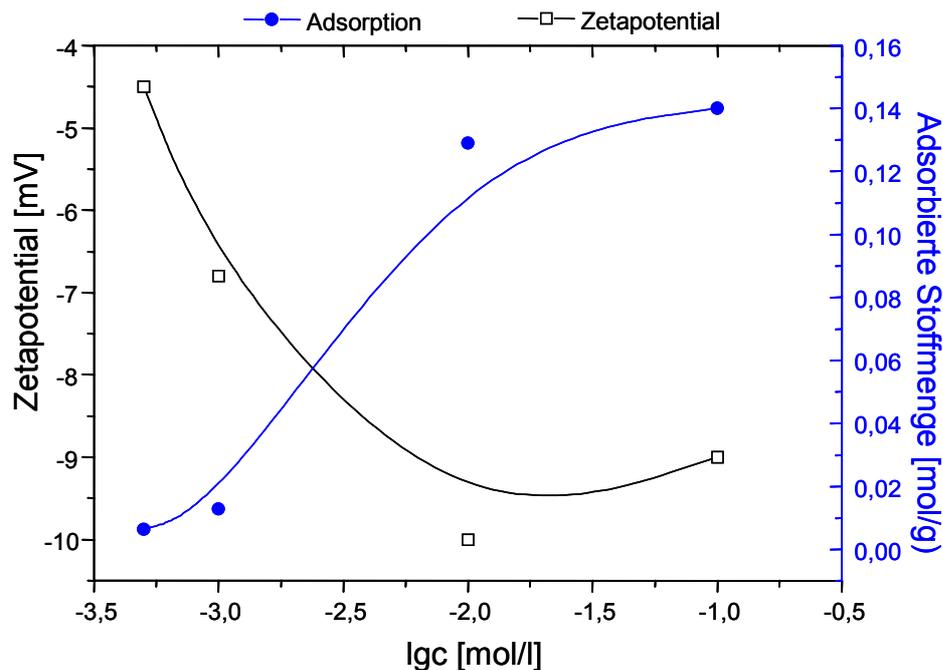


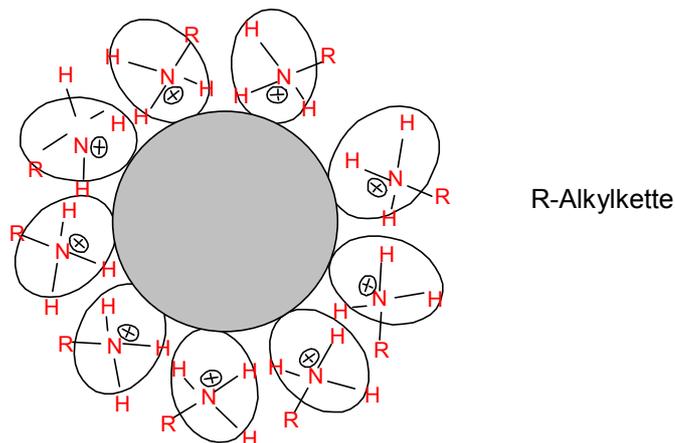
Abb. 4.36 Zetapotential und Adsorption von Undecylamin an Bayertitan R in Isoparaffin H.

Undecylamin wird an der Teilchenoberfläche von Bayertitan R sehr stark adsorbiert. Bei einer Undecylaminkonzentration von 0,1 mol/l in der Dispersion wurden beinahe 0,14 mol/g adsorbiert (Abbildung 4.36). Mit zunehmender Adsorption von Undecylamin an Bayertitan R nimmt das Zetapotential ab. Bei hoher Undecylaminkonzentration (0,1 mol/l) nimmt das Zetapotential geringfügig zu.

#### 4.6.1.4 Adsorption einer monomolekularen Alkylammoniumionenschicht an der Teilchenoberfläche

Eine Adsorption von 0,14 mol/g des Undecylamins an der Teilchenoberfläche von Bayertitan R deutet darauf hin, dass mehrere Schichten von Undecylamin an der Teilchenoberfläche adsorbieren. Aus diesem Grund wurden folgende Annahmen gemacht:

- Die Alkylammoniumionen werden an der Teilchenoberfläche wie in der Abbildung 4.37 adsorbiert. Alkylammoniumionen werden dabei an der Teilchenoberfläche so angeordnet, dass der positive Kopf mit der Teilchenoberfläche wechselwirkt und die Alkylkette (R) senkrecht zu der Teilchenoberfläche steht.
- Der positive Kopf des Alkylammoniums hat annähernd die Größe eines Ammoniums ( $r=1,43 \text{ \AA}$ ).



*Abb. 4.37 Vermutliche Adsorption von einem Alkylammoniumion an der Oberfläche eines Titandioxidteilchens*

Unter diesen Annahmen und bei bekannter spezifischer Oberfläche der Teilchen kann die Konzentration von Alkylamin ausgerechnet werden, die zur Bedeckung der Teilchenoberfläche mit einer monomolekularen Alkylammoniumschicht nötig wäre. Im folgenden wird diese Rechnung beispielhaft für die Probe Bayertitan R vorgestellt.

Bayertitan R hat eine spezifische Oberfläche von  $24 \text{ m}^2/\text{g}$ . Der Platzbedarf eines Ammoniums mit dem Radius  $r=1,43 \text{ \AA}$  ist dann:  $\pi \times r^2 = 6,42 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ .

Auf einer Oberfläche von  $24 \text{ m}^2/\text{g}$  können sich  $3,738 \cdot 10^{20}$  Alkylammoniumionen pro Gramm Titandioxid [N/g] anlagern. Durch dividieren mit der Avogadro-Konstanten ( $N_A=6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) ergibt sich daraus eine Stoffmenge von  $n=6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  Alkylammoniumionen pro Gramm Titandioxid. Das bedeutet, dass in einer Dispersion mit 1g Bayertitan R  $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  Alkylamin benötigt wird, um die Teilchenoberfläche vollständig mit einer monomolekularen Schicht abzudecken.

Unter Berücksichtigung dieser Rechnung wurde das Zetapotential von Bayertitan R in Gegenwart von  $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  Undecyl-, Pentadecyl- und *N,N*-Dicyclohexylamin vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 4.15 dargestellt.

Aminkonzentration 6,2•10 <sup>-4</sup> mol/l für 1g Titandioxid	Zetapotential [mV]
Undecylamin	-7
Pentadecylamin	-10
<i>N,N</i> -Dicyclohexylamin	-8

*Tab. 4.15 Zetapotential von Bayertitan R in Isoparaffin H, versetzt mit 6,2•10<sup>-4</sup> mol/l Alkylamin*

Wie aus der Tabelle 4.15 zu entnehmen ist, konnten Titandioxidteilchen durch eine Alkylaminkonzentration, die nötig ist, um die Teilchenoberfläche mit einer monomolekularen Alkylammoniumschicht zu bedecken, negativ geladen werden.

Unter der gleichen Annahme wurde die elektrophoretische Beweglichkeit bzw. das Zetapotential von eigenen Präparaten in Gegenwart von Alkylaminen in Isoparaffin H gemessen.

#### **4.6.1.5 Zetapotential eigener Titandioxidpräparate in Gegenwart von Alkylaminen**

Nach der Synthese unter erhöhtem Druck wurden die Dispersionen wie folgt für die Zetapotentialmessungen vorbereitet: Probe 1 wurde ohne Alkylamin vermessen. Probe 2 wurde mit 6,2•10<sup>-4</sup> mol/l *N,N*-Dicyclohexylamin versetzt und 30 min gerührt. Anschließend wurde die elektrophoretische Beweglichkeit bzw. das Zetapotential ermittelt. Probe 3 wurde vor der Messung mit 6,2•10<sup>-4</sup> mol/l *N,N*-Dicyclohexylamin versetzt und 30 min im Ultraschallbad behandelt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 4.16 dargestellt.

Probe	Stabilisierungsmittel	Vorbereitung	Zetapotential [mV]
1	ohne	30 min Rühren	-13
2	<i>N,N</i> -Dicyclohexylamin	30 min Rühren	-18,8
3	<i>N,N</i> -Dicyclohexylamin	30 min im Ultraschallbad	-28,5

Tab. 4.16 Zetapotentialmessungen von Titandioxidteilchen in Gegenwart von *N,N*-Dicyclohexylamin, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 200 °C und 48 h im Schritt 2 der Synthese unter Druck hergestellt wurden (Probe: DAZ-10).

Ohne *N,N*-Dicyclohexylamin haben eigene Titandioxidpräparate in Isoparaffin H negative Zetapotentiale (−13 mV). In Gegenwart von *N,N*-Dicyclohexylamin erniedrigte sich das Zetapotential durch Rühren (30 min) auf −18,8 mV und konnte durch Ultraschall bis −28,5 mV herabgesetzt werden.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen dieser Proben (Abbildung 4.38) zeigen deutlich, dass die am Anfang vorhandenen Agglomerate (Probe 1) aus Titandioxidteilchen durch Zusatz von *N,N*-Dicyclohexylamin und Rühren bzw. Ultraschallbehandlung immer weiter zerstört wurden (Probe 2 und 3), wodurch die Beweglichkeit der Teilchen im elektrischen Feld anstieg.

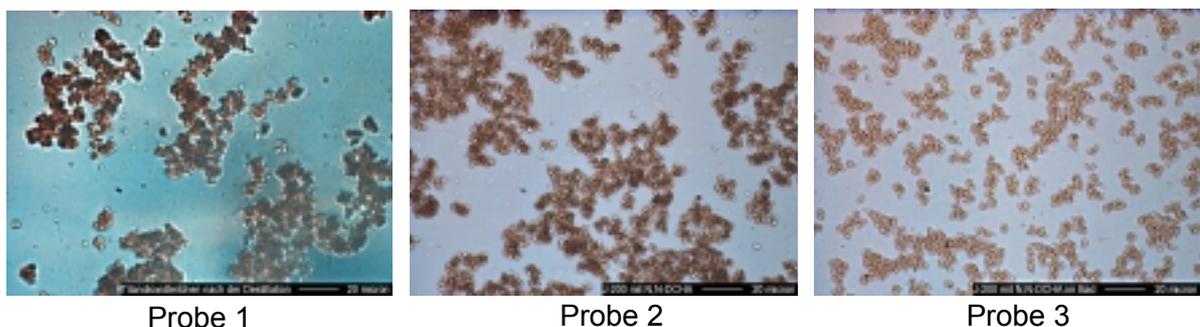


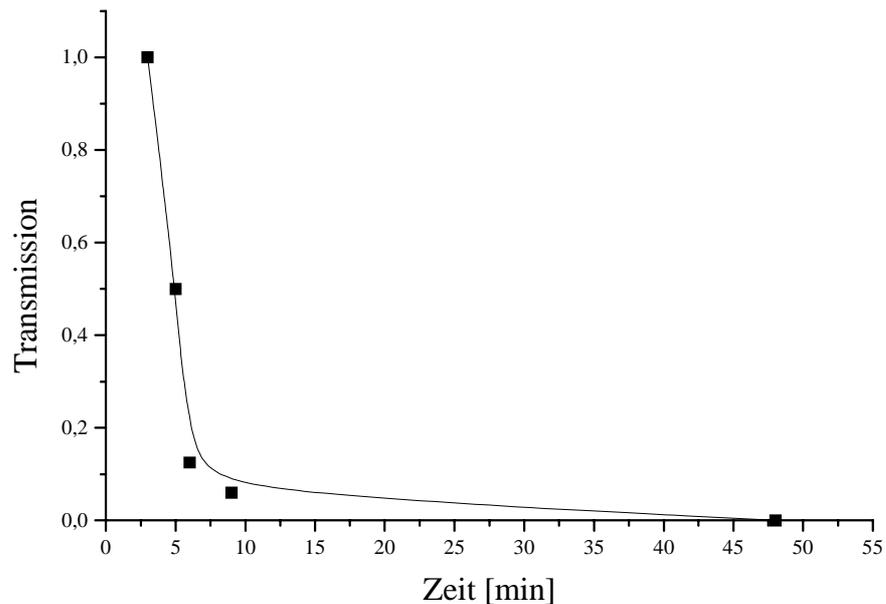
Abb. 4.38 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probe DAZ-10 in Gegenwart von *N,N*-Dicyclohexylamin

#### 4.6.2 Sedimentationsverhalten

Dispersionen aus Titandioxidteilchen in Isoparaffin H ohne Zusatz von Alkylaminen sind instabil. Die Titandioxidteilchen setzen sich in Form von Agglomeraten in wenigen Minuten

ab (2-3 min). Die Sedimentation von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H ohne Zusatz von Stabilisierungsmittel (Alkylaminen) wurde in der Diplomarbeit<sup>5)</sup> untersucht.

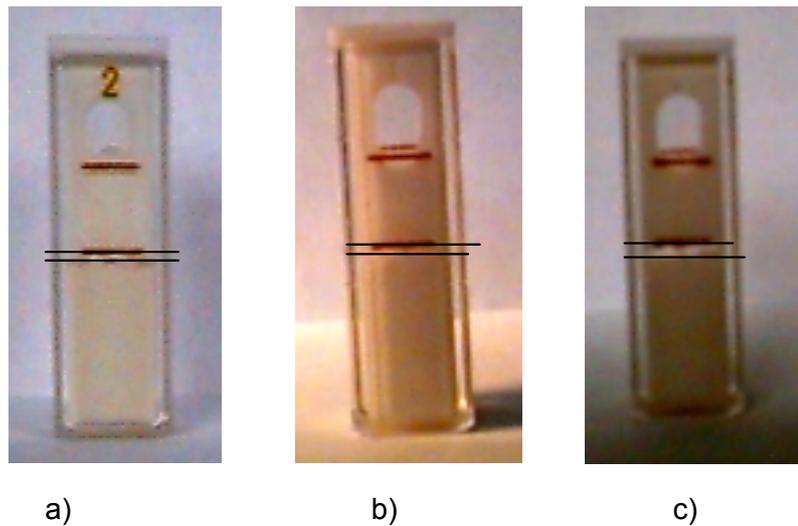
In der Abbildung 4.39 ist die Sedimentation von Bayertitan R (5%-ige Feststoffkonzentration) in Isoparaffin H mit *N,N*-Dicyclohexylamin (Stoffmenge, die für vollständige Bedeckung der Teilchenoberfläche reicht) dargestellt.



*Abb. 4.39 Transmission von Bayertitan R in Isoparaffin H (5% Feststoffkonzentration) mit *N,N*-Dicyclohexylamin als Funktion der Zeit.*

Schon nach 6-7 Minuten setzte sich ein großer Teil der Titandioxideilchen ab. Nach 46 Minuten sind alle Teilchen absedimentiert.

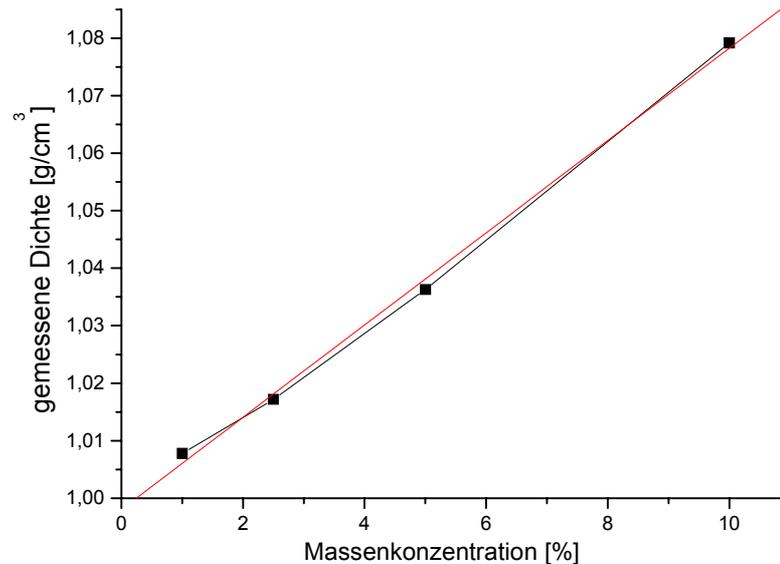
Das Sedimentationsverhalten der eigenen Präparate ist beispielhaft für eine Probe in der Abbildung 4.40 dargestellt. Bei diesen Dispersionen war selbst nach drei Stunden ohne Zusatz von Stabilisierungsmitteln (Alkylaminen) kein Zeichen der Sedimentation erkennbar (Abbildung 4.40). Die Titandioxidteilchen setzten sich sogar über mehrere Tage ( bis 40 Tage, bei 5%-iger Feststoffkonzentration) nicht ab.



*Abb. 4.40 Sedimentation von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H (5 % Feststoffkonzentration), hergestellt bei 200 °C 48 h mit 2-Propanol als Lösungsvermittler  
a) am Anfang; b) nach einer Stunde und c) nach drei Stunden*

#### **4.6.3 Dichtemessungen**

Die Dichte von Titandioxidteilchen wurde bei mindestens drei verschiedenen Feststoffkonzentrationen vermessen. Die gemessenen Dichten wurde gegen die Feststoffkonzentration aufgetragen und auf 100 %-ige Feststoffkonzentration extrapoliert. In der Abbildung 4.41 ist die Dichtemessung für die Probe DAZ-7, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler unter erhöhtem Druck synthetisiert wurde, dargestellt.



*Abb. 4.41 Gemessene Dichte der Probe DAZ-7 bei vier unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen. Extrapolation auf 100 % ergibt die Dichte bei 100 %-iger Feststoffkonzentration*

#### 4.6.3.1 Der Einfluss von Alkoholen auf die Dichte

In der Tabelle 4.17 sind die Ergebnisse der Dichtemessungen für die Proben, die mit unterschiedlichen Alkoholen als Lösungsvermittler bei 200 °C und 48 h hergestellt wurden, zusammengefasst. Die Dichte von diesen Titandioxidpräparaten nimmt in Abhängigkeit vom Lösungsvermittler in der Reihe von 2-Pentanol über 2-Butanol und 2-Propanol bis zu *tert.*-Butanol zu.

Probe	Als Lösungsvermittler eingesetzte Alkohole	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
DAZ-35	2-Pentanol	1,68
DAZ-31	2-Butanol	1,69
DAZ-10	2-Propanol	1,74
DAZ-24	<i>tert.</i> -Butanol	1,86

*Tab. 4.17 Dichtemessungen von Präparaten, die mit verschiedenen Alkoholen als Lösungsvermittler unter Druck hergestellt wurden*

#### 4.6.3.2 Der Einfluss von Temperatur und Reaktionszeit auf die Dichte

Die Ergebnisse der Dichtemessungen von Titandioxidpräparaten, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. Reaktionszeiten synthetisiert wurden, sind in der Tabelle 4.18 zusammengefasst.

Probe	Reaktions-Temperatur [°C]	Reaktions-Zeit [h]	Massen-Konzentration [%]	gemessene Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	extrapolierte Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
DAZ-10	200	48	1	1,0044	1,746
			2,5	1,0156	
			5	1,0344	
DAZ-7	150	48	1	1,0078	1,8
			2,5	1,0172	
			5	1,0363	
			10	1,0792	
DAZ-4	100	48	1	1,0054	1,737
			2,5	1,0167	
			5	1,0350	
DAZ-14	150	96	1	1,0050	1,845
			2,5	1,0171	
			5	1,0368	
			10	1,0787	
			15	1,1243	
DAZ-11	100	96	1	1,0056	1,746
			2,5	1,0174	
			5	1,0357	
DAZ-20	160	168	1	1,0049	1,761
			2,5	1,0182	
			5	1,0357	
DAZ-17	100	168	1	1,0057	1,769
			2,5	1,0167	
			5	1,0365	

Tab. 4.18 Dichtemessungen (bei 20 °C) von Titandioxidpräparaten, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten im Autoklav hergestellt wurden.

Die gemessenen Dichten von Titandioxidpräparaten, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden, hatten einen Mittelwert von 1,772 g/cm<sup>3</sup>.

Die Dichtemessungen von Präparaten, die mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler synthetisiert wurden, sind in der Tabelle 4.19 zusammengefasst. Diese Präparate hatten in Abhängigkeit der Temperatur bzw. Reaktionszeit eine Dichte von 1,774 bis 1,859 g/cm<sup>3</sup> (Tabelle 4.19). Die Messungen von diesen Präparaten ergaben einen Mittelwert der Dichte von 1,804 g/cm<sup>3</sup>.

Probe	Reaktions-Temperatur [°C]	Reaktions-Zeit [h]	Massen-Konzentration [%]	gemessene Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	extrapolierte Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
DAZ-24	200	48	1	1,0078	1,859
			2,5	1,0186	
			5	1,0419	
DAZ-21	120	48	1	1,0034	1,774
			2,5	1,0135	
			5	1,0343	
DAZ-27	170	96	1	1,0058	1,788
			2,5	1,0202	
			5	1,0378	

*Tab. 4.19 Dichtemessungen (bei 20 °C) von Titandioxidpräparaten, die mit tert.-Butanol als Lösungsvermittler bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten im Autoklav hergestellt wurden.*

Für die Titandioxidpräparate, die mit 2-Butanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden, wurde in Abhängigkeit der Temperatur bzw. Reaktionszeit eine Dichte von 1,69 bis 1,745 g/cm<sup>3</sup> ermittelt. Die Ergebnisse von Dichtemessungen dieser Präparate sind in der Tabelle 4.20 dargestellt. Diese Präparate hatten einen Mittelwert der Dichten von 1,718 g/cm<sup>3</sup>.

Probe	Reaktions- Temperatur [°C]	Reaktions- Zeit [h]	Massen- Konzentration [%]	gemessene Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	extrapolierte Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
DAZ-31	200	48	1	1,0043	1,69
			2,5	1,014	
			5	1,0319	
DAZ-28	120	48	1	1,0034	1,719
			2,5	1,0147	
			5	1,0324	
DAZ-34	170	96	1	1,0048	1,745
			2,5	1,0158	
			5	1,0347	

*Tab. 4.20 Dichtemessungen (bei 20 °C) von Titandioxidpräparaten, die mit 2-Butanol als Lösungsvermittler bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten im Autoklav hergestellt wurden.*

## 5. Diskussion

### 5.1 Der Einfluss des Mediums auf die Teilchenmorphologie

Titandioxidteilchen wurden in Isoparaffin H auf zwei unterschiedlichen Wegen synthetisiert. Im ersten Fall wurde die Synthese in wasserfreiem Medium unter Standarddruck durchgeführt. Dabei wurden frische und sorgfältig gereinigte Reaktionssubstanzen eingesetzt. In diesem Fall bildeten sich kugelförmige kristalline Titandioxidteilchen (Abbildung 5.1) in der Anatasmodifikation mit einem geringen Anteil an Rutil. Abbildung 5.1 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme und Teilchengrößenverteilung der Probe DAZ-1. Zu erkennen sind kugelförmige, monodisperse Titandioxidteilchen.

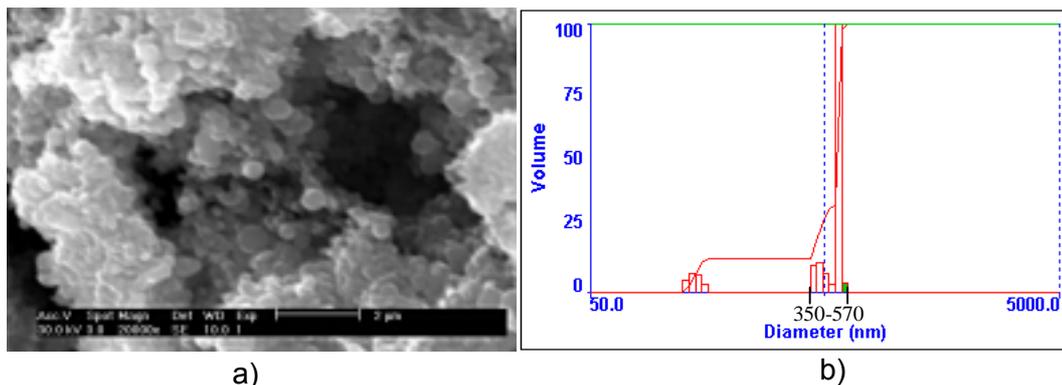


Abb. 5.1 Teilchenmorphologie der Probe DAZ-1, hergestellt in wasserfreiem Medium unter Standarddruck. a): elektronenmikroskopische Aufnahme (Teilchengrößen 320-550 nm), b): Teilchengrößenverteilung (Teilchengrößen 350-570 nm, ermittelt mittels PCS).

Die Kristallinität des Titandioxids konnte durch Katalyse mit konzentrierter Salzsäure gelenkt werden. Im zweiten Fall wurden die Synthesen unter erhöhtem Druck durchgeführt. Für Synthesen unter erhöhtem Druck wurden die Reaktionssubstanzen nicht gereinigt. Das TTIP wurde nicht direkt nach der Destillation eingesetzt, sondern in verschlossenen Vorratsflaschen unter Schutzgas gelagert und innerhalb eines Zeitraumes von maximal 6 Wochen zur Synthese verwendet. Bei diesem Reaktionsweg entstanden wolkenförmige, amorphe Titandioxidteilchen (elektronenmikroskopische Aufnahmen, vergleiche Kapitel 4, Abbildung 4.22, Seite 49). Die verschiedenen Teilchenmorphologien werden vermutlich durch den unterschiedlichen Wassergehalt des Dispersionsmittels (Isoparaffin H) bzw. des TTIP verursacht.

## 5.2 Der Einfluss von Wasserspuren auf die Teilchenmorphologie

Wenn TTIP vor dem Einsetzen nicht destilliert wird, besteht die Möglichkeit, dass durch Luftfeuchtigkeit während der Lagerung Titantetraisopropylatmonomere zu Oligomeren hydrolysiert werden. Diese unerwünschte Hydrolyse von Titantetraisopropylat kann auch dann eintreten, wenn das Dispersionsmittel (Isoparaffin H) Wasserspuren enthält. Durch vorzeitige Hydrolyse wird die Kinetik der Keimbildung und der darauf folgenden Teilchenbildung während der Synthesereaktionen verändert. Dies beeinflusst auch die Teilchenmorphologie des Endprodukts. In Abbildung 5.2 ist der Einfluss einer vorzeitigen Hydrolyse von TTIP auf die Keimbildungsgeschwindigkeit und auf die darauf folgende Teilchenbildung schematisch dargestellt. Kurve A gibt die Keim- bzw. Teilchengröße  $d$  der gelösten Spezies, d.h. Bildung und Wachstum von Oligo- und Polytitanaten aus den in Isoparaffin H gelösten Titantetraisopropylatmonomeren in Anwesenheit geringer Wasserspuren wieder. Im Diagramm (Abbildung 5.2) ist  $d$  als relatives Maß für die Keim- bzw. Teilchengröße gegen die Reaktionszeit  $t$  aufgetragen.

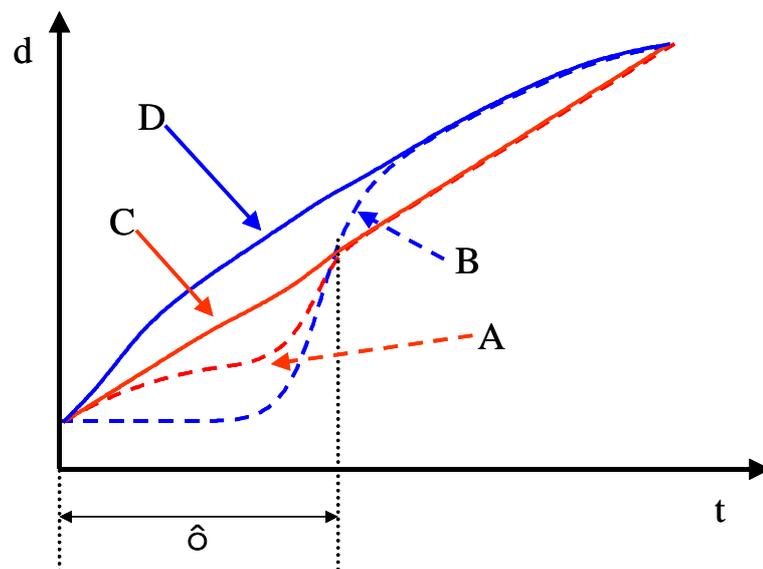


Abb. 5.2 Bildungsgeschwindigkeit von gelösten Keimen zu unlöslichen Partikeln.

A – Relative Größe  $d$  der gelösten Keime und B - Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen bei geringen Wasserspuren im Lösungsmittel (ungereinigte Substanzen). C – Relative Größe der gelösten Keime und D - Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen in wasserfreiem Medium (idealer Fall).

Bei Anwesenheit noch so geringer Wasserspuren im Dispersionsmittel, in ungereinigten Substanzen oder durch geringen Luftkontakt des TTIP setzt eine spontane Bildung von

Oligo bzw. Polytitananen (Keimbildung) ein. Die Bildung neuer Keime ist dabei der begünstigte Vorgang, nicht das Wachsen von vorhandenen Keimen. Beim Übergang vom molekularen Bereich zu kolloidalen Teilchen muss die Keimbildungsphase den zwischen 1 und 10 nm liegenden Teilchengrößenbereich durchlaufen. In diesem Fall findet noch keine Teilchenbildung statt, die Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen ist gleich Null (Abbildung 5.2, Kurve B). Bereits vorhandene Keime wachsen nicht weiter, statt dessen bilden sich immer wieder neue Keime. Erst nach Zugabe des Hydrolysemittels (Wasser) wachsen diese Keime weiter (Abbildung 5.2, Kurve A). Die Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen ist größer als die Bildungsgeschwindigkeit der Keime (Abbildung 5.2, Verlauf der Kurven A und B nach dem Zeitintervall  $\tau$ ) und es bilden sich monodisperse wolkenförmige Teilchen.

Werden wasserfreie Medien eingesetzt (idealer Fall), dann entsteht bei der Hydrolyse innerhalb kurzer Zeit eine große Zahl von Keimen, die mit gleicher Geschwindigkeit weiter wachsen. Das Wachsen vorhandener Keime ist dabei der begünstigte Vorgang, nicht die Bildung neuer Keime. Das Wachsen anfangs gebildeter Keime, nicht die Bildung von neuen Keimen ist nur dann der begünstigte Vorgang, wenn die Bildungsgeschwindigkeit der ausfallenden Spezies infolge der chemischen Reaktion nicht größer ist als die Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen (Abbildung 5.2, Kurve C und D). Im idealen Fall (für  $\tau = 0$ ) bilden sich kompakte, kugelförmige Titandioxidteilchen<sup>37</sup>).

### 5.3 Der Einfluss von Alkoholen auf die Teilchenmorphologie

Auch die als Lösungsvermittler eingesetzte Alkohole können die Morphologie der sich bildenden Titandioxidteilchen stark beeinflussen. Im folgenden soll der Einfluss von Alkoholen auf die Eigenschaften von Titandioxidteilchen diskutiert werden.

Die quantitative Auswertung von Röntgenaufnahmen ergab, dass die Kristallgrößen unter gleichen Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit vom Lösungsvermittler unterschiedlich sein können. Die Kristallgrößen nahmen in der Reihe des Lösungsvermittlers 2-Pentanol, 2-Butanol, 2-Propanol und *tert.*-Butanol zu (Abbildung 5.3).

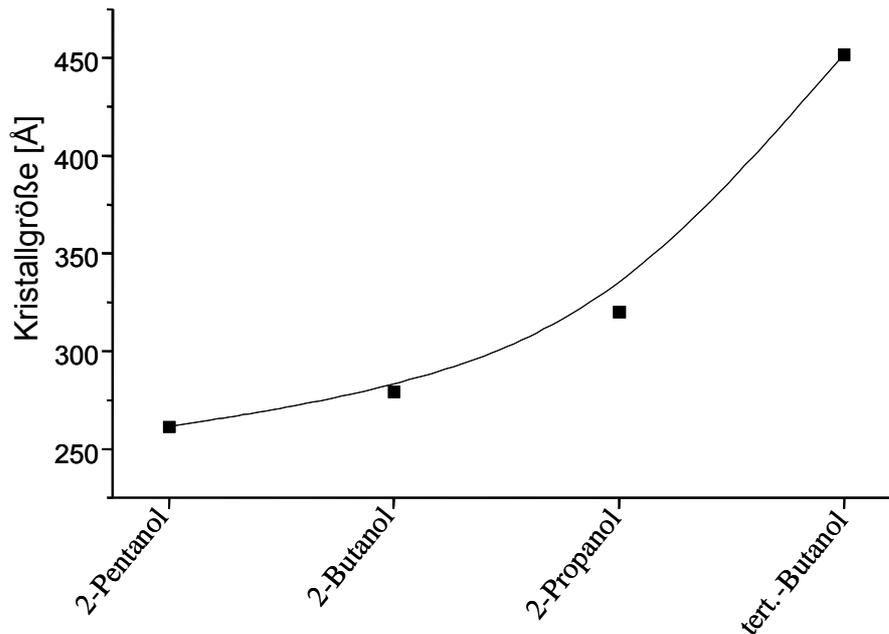


Abb. 5.3 Kristallgröße von Präparaten, hergestellt mit unterschiedlichen Alkoholen als Lösungsvermittler bei 200 °C und 48 h.

Eine Zunahme der Kristallgrößen in Abhängigkeit des Lösungsvermittlers in der Reihe 2-Pentanol, 2-Butanol, 2-Propanol und *tert.* Butanol hängt mit dem steigenden Dampfdruck bzw. der Siedetemperatur der Alkohole zusammen (Tabelle 2.1, Kapitel 2). Umso niedriger der Siedepunkt der Alkohole ist, desto höher ist der im Autoklav entwickelte Dampfdruck. Je höher der Dampfdruck der leichtflüchtigen Komponente (Alkohol) ist, umso größer werden die Kristalle (Abbildung 5.4).

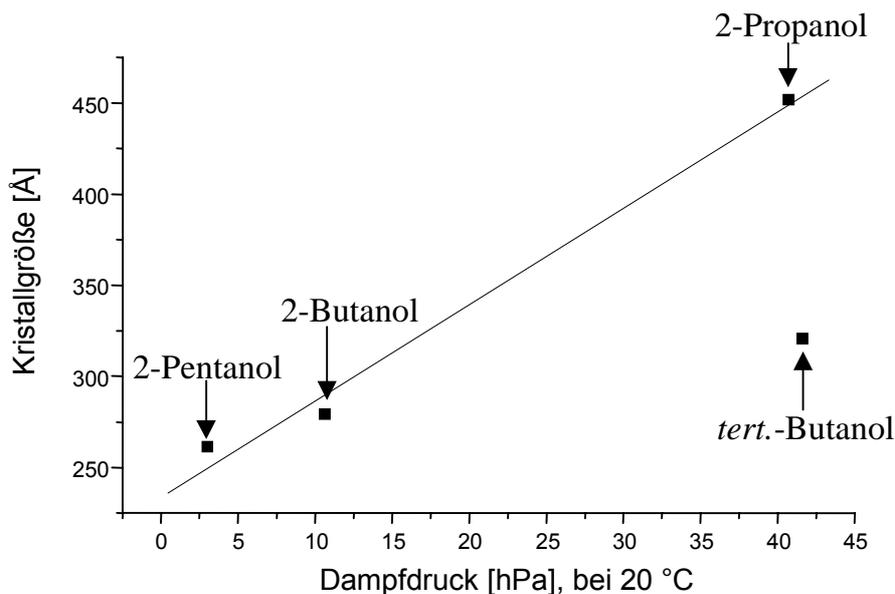


Abb. 5.4 Kristallgröße als Funktion des Dampfdrucks

In Abbildung 5.5 sind die Kristallgrößen als Funktion der Siedetemperatur der verwendeten Alkohole aufgetragen. Je niedriger die Siedetemperatur ist, umso größere Kristalle bilden sich.

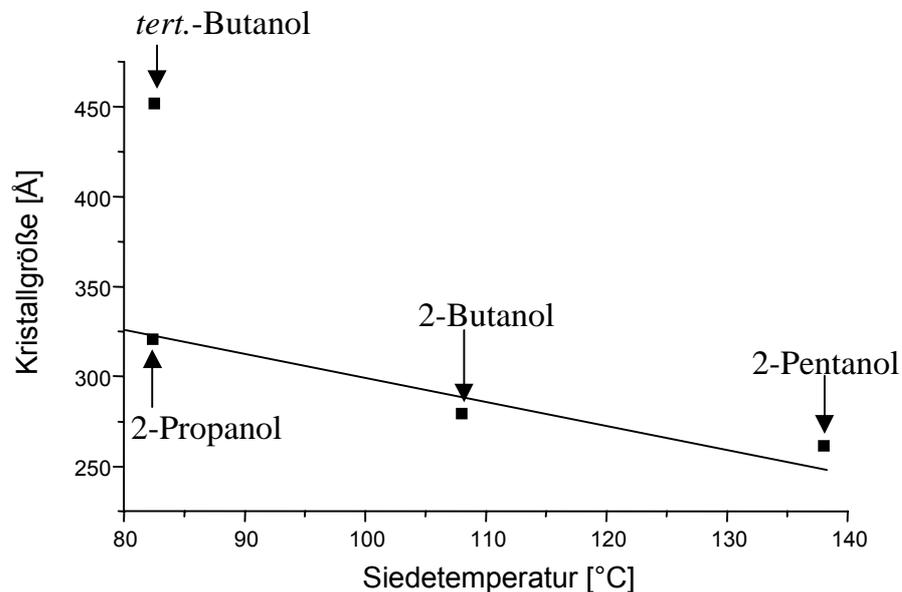
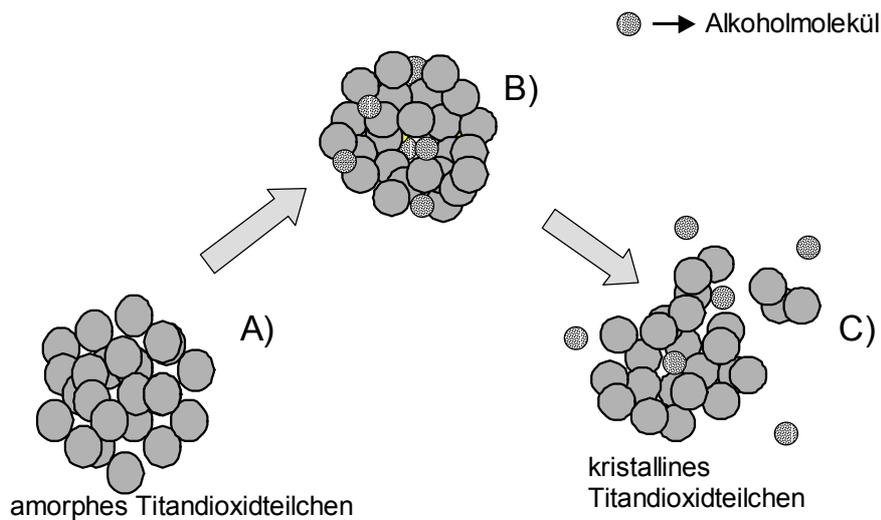


Abb. 5.5 Kristallgröße als Funktion der Siedetemperatur

Bei Präparaten, die unter Verwendung von 2-Propanol und *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden, bildeten sich unterschiedlich große Kristalle, obwohl die Dampfdrucke der Alkohole sehr nah beieinander liegen. Es müssen noch weitere Faktoren berücksichtigt werden, um die größeren Kristalle bei der Reaktion mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler zu erklären. Im folgenden werden diese Faktoren diskutiert.

Es wird angenommen, dass sich die Teilchen nur dort bilden, wo ausreichend Wasser zur Hydrolyse des Titansäureesters vorhanden ist. Da Alkoholmoleküle, als Lösungsvermittler den polaren Anteil des Reaktionsgemisches darstellen, werden sie bei der Bildung von Titandioxidteilchen in den Teilchen eingeschlossen (Abbildung 5.6, A  $\rightarrow$  B).

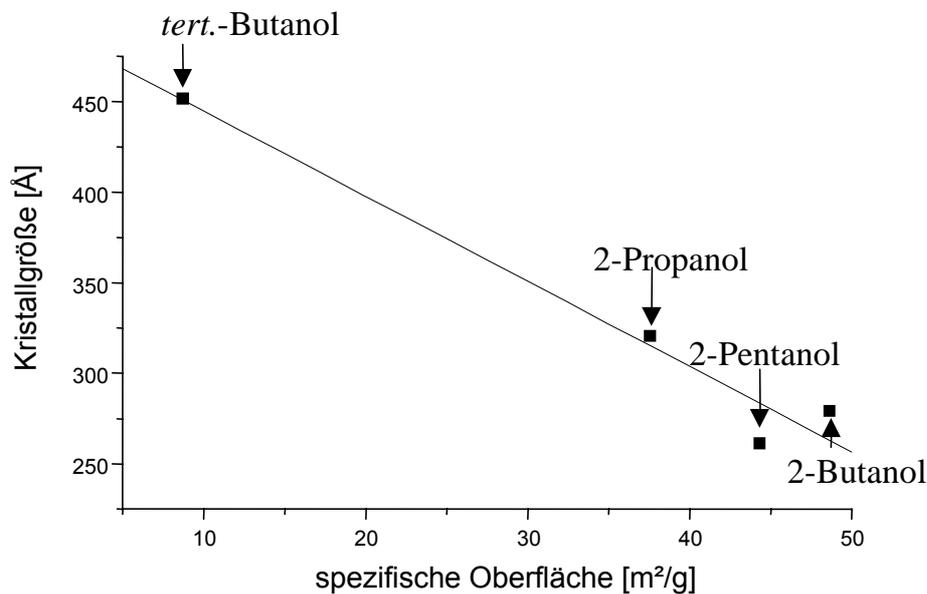


*Abb. 5.6 Diffusion von eingeschlossenen Alkoholmolekülen aus den Teilchen bei Behandlung des Reaktionsgemisches im Autoklav.. Bei der Hydrolyse werden einige Alkoholmoleküle im Inneren des amorphen Titandioxidteilchens eingeschlossen (A), die im Autoklav in Folge des Druckes herausgesprengt werden (B → C). Einige Alkoholmoleküle können jedoch auch im nun kristallinen Titandioxidteilchen eingeschlossen bleiben.*

In amorphen Teilchen eingeschlossene Alkoholmoleküle werden im zweiten Schritt der Synthese unter Druck je nach Dampfdruck des Alkohols langsam oder schnell herausgesprengt (Abbildung 5.6, B → C), wobei sie Mikroporen im Inneren der Teilchen hinterlassen. Die Mischbarkeit von Isoparaffin H mit Alkohol und Wasser spielt dabei eine wichtige Rolle, denn je besser sich diese Komponenten mischen, umso mehr Alkoholmoleküle werden im Teilchen eingeschlossen. So zeigten Präparate, die mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden eine höhere Kristallinität (Abbildung 5.4) im Vergleich zu den Titandioxidteilchen, die mit 2-Propanol hergestellt wurden, obwohl der Dampfdruck von *tert.*-Butanol knapp unter dem des 2-Propanols liegt (Abbildung 5.4). Das liegt daran, dass 2-Propanol sich besser mit Wasser mischt (*tert.*-Butanol ist dagegen nur begrenzt mit Wasser mischbar), wodurch mehr 2-Propanolmoleküle in Teilchen eingeschlossen werden, so dass nicht alle aus dem Inneren der Teilchen diffundieren können. Dadurch ist der Dampf ärmer an der leichterflüchtigen Komponente (niedrigerer Dampfdruck) als im Fall mit *tert.*-Butanol, wo der Dampf reicher an leichterflüchtiger Komponente ist (höherer Dampfdruck).

### 5.3.1 Der Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Kristallgröße

Die spezifische Oberfläche der Rutilteilchen nimmt in Abhängigkeit des Lösungsvermittlers in der Reihe von *tert.*-Butanol über 2-Propanol und 2-Pentanol bis zum 2-Butanol zu. Dagegen nimmt die Größe der Kristalle, aus denen sich die Titandioxidteilchen aufbauen, in der gleichen Reihenfolge ab. Trägt man die experimentell ermittelte Kristallgröße gegen die spezifische Oberfläche auf, so erkennt man, dass mit steigender Kristallgröße die spezifische Oberfläche sinkt (Abbildung 5.7).



*Abb. 5.7 Kristallgröße und spezifische Oberfläche von Titandioxidpräparaten, die mit verschiedenen Alkoholen als Lösungsvermittler hergestellt wurden.*

Dies kann man sich wie folgt vorstellen: Die Titandioxidteilchen sind im Grunde genommen aus vielen kleinen Kristallen (Kristallite) zusammengesetzt. Zwischen den agglomerierten Kristalliten bilden sich Porensysteme, und diese Porosität beeinflusst die experimentell bestimmbare Oberfläche: Je größer die einzelnen Kristallite sind, umso kleiner ist die durch Gasadsorption bestimmte scheinbare spezifische Oberfläche (Abbildung 5.8).

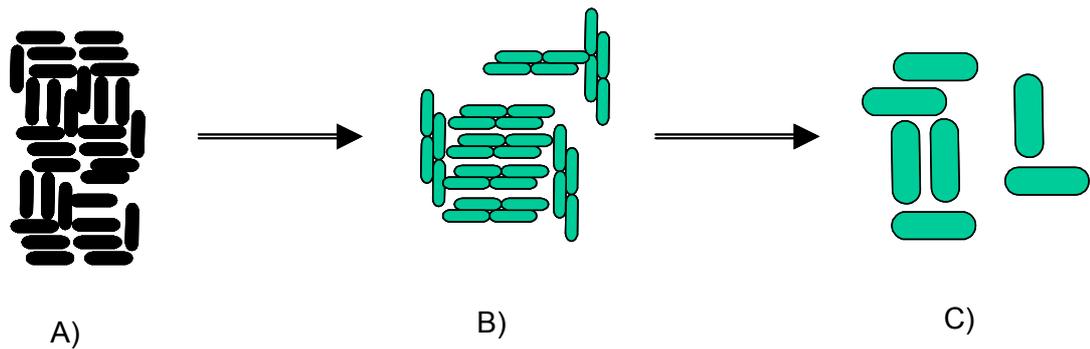


Abb. 5.8 Das Titandioxidteilchen als Agglomerat vieler kleiner Kristalle A). Mit steigender Kristallgröße nimmt die spezifische Oberfläche ab ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ).

### 5.3.2 Der Einfluss von Alkoholen auf die Dichte

Die Porenstruktur der Titandioxidaggregate beeinflusst auch die messbare „apparente“ Dichte der Titandioxidpräparate. Interessant sind die Ergebnisse der Dichtemessung von den Präparaten, die mit verschiedenen Alkoholen als Lösungsvermittler unter Druck hergestellt wurden. Bei den Messungen wurden sehr kleine Dichten ermittelt (Abbildung 5.9). Die Dichte nimmt von 2-Pentanol über 2-Butanol und 2-Propanol bis zu *tert.*-Butanol zu. Zu der kleinen Dichte von Titandioxidteilchen tragen zwei Faktoren bei. Der erste Faktor ist, dass die Teilchen nicht kompakt sind. Der zweite Faktor ist, dass während der Behandlung des Reaktionsgemisches im Autoklav Alkoholmoleküle aus den Teilchen diffundieren. Allerdings können nicht alle Alkoholmoleküle aus den Teilchen diffundieren. Viele bleiben tief im Teilchen eingeschlossen. Dadurch hinterlassen sie im Inneren der Teilchen kleine Mikroporen, die für den Stickstoff bei der Gasadsorptionsmessungen nicht zugänglich sind. Diese kleine Mikroporen im Inneren und die geringe Kompaktheit der Teilchen tragen gemeinsam zu so kleiner Dichte bei.

Es zeichnet sich eine Abhängigkeit der „apparenten“ Dichte von dem Dampfdruck des Lösungsvermittlers (Abbildung 5.9) ab.

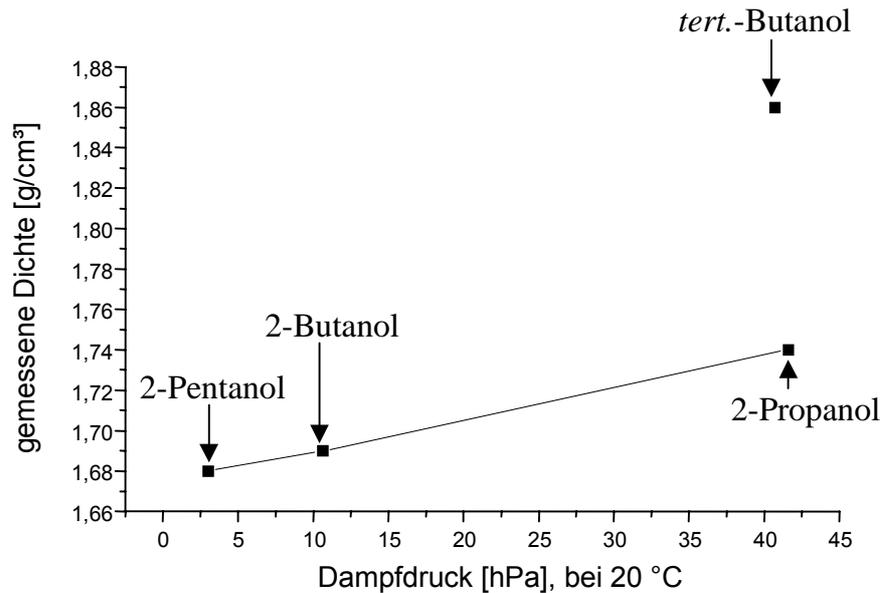


Abb. 5.9 Gemessene Dichte als Funktion des Dampfdrucks

Mit steigendem Dampfdruck der Alkohole nimmt die Dichte zu (Abbildung 5.9). Mit 2-Pentanol als Lösungsvermittler herrscht im Autoklav der kleinste Dampfdruck, weil viele 2-Pentanolmoleküle noch im Teilchen eingeschlossen bleiben, die erst bei der Destillation unter Vakuum aus den Teilchen diffundieren. Die Molekülgröße spielt dabei ebenfalls eine wichtige Rolle, denn schließlich hinterlassen größere Moleküle in den Teilchen größere Hohlräume als kleinere. Der Dichteunterschied der Präparate, die mit 2-Propanol bzw. *tert.*-Butanol (die Dampfdrücke liegen sehr nah beieinander) hängt ebenfalls wie bereits gezeigt mit der Mischbarkeit der beiden Alkohole mit Wasser zusammen. 2-Propanol mischt sich besser mit Wasser (*tert.*-Butanol ist nur begrenzt mit Wasser mischbar). Dadurch werden mehr 2-Propanolmoleküle in Teilchen eingeschlossen, die nicht alle aus dem Inneren der Teilchen während des Heizens im Autoklav diffundieren können. Bei den, in dieser Arbeit durch Sol-Gel-Verfahren hergestellten Titandioxidteilchen handelt es sich um einen lockeren Feststoff mit poröser inneren Struktur (Abbildung 5.10). Wegen der in Poren enthaltenen Luft wird die gemessene Dichte auch scheinbare bzw. „apparente“ Dichte genannt.

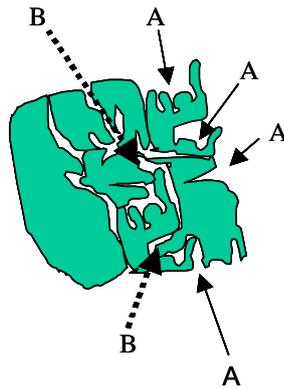


Abb. 5.10 Ausschnitt eines Titandioxidteilchens. A: für ein Lösungsmittel zugängliche und B: unzugängliche Poren

### 5.3.3 Der Einfluss von Alkoholen auf die Teilchengröße

Der lockere Aufbau der gebildeten Titandioxidteilchen spiegelt sich auch in den Teilchengrößenverteilungen der Dispersionen wieder. Im ersten Schritt der Synthese unter Druck wurden amorphe Titandioxidteilchen gebildet. Die mittleren Teilchengrößen der Titandioxidteilchen nehmen von 2-Propanol über *tert.*-Butanol und 2-Butanol bis zu 2-Pentanol ab (Abbildung 4.14, Kapitel 4). Die Proben haben enge Teilchengrößenverteilungen. Nach der Behandlung des Reaktionsgemisches im Autoklav bei 200 °C und 48 h (Schritt 2 der Synthese unter Druck) verschiebt sich die Teilchengrößenverteilung zu kleineren Teilchengrößen (Abbildung 4.15, Kapitel 4). Mit *tert.*-Butanol und 2-Pentanol bleibt die Teilchengrößenverteilung weiterhin monodispers während mit 2-Propanol und 2-Butanol als Lösungsvermittler hergestellte Proben eine völlig andere Verteilung zeigen. In diesen Fällen wurden bimodale bis multimodale Verteilungen der Teilchengrößen registriert. Das bedeutet, dass ein gewisser Anteil der Teilchen bei einigen Ansätzen durch die Druckbehandlung im Autoklav zerstört wurde, wobei die ursprüngliche Teilchenform verloren ging.

Vermutlich haben zwei Faktoren einen entscheidenden Einfluss bei der Zerstörung der Teilchen durch die Druckbehandlung im Autoklav. Zum einen ist das die Größe der Kristalle, zum anderen die Diffusion von Alkoholmolekülen aus den Teilchen (Abbildung 5.6). Weil die Teilchen nicht kompakt genug sind, können sie diesem Prozess und den im Autoklav herrschenden Bedingungen nicht standhalten und werden in Folge dessen zerstört. Mit 2-Pentanol als Lösungsvermittler ist der im Autoklav entstandene Eigendruck sehr klein, so dass in diesem Fall keine größere, unkontrollierte Zerstörung der Teilchen

eintritt. Die *tert.*-Butanolmoleküle diffundieren ganz früh (bei noch kleinen Drücken) aus den Teilchen, so dass sie auch im Vergleich zu anderen eingesetzten Alkoholen keine größeren Schäden an den Teilchen hinterlassen.

Die unterschiedliche Diffusion der Alkoholmoleküle aus den Teilchen während der Behandlung im Autoklav ist vermutlich auch dafür verantwortlich, dass eine genauere Kontrolle der Teilchengrößen nicht erreicht werden konnte. Dabei spielt die Aufheizrate eine wichtige Rolle. Die Autoklaven wurden mit einer Aufheizrate von 1,5 bis 2°C/min im Abzug mit Heizschlangen geheizt. Das Temperieren erfolgte durch Zu- oder Abfuhr der Luft im Abzug. Dies hatte zur Folge, dass die Heizrate bei wärmeren Tagen höher als bei kälteren Tagen lag, so dass die Einstellung einer konstanten und ausreichend kontrollierbaren Heizrate nicht möglich war. Des Weiteren wurde die Temperatur nicht im Inneren des Autoklavs, sondern an den Außenwänden gemessen, so dass die Innentemperatur nie exakt bestimmt werden konnte. Auch konnte der Druck im Autoklav nicht gemessen werden, so dass auch dieser Parameter nicht bekannt war.

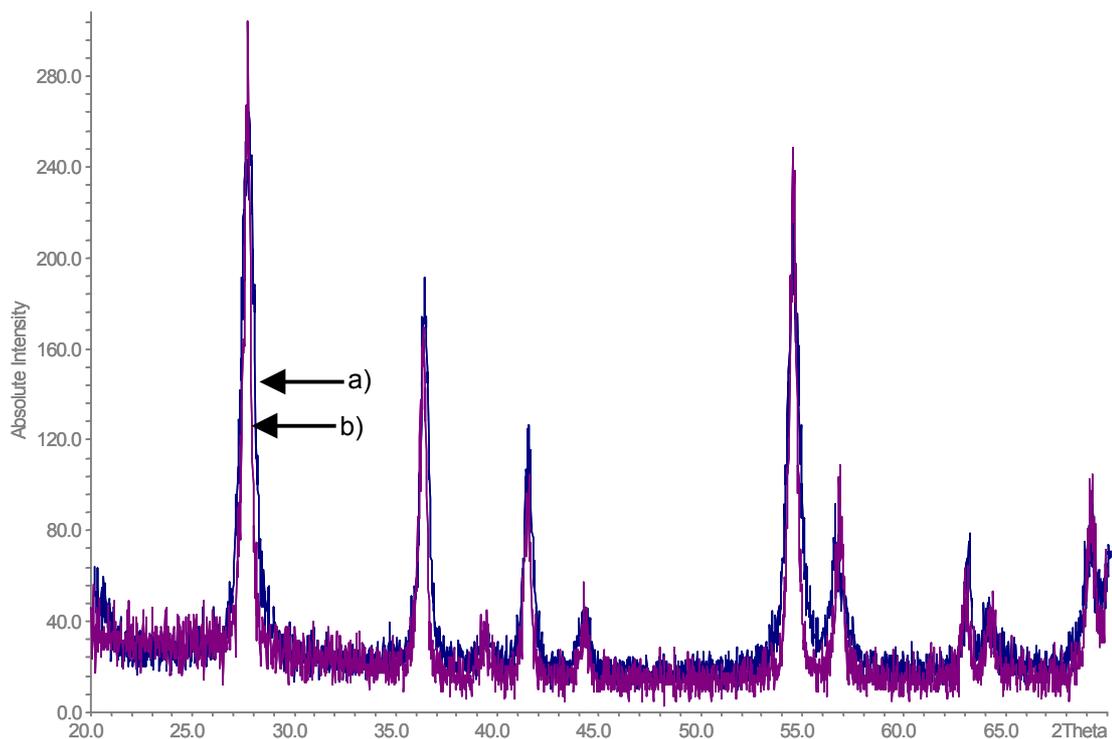
### 5.4 Der Einfluss der Temperatur und Zeit auf die Teilchenmorphologie

Die Temperatur (100-200 °C) und Reaktionszeit (48-168 h) hatten bei der Synthese unter erhöhtem Druck mit 2-Propanol, 2-Butanol, *tert.*-Butanol und 2-Pentanol als Lösungsvermittler keinen Einfluss auf die Kristallstruktur des Titandioxids, es bildete sich immer Titandioxid in der Rutilmodifikation. Durch Variation von Temperatur und Reaktionszeit konnte allerdings ein deutlicher Einfluss auf das Kristallwachstum des Rutils genommen werden. Der Einfluss von Temperatur und Reaktionszeit auf die Kristallinität der Titandioxide war bei jedem der verwendeten Alkohole ein anderer. Aus diesem Grund werden im Folgenden der Einfluss von Reaktionstemperatur und Reaktionszeit auf die Morphologie der Titandioxidpartikel für die Lösungsvermittler 2-Propanol, 2-Butanol und *tert.*-Butanol getrennt voneinander diskutiert.

#### 5.4.1 Mit 2-Propanol als Lösungsvermittler synthetisierte Titandioxidteilchen

In den Abbildungen 5.11 und 5.12 sind noch einmal beispielhaft Röntgendiffraktogramme von Proben, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler im Autoklav hergestellt wurden, dargestellt. In Abbildung 5.11 wird ein Präparat, das bei 100 °C und 48 Stunden Druckbehandlung hergestellt wurde mit einem Präparat verglichen, das bei 200 °C und

gleicher Reaktionszeit synthetisiert wurde. Abbildung 5.12 zeigt die Röntgendiffraktogramme von Präparaten, die zwar beide bei 150 °C, aber für unterschiedliche lange Zeiträume (48h bzw. 96h) der Druckbehandlung unterzogen wurden. Es ist klar zu erkennen, dass sowohl durch höhere Reaktionstemperaturen bei gleicher Reaktionszeit als auch durch längere Reaktionszeiten bei konstanter Temperatur schärfere Röntgensignale gemessen wurden. Der unterschiedliche Linienvorlauf wird durch die unterschiedliche Kristallitgröße des Rutilis hervorgerufen.



*Abb. 5.11 Absolute Darstellung von Röntgensignalen zweier Proben hergestellt bei a) 100 °C und b) 200 °C und konstanter Reaktionszeit von 48 Stunden mit 2-Propanol als Lösungsvermittler*

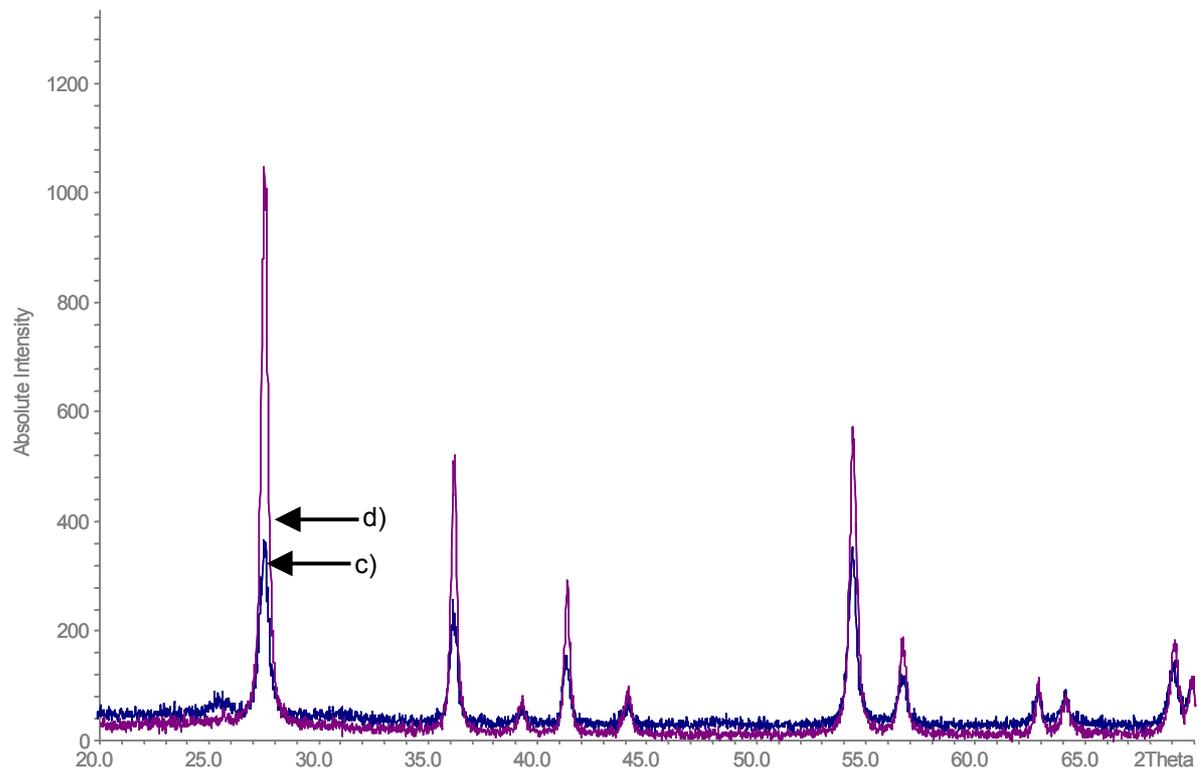


Abb. 5.12 Absolute Darstellung von Röntgenaufnahmen zweier Proben hergestellt bei einer c) Reaktionszeit von 48 h und d) 96 h und konstanter Temperatur 150 °C

Die quantitative Auswertung der Röntgenaufnahmen von Präparaten, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler synthetisiert wurden, ist in den Abbildungen 5.13 und 5.14 dargestellt. Bei konstanter Reaktionszeit zeigt sich eine deutliche Zunahme der Kristallgrößen mit steigender Temperatur (Abbildung 5.13). Im Bereich der kleineren Reaktionszeiten (48 h) verläuft die Kurve unregelmäßiger als im Bereich der größeren Reaktionszeiten (168 h). Dies ist ein weiteres Indiz für die Notwendigkeit einer sehr effizienten und gut kontrollierbaren Thermostatisierung der Druckapparatur. Bei den verwendeten einfachen Heizschlangen dauert es sehr lange, bis es zu einer konstanten Temperatureinstellung im Autoklav kommt.

Dass die Kristallgröße nicht nur eine Funktion der Reaktionstemperatur, sondern auch der Länge der Druckanwendung ist, zeigt die Abbildung 5.14. Bei einer konstanten Temperatur nehmen die Kristallitgrößen der Titandioxidpräparationen mit steigender Reaktionszeit zu.

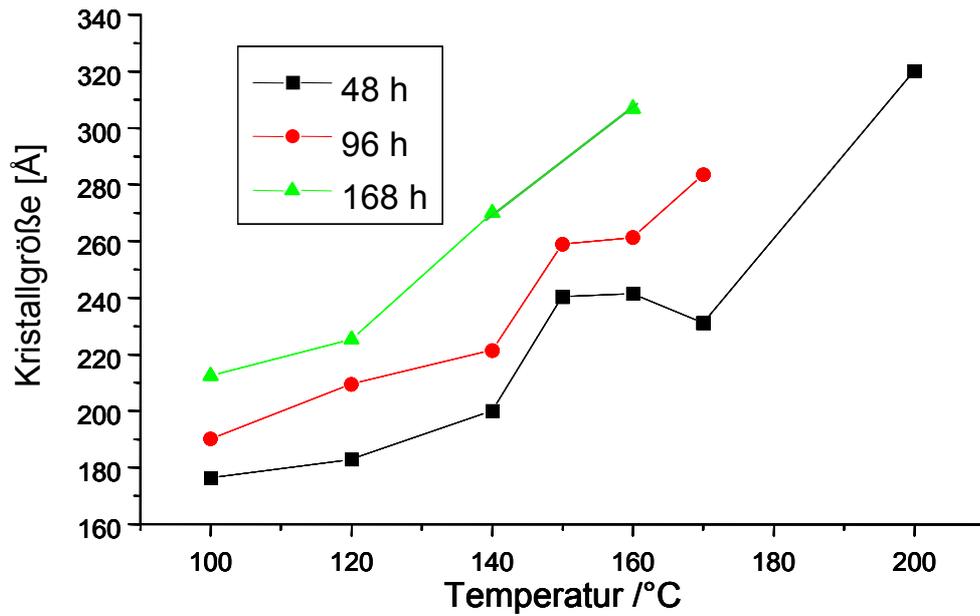


Abb. 5.13 Kristallgröße der Proben, hergestellt mit Isopropanol als Lösungsvermittler als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen Reaktionszeiten

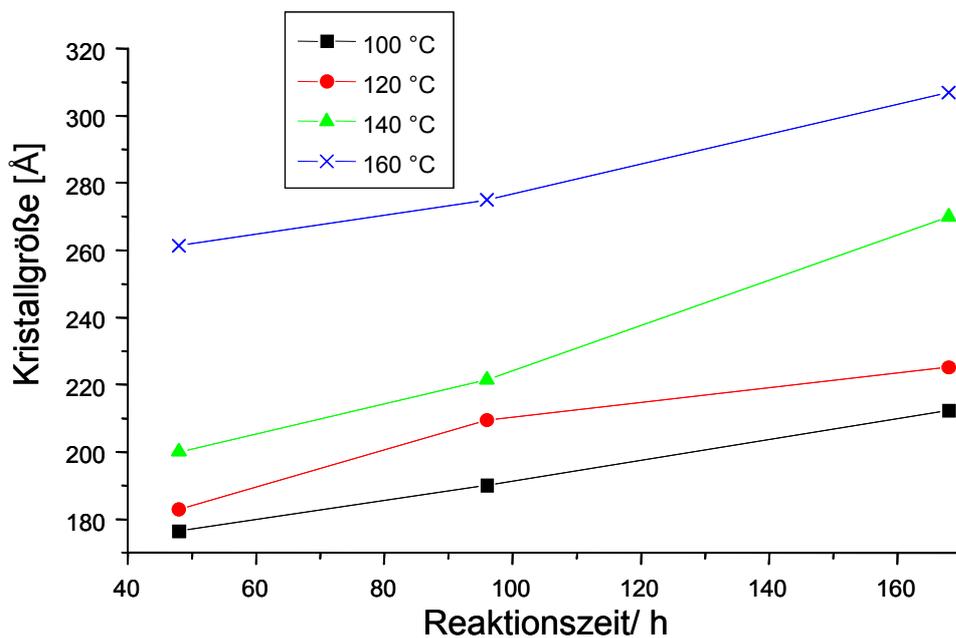


Abb. 5.14 Kristallgröße der Proben, hergestellt mit Isopropanol als Lösungsvermittler als Funktion der Reaktionszeit bei unterschiedlichen Temperaturen

Entsprechend der Kristallitgrößen wird auch die spezifische Oberfläche von Titandioxidteilchen, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden, durch Temperatur und Reaktionszeit beeinflusst. Die spezifische Oberfläche dieser Präparate

nimmt mit steigender Reaktionstemperatur bei konstanter Reaktionszeit ab. In Abbildung 5.15 sind diese Ergebnisse dargestellt. Bei einer Druckbehandlung von 48 h wird der Zahlenwert der spezifischen Oberfläche der Titandioxidteilchen im Temperaturintervall von 140 bis 170 °C nicht wesentlich beeinflusst.

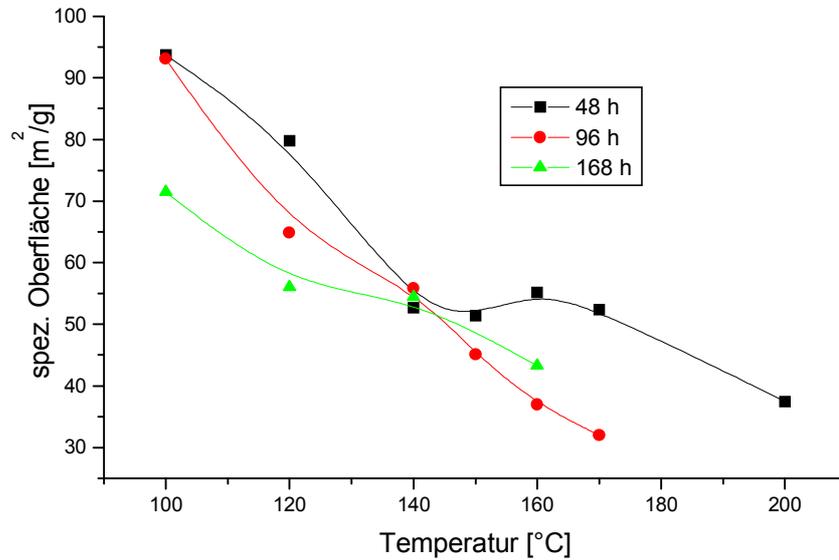


Abb. 5.15 Spezifische Oberfläche von Titandioxidteilchen als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen Reaktionszeiten

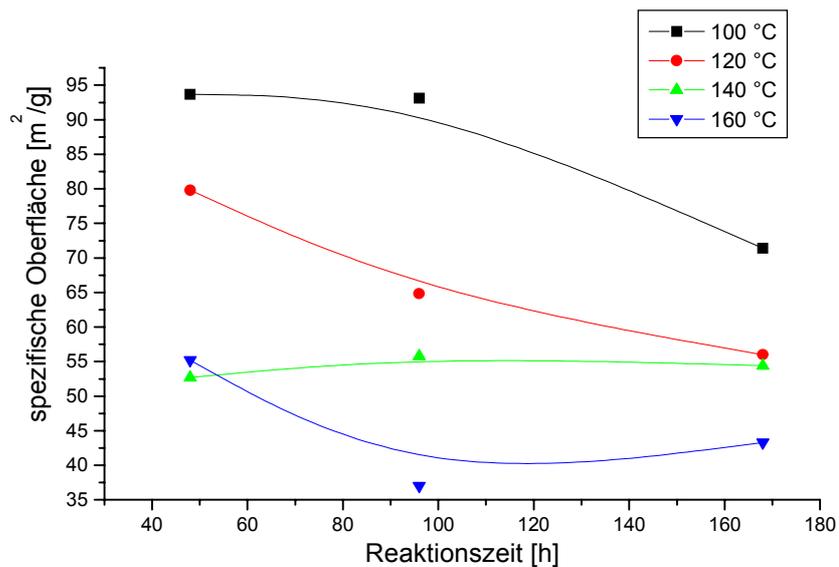


Abb. 5.16 Spezifische Oberfläche als Funktion der Reaktionszeit bei unterschiedlichen Temperaturen

Bei längeren Reaktionszeiten (96 h) verläuft die Kurve in diesem Bereich steiler (Abbildung 5.15). Bei 140 °C hat die Reaktionszeit keinen Einfluss auf die Grösse der spezifischen Oberfläche der Titandioxidteilchen. Die Kurven schneiden sich in einem Punkt. Dies ist deutlicher in der Abbildung 5.16 zu sehen. Hier sind die Zahlenwerte der spezifischen Oberfläche gegen die Reaktionszeit für konstante Reaktionstemperaturen aufgetragen. Bei längeren Reaktionszeiten (ab 96 h) und höheren Temperaturen (ab 140 °C) bleibt die spezifische Oberfläche konstant (Abbildung 5.16).

Der Zusammenhang zwischen Kristallgröße und spezifischer Oberfläche von Titandioxidteilchen, die bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten unter erhöhtem Druck hergestellt wurden, ist in den Abbildungen 5.17 bis 5.19 dargestellt. Die spezifische Oberfläche der synthetisierten Titandioxidteilchen ist ebenfalls eine Funktion der Kristallgröße. Dies ist konsistent mit dem in Kapitel 5.3.1 vorgeschlagenen Modell. Da der Dampfdruck im Autoklav eine Funktion der Temperatur ist, nimmt mit steigender Temperatur der Druck im Inneren des Reaktionsgefässes zu und es werden grössere Kristallite gebildet. Mit zunehmendem Kristallwachstum während der Behandlung des Reaktionsgemisches im Autoklav nimmt die spezifische Oberfläche ab (Abbildungen 5.17 bis 5.19).

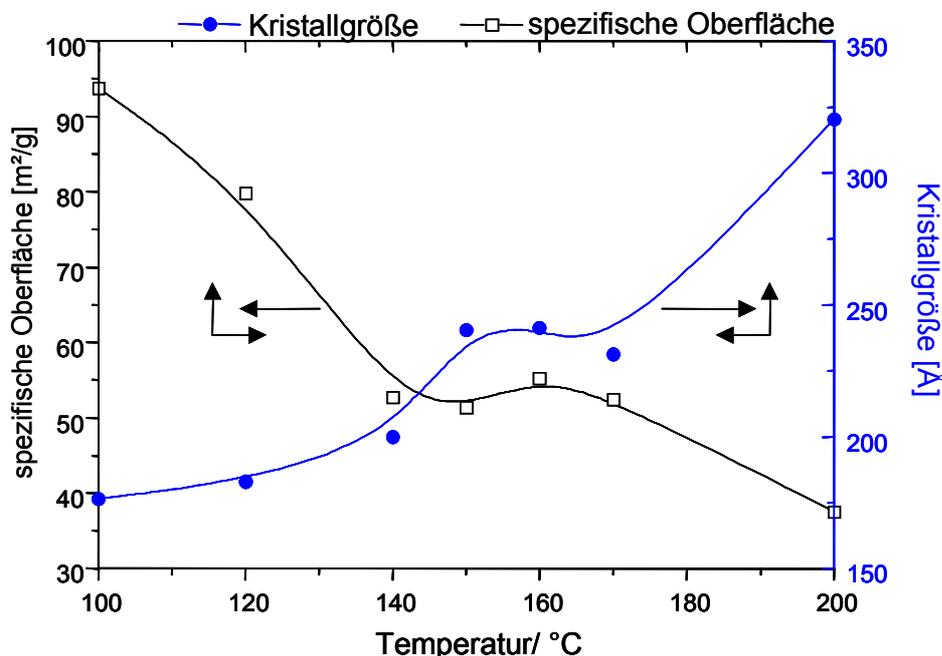


Abb. 5.17 Kristallgröße und spezifische Oberfläche von Titandioxidteilchen, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden als Funktion der Temperatur bei konstanter Reaktionszeit von 48 h

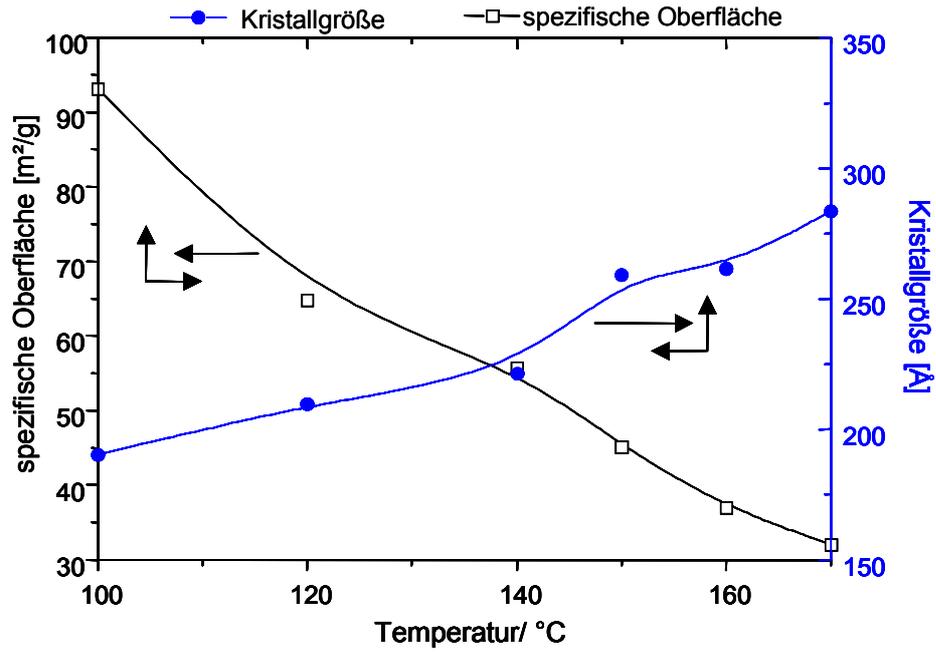


Abb. 5.18 Kristallgröße und spezifische Oberfläche von Titandioxidteilchen, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden als Funktion der Temperatur bei konstanter Reaktionszeit von 96 h

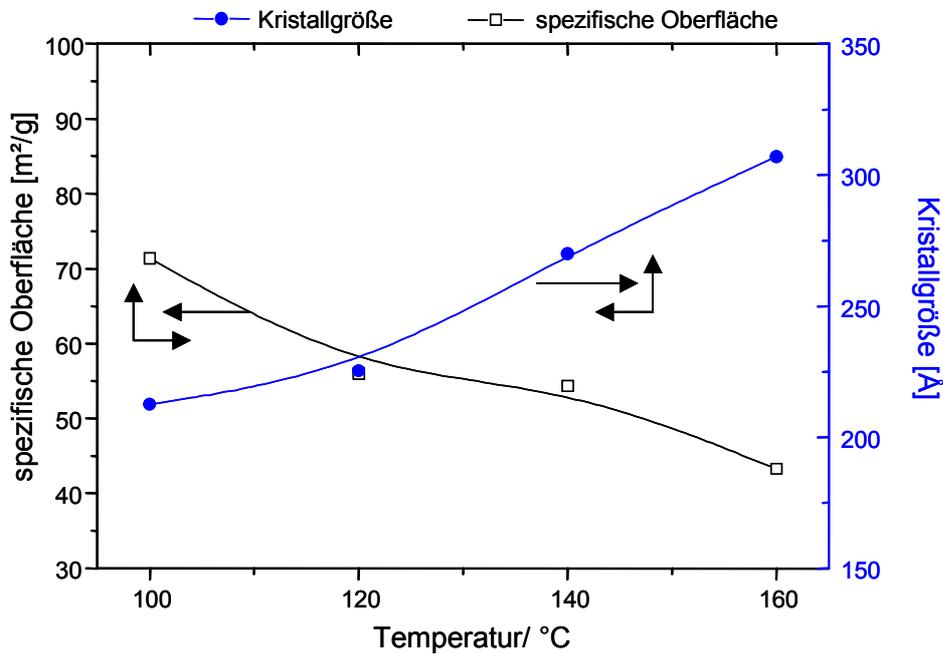


Abb. 5.19 Kristallgröße und spezifische Oberfläche von Titandioxidteilchen, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden als Funktion der Temperatur bei konstanter Reaktionszeit von 168 h

Der Einfluss von Temperatur und Zeit auf Kristallmodifikation, Kristallitgröße und spezifischer Oberfläche der Präparate sei noch einmal an einem konkreten Beispiel erläutert. Durch Hydrolyse von TTIP in Isopar wurden mit 2-Propanol als Lösungsvermittler amorphe Titandioxidteilchen (vor der Behandlung im Autoklav) hergestellt. Die amorphen Titandioxidteilchen waren mikroporös und hatten eine spezifische Oberfläche von  $765\text{m}^2/\text{g}^*$ . Durch Behandlung im Autoklav bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und 48 h bildeten sich Titandioxidkristalle in der Rutilmodifikation. Die spezifische Oberfläche der so erhaltenen Rutilteilchen nahm bis auf  $93,7\text{m}^2/\text{g}$  (bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und 48 h) ab und verringerte sich mit steigender Temperatur weiter bis auf  $37,5\text{ m}^2/\text{g}$  (bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  und 48 h). Mit steigender Temperatur erhöhte sich der Dampfdruck im Reaktionsgefäß, in folge dessen nahmen die Kristallitgrößen zu und spezifische Oberfläche der Teilchen wurde verringert. Auch die Teilchengrößenverteilung von mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellten Titandioxidteilchen verschob sich mit steigender Temperatur zu kleineren Teilchengrößen. Mit zunehmender Temperatur steigt auch der Dampfdruck des Alkohols, so dass bei höheren Temperaturen die Zerstörung der Teilchen ausgeprägter ist als bei kleineren Temperaturen. Bei niedrigen Temperaturen wurde nur ein Teil der Teilchen zerstört. Je länger die Reaktionsmischung im Autoklav behandelt wurde, umso weniger konnten die Teilchen den Bedingungen im Autoklav standhalten. Bei einer Reaktionszeit von 168 h (eine Woche) verschob sich die Teilchengrößenverteilung deutlicher zu kleineren Teilchengrößen als bei kürzeren Reaktionszeiten (96 und 48 h). Überraschender weise zeigten die gemessenen Dichten der Präparate, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden (Tabelle 4.15, Kapitel 4) in Abhängigkeit der Temperatur bzw. Reaktionszeit sehr einheitliche Zahlenwerte. Die Dichten liegen je nach Temperatur und Reaktionszeit im Bereich von  $1,737$  bis  $1,845\text{ g}/\text{cm}^3$ . Dies ergibt eine Differenz von  $0,054$  bzw.  $\pm 3\%$ . Diese kleine Differenz kann aber auch im Bereich des Messfehlers eingestuft werden, der in der Hauptsache durch Ungenauigkeiten bei der Einwaage, Redispergierung im Ultraschallbad und Füllen der Messzelle zu suchen ist. Eine Abhängigkeit der gemessenen Dichte von der Temperatur bzw. Reaktionszeit war im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festzustellen.

---

\* Die Stickstoffadsorptionsmessungen von amorphen Titandioxidteilchen ergaben eine spezifische Oberfläche von  $765\text{ m}^2/\text{g}$  mit Porendurchmesser  $< 2\text{nm}$  (Mikroporen). Ein Hinweis auf Vorhandensein größerer Poren (Makro- bzw. Mesoporen) konnte nicht festgestellt werden.

### 5.4.2 Mit 2-Butanol als Lösungsvermittler synthetisierte Titandioxidteilchen

Bei den Titandioxidpräparaten, die mit 2-Butanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden, konnte mit steigender Reaktionstemperatur ebenfalls eine Zunahme der Kristallgrößen bzw. eine Abnahme der spezifischen Oberfläche festgestellt werden (Abbildungen 5.20 und 5.21). Bei kleineren Reaktionszeiten (48 h) nimmt die Kristallgröße mit steigender Temperatur bis 150 °C nur langsam zu. Ab 150 °C steigt die Kristallgröße rapide an (Abbildung 5.20), während die spezifische Oberfläche mit steigender Temperatur (120-200 °C) kontinuierlich abnimmt. Bei längeren Reaktionszeiten (96 h) nimmt die Kristallgröße mit steigender Temperatur etwas langsamer zu (Abbildung 5.21) und die spezifische Oberfläche dementsprechend ab.

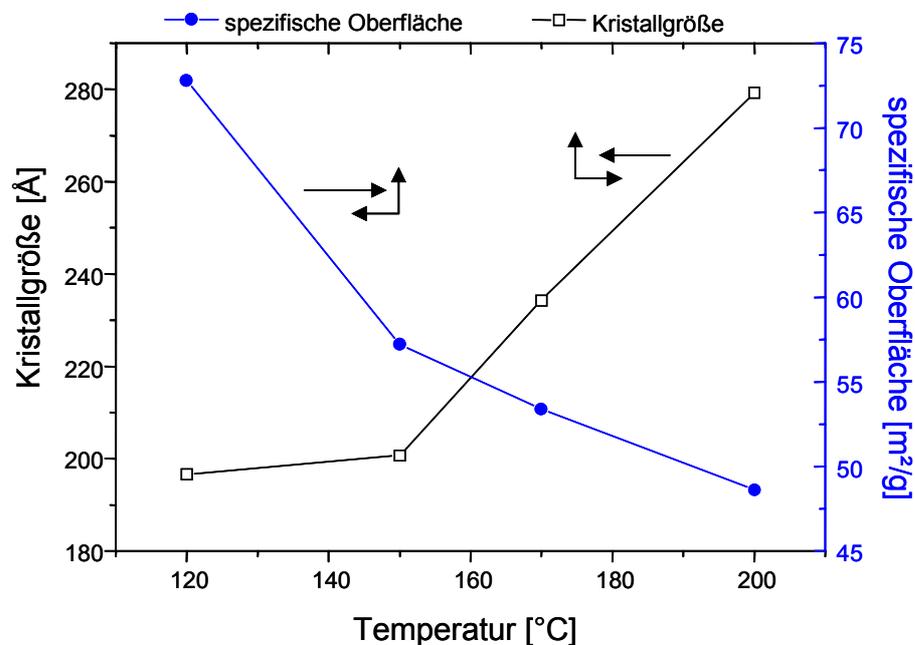


Abb. 5.20 Kristallgröße und spezifische Oberfläche von Präparaten, die mit 2-Butanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden, als Funktion der Temperatur bei konstanter Reaktionszeit von 48 h

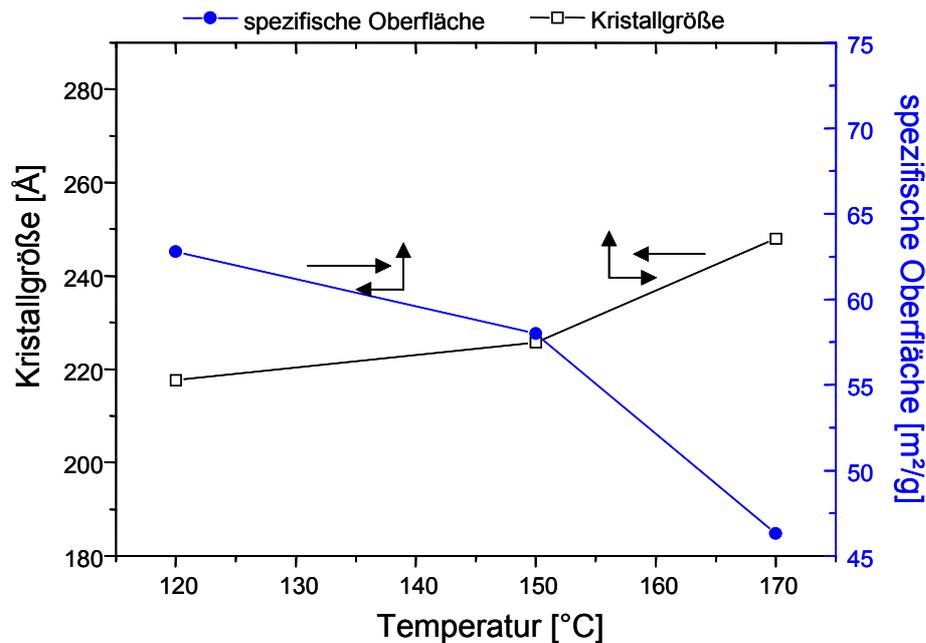


Abb. 5.21 Kristallgröße und spezifische Oberfläche von Präparaten, die mit 2-Butanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden, als Funktion der Temperatur bei konstanter Reaktionszeit von 96 h

Vergleicht man die Teilchengrößenverteilungen von Reaktionsgemischen, die mit 2-Butanol als Lösungsvermittler bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und -zeiten hergestellt wurden, einmal vor und nach der Druckbehandlung im Autoklav, dann fällt auf, dass die mit 2-Butanol synthetisierten Präparate keine deutliche Abhängigkeit der Teilchengrößenverteilung von der Reaktionszeit zeigen. Dies steht im Gegensatz zu den Titandioxidpräparaten, die mit 2-Propanol hergestellt wurden. Hier war die Teilchengrößenverteilung bzw. -zerstörung von der Reaktionszeit abhängig und die Teilchen wurden mit längerer Reaktionszeit kleiner.

Eine signifikante Abhängigkeit der gemessenen Dichte der Titandioxidteilchen von Temperatur und Reaktionszeit konnte auch hier nicht festgestellt werden. Die Dichtemessungen ergaben einen Mittelwert von  $1,718 \text{ g/cm}^3$ .

#### 5.4.3 Mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler synthetisierte Titandioxidteilchen

Bei den Präparaten, die mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler synthetisiert wurden, nahmen mit steigender Temperatur bei 48 und 96 h Kristallgröße zu und die spezifische Oberfläche ab (Abbildungen 5.22 und 5.23).

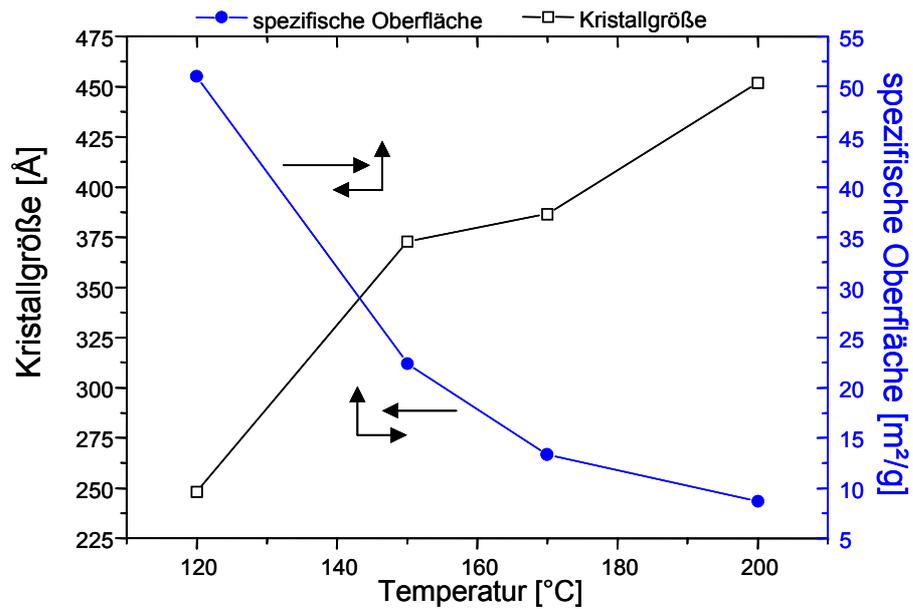


Abb. 5.22 Kristallgröße und spezifische Oberfläche von Titandioxidpräparaten, hergestellt mit tert.-Butanol als Lösungsvermittler, als Funktion der Temperatur bei konstanter Reaktionszeit von 48 h

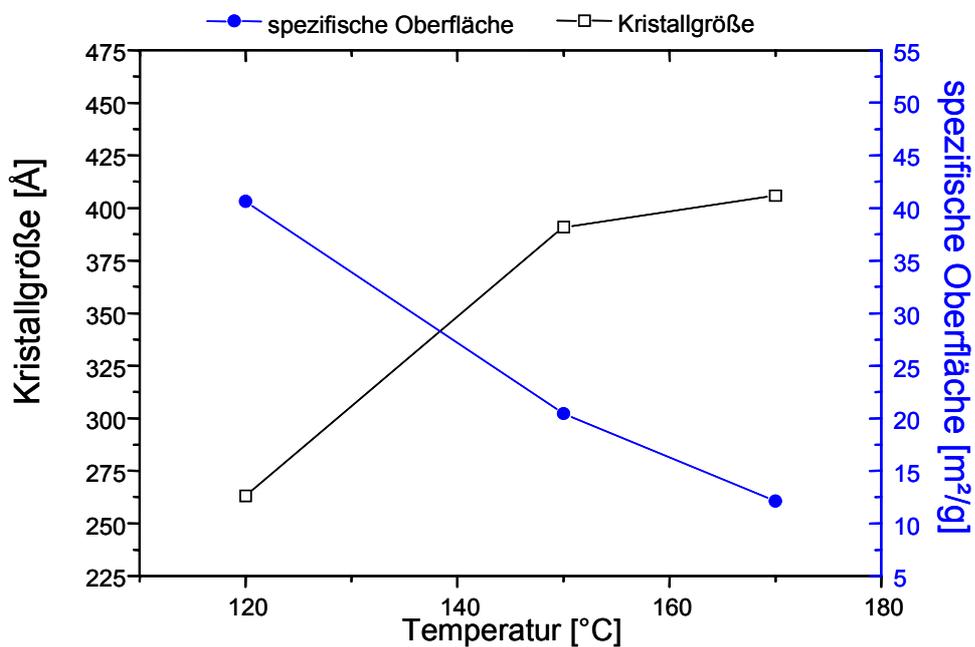


Abb. 5.23 Kristallgröße und spezifische Oberfläche von Titandioxidpräparaten, hergestellt mit tert.-Butanol als Lösungsvermittler als Funktion der Temperatur bei konstanter Reaktionszeit von 96 h

Die spezifische Oberfläche von den Präparaten, die mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden, hängt ebenfalls von der Kristallgröße ab. Mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler hatten Titandioxidpräparaten in Rutilmodifikation die kleinste spezifische Oberfläche bzw. die höchste Kristallgröße.

Mit zunehmender Temperatur und Reaktionszeit verschiebt sich die Teilchengrößenverteilung der Präparate, die mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden, zu kleineren Teilchengrößen. Allerdings lässt sich auch in diesem Fall keine eindeutige Abhängigkeit der Teilchengrößenverteilung von der Temperatur und Reaktionszeit feststellen. Die Verkleinerung bzw. Zerstörung von ursprünglichen amorphen Titandioxidteilchen nach der Behandlung im Autoklav findet auch mit *tert.*-Butanol, insbesondere bei kleineren Temperaturen und kürzeren Reaktionszeiten undefiniert statt. Bei sehr hohen Temperaturen (200 °C) und langen Reaktionszeiten (96 h) behalten aber die Proben gute monodisperse Teilchengrößenverteilung. Bei langen Reaktionszeiten (96 h) hat die Temperatur keinen großen Einfluss auf die Teilchengrößen. Die Dichtemessungen ergaben auch bei diesen Präparaten keine Abhängigkeit der gemessenen Dichte der Titandioxidteilchen von Temperatur und Reaktionszeit. Der Mittelwert für die „apparente“ Dichte der Rutilteilchen wurde zu 1,804 g/cm<sup>3</sup> bestimmt.

### 5.5 Umwandlungskinetik

Um die Umwandlungskinetik von amorphem Titandioxid zu kristallinem zu untersuchen, wurden Quarzampullen anstelle der Autoklaven verwendet. Alle Reaktionen, die in Quarzglasampullen durchgeführt wurden, verliefen bis zur 100 %-igen Umwandlung des Titandioxids in die Rutilmodifikation über Anatas bzw. Anatas-Rutil-Gemische, während im Autoklav nur Rutil erhalten wurde. Zudem wurden bei den Reaktionen im Autoklav unterschiedlich lange Reaktionszeiten zur Kristallisation des Titandioxids benötigt. Im Vergleich zu den Reaktionszeiten im Autoklav sind die Reaktionszeiten in Quarzglasampullen viel kürzer. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Wärmeübertragungsprozessen: Die Quarzampullen mit einer Wanddicke von 3 mm wurden im Siliconölbad erhitzt, während die Autoklaven mit einer Wanddicke von 11 mm aus Edelstahl mit einer Heizschlange auf die entsprechende Temperatur geheizt wurden. In den Autoklaven konnte aus technischen Gründen die Innentemperatur nicht gemessen werden, so dass nicht festgestellt werden konnte, wann sich die an den Außenwänden gemessene Temperatur im Inneren des Autoklavs eingestellt hatte. Der Vorteil bei der

Verwendung von Quarzampullen ist, dass die Innentemperatur annähernd gleich der Temperatur des Ölbad gesetzt und auch viel besser geregelt werden kann.

### 5.5.1 Der Einfluss von Temperatur und Zeit auf die Umwandlungskinetik

Die quantitative Auswertung der Röntgenaufnahmen aus den Versuchen zur Bestimmung der Umwandlungskinetik ist in der Abbildung 5.23 dargestellt (die Auswertung wird ausführlich in Anhang 8.4 beschrieben). Bei allen drei Temperaturen (100, 120 und 150 °C) nimmt mit steigender Reaktionszeit der Rutilanteil in den Proben zu. Ein Umsatz zu 100 % Rutil wird nach 60 min bei allen drei Temperaturen erreicht.

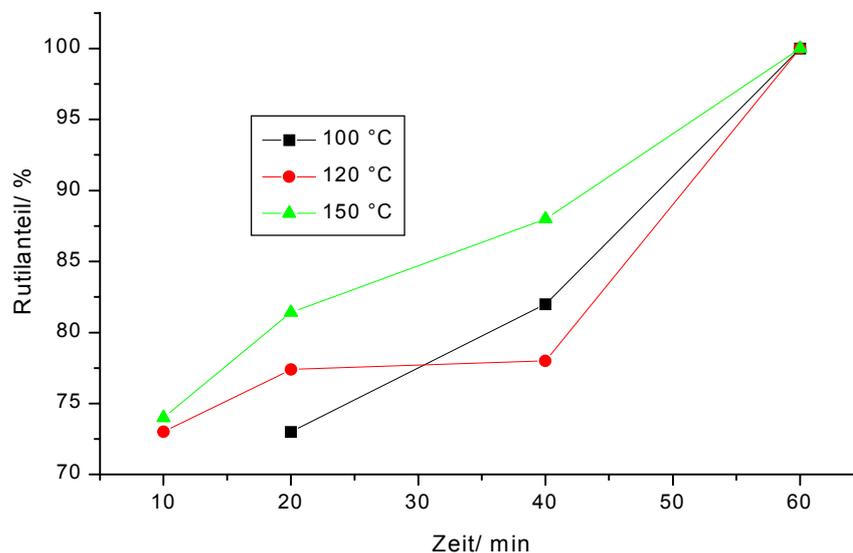


Abb. 5.23 Anteil von Anatas bzw. Rutil in den Proben, als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Salzsäurekonzentration (0,055 mol/l)

In der Abbildung 5.23 zeigt sich deutlich, dass sogar bei sehr kurzen Reaktionszeiten von 10 min und Temperaturen über 100 °C mehr als 70 % des Titandioxids in Rutil umgewandelt wurde. Das bedeutet, dass sich Rutil bei einer Salzsäurekonzentration von 0,055 mol/l mit zunehmender Reaktionszeit und im gewählten Temperaturbereich von 100 - 150 °C sehr schnell bildet. Vermutlich verläuft unter diesen Reaktionsbedingungen die Umwandlung von amorphem Titandioxid zu Rutil innerhalb weniger Minuten. Unter den vorherrschenden Bedingungen und mit der zur Verfügung stehenden technischen Möglichkeiten war die Isolierung einer reinen Anatasmodifikation nicht möglich. Um den Übergang von amorphem Titandioxid über Anatas zu Rutil untersuchen zu können, wurde

eine weitere Versuchsreihe durchgeführt. Bei diesen Experimenten wurde die Temperatur in den Quarzampullen konstant gehalten und die Salzsäurekonzentration sowie die Reaktionszeit variiert.

### 5.5.2 Der Einfluss von Salzsäurekonzentration auf die Umwandlungskinetik

Für den Einfluss der Salzsäurekonzentration auf die Umwandlungskinetik zu untersuchen, wurde die Druckreaktion in Quarzampullen bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 120 °C durchgeführt. Die Salzsäurekonzentration wurde auf 0,04 und 0,02 mol/l bei Reaktionszeiten von 20, 40 und 60 min verringert. Die Ergebnisse dieser Messungen (Abbildung 5.24) zeigen eindeutig, dass mit zunehmender Salzsäurekonzentration bei konstanter Reaktionszeit und Temperatur die Bildung von Rutilkristalliten zunimmt. Bei einer Salzsäurekonzentration von 0,02 mol/l wird nur Anatas gebildet. Die Umwandlung von Anatas zu Rutil ist eine Funktion der Salzsäurekonzentration.

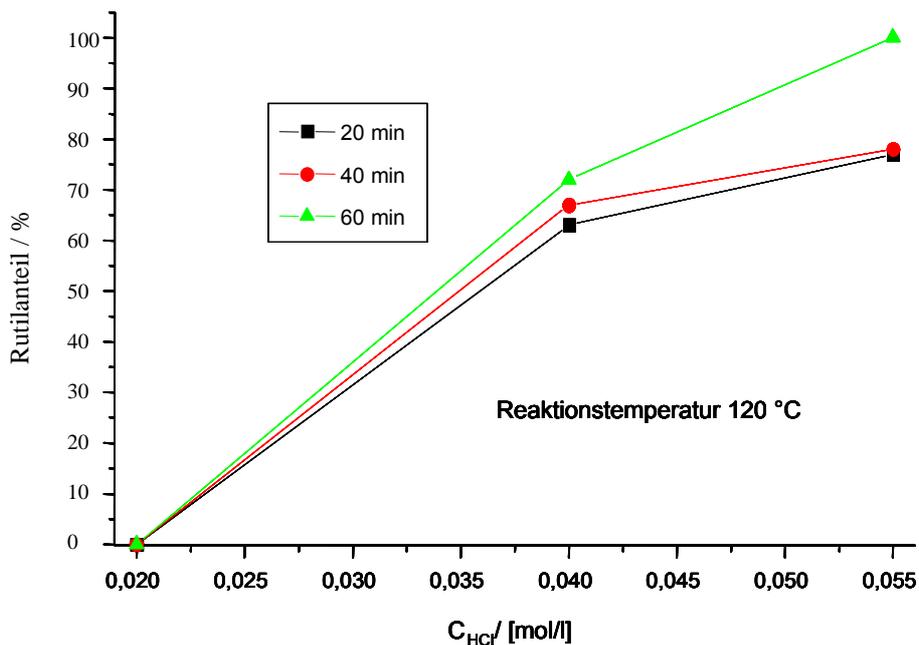


Abb. 5.24 Anteil von Anatas bzw. Rutil als Funktion der Salzsäurekonzentration bei konstanter Temperatur von 120 °C und unterschiedlichen Reaktionszeiten (0 % Rutil bedeutet 100 % Anatas)

Dies wird besonders deutlich bei einer Auftragung des gebildeten Rutilanteils gegen die Reaktionszeit (Abbildung 5.25). Bei einer Salzsäurekonzentration von 0,02 mol/l wird

unabhängig von der Reaktionszeit nur Anatase und kein Rutil gebildet. Erst durch Steigerung der Salzsäurekonzentration wandelt sich ein Teil des Titandioxids in Rutil um.

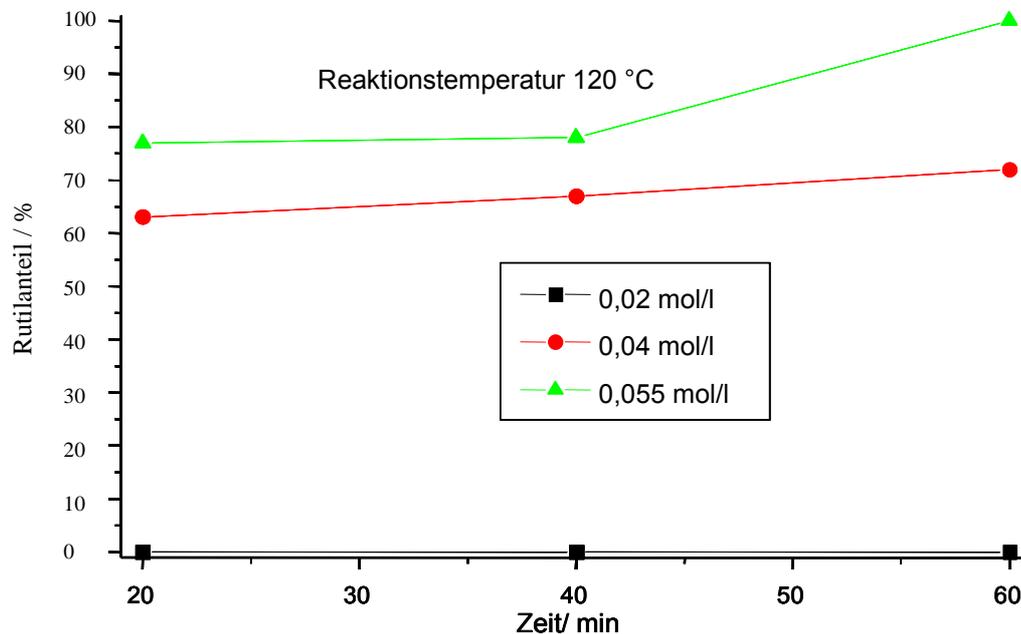


Abb. 5.25 Anteil von Anatase bzw. Rutil als Funktion der Reaktionszeiten bei konstanter Temperatur von 120 °C und verschiedenen Salzsäurekonzentrationen (0 % Rutil bedeutet 100 % Anatase)

Die Umwandlung von Anatase zu Rutil ist in der Hauptsache eine Funktion der Salzsäurekonzentration. Zwar wird die Umwandlung auch von Temperatur und Reaktionszeit bestimmt, aber die Konzentration der zugesetzten Salzsäure bleibt der bestimmende Faktor für die Umwandlung von Anatase zu Rutil. Wird die Salzsäurekonzentration niedrig gehalten, kann 100 %-iges Anatase isoliert werden. Durch Variation der Parameter wie Salzsäurekonzentration, Reaktionszeit oder Temperatur können sogar gewünschte Mischverhältnisse aus Anatase zu Rutil synthetisiert werden.

## 5.6 Kriterien für Anwendung von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H

In den Abschnitten 5.1 bis 5.4 wurden Parameter diskutiert, durch die sich Kristallmodifikation und Morphologie von Titandioxidteilchen bei der Syntheseführung in Isoparaffin H beeinflussen lassen. Der Bildungsmechanismus von Titandioxidteilchen wurde mit einem einfachen Modell beschrieben. Durch Variation von

Salzsäurekonzentration, Reaktionszeit oder Temperatur können Teilcheneigenschaften in Grenzen eingestellt werden. Für technische Anwendungen nichtwässriger Titandioxiddispersionen, wie sie in der Einleitung und Problemstellung dieser Arbeit beschrieben wurden, müssen aber stabile Dispersionen hergestellt und über lange Zeiträume stabilisiert gehalten werden. Im theoretischen Teil wurde beschrieben, dass es im Zusammenhang mit der Stabilisierung der Dispersionen verschiedene Punkte zu berücksichtigen gibt. Das sind erstens die grossen Dichtedifferenzen zwischen Kohlenwasserstoffen und Titandioxid, die zu einer schnellen Sedimentation der Titandioxidteilchen in nichtwässrigen Dispersionen führen kann und zweitens die Notwendigkeit, den Titandioxidteilchen eine permanente Ladung zu verleihen, um damit die Voraussetzungen einer elektrischen Schaltbarkeit, z. B. bei elektronischen Tinten oder Displaytechnologien zu gewährleisten. Diese werden nun im einzelnen angesprochen und diskutiert.

### **5.6.1 Angleichung der Dichte von Titandioxidteilchen und Isoparaffin H**

Ein grosses Problem für eine gute Langzeitstabilität von in Isoparaffin H dispergierten Titandioxidteilchen ist der Dichtedifferenz zwischen Dispersionsmittel (Isoparaffin H) und dispergierten Teilchen (Titandioxid). Je grösser die Dichtedifferenz ist, umso höher ist die Sedimentationsgeschwindigkeit der dispergierten Teilchen. Durch Angleichung der Dichten von Dispersionsmittel und dispergierten Teilchen („Dichte matching“) kann erreicht werden, dass die Dispersion länger stabil bleibt. Das „Dichte matching“ kann durch verschiedene Mechanismen erreicht werden. Entweder setzt man dem Dispersionsmittel viskositätserhöhende Substanzen, z. B. Polymere oder Tensidmischungen, zu und erhöht damit auch gleichzeitig die Dichte des Dispersionsmittels, oder man verringert die scheinbare „apparente“ Dichte der dispergierten Teilchen. Dies kann entweder durch Aufbringen von Polymermolekülen und/oder Ladungen auf die Oberfläche der dispergierten Teilchen geschehen oder durch einschließen von Gasbläschen oder einlagern von Molekülen mit sehr geringem spezifischen Gewicht in die dispergierten Teilchen. In dieser Arbeit wurde der letztere Weg verfolgt. Einige wichtige Ergebnisse dieser Experimente seien hier noch einmal knapp zusammengefasst: Mit den durch Hydrolyse von TTIP in Isoparaffin H hergestellten Titandioxidteilchen wurden in verschiedenen nichtwässrigen Dispersionsmitteln, z. B. Isoparaffin H, Hexan etc., Dispersionen mit unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen hergestellt. Im Vergleich mit

Referenzdispersionen, die durch dispergieren von Bayertitan R ( $\rho=4,22\text{g/cm}^3$ ) in nichtwässrigen Dispersionsmitteln hergestellt wurden, zeigten die Dispersionen mit eigenen Präparaten (5%-ige Feststoffkonzentration,  $\rho= 1.68-1,87 \text{ g/cm}^3$ ) eine sehr gute Stabilität (im Hinblick auf die Sedimentation). Die Titandioxidteilchen in den Referenzdispersionen setzten sich sehr schnell ab (nach 46 min), während die eigenen Präparate sich über mehrere Tage (bis zu 40 Tagen) nicht absetzten. Die sehr geringe Sedimentation der Rutilteilchen in Isoparaffin H und die damit einhergehende gute Langzeitstabilität der nichtwässrigen Dispersionen lässt sich zwanglos durch die hohe Porosität und die damit verbundene geringe „apparente“ Dichte der Titandioxidteilchen erklären.

### 5.6.2 Aufladung von Titandioxidteilchen in Isoparaffin H

Durch die Angleichung der „apparenten“ Dichte der Titandioxidteilchen an die Dichte des Dispersionsmittels Isoparaffin H konnten langzeitstabile nichtwässrige Titandioxiddispersionen hergestellt werden. Weitere Möglichkeiten der Stabilisierung sind die Anbringung von Ladungen an die Teilchenoberfläche und die sterische Stabilisierung durch Anknüpfung von Stabilisatormolekülen. Aus einer Kombination beider Mechanismen resultiert dann eine Art von Lyosphärenstabilisierung durch kompliziert aufgebaute Hüllen um die dispergierten Teilchen.

Die Ladungserzeugung ist ein besonders wichtiges Kriterium für eine gute Stabilität und technische Verwendbarkeit von in Isoparaffin H dispergierten Titandioxidteilchen. Das Vorhandensein der Ladungen auf der Teilchenoberfläche bewirkt eine elektrostatische Stabilisierung der dispergierten Teilchen und ermöglicht eine schaltbare gerichtete Bewegung der dispergierten Teilchen. Allerdings hängt das Zustandekommen von Ladungen an der Teilchenoberfläche sehr von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben ab.

In einem unpolaren Dispersionsmittel wie Isoparaffin H konnten Titandioxidteilchen durch monomolekulare Oberflächenschichten von Alkylaminen negativ aufgeladen werden. Wie schon in Kapitel 2 erwähnt, befinden sich an der Oberfläche der Titandioxidteilchen Hydroxylgruppen (Abbildung 5.26, Bild A). Die Aufladung von Teilchen erfolgt durch einen Protonentransfer zwischen den an der Teilchenoberfläche befindlichen Hydroxylgruppen (als Protonendonatoren) und Alkylaminen (als Protonenakzeptoren). Einige negative Oberflächenladungen werden durch adsorbierte Alkylammoniumionen kompensiert

(Abbildung 5.26, Bild B). Mit steigender Alkylaminkonzentration wird die Protonenübertragung ausgeprägter und Alkylammoniumionen werden zur Ladungsstabilisierung an der Teilchenoberfläche wie in der Abbildung 5.26, Bild C, angeordnet.

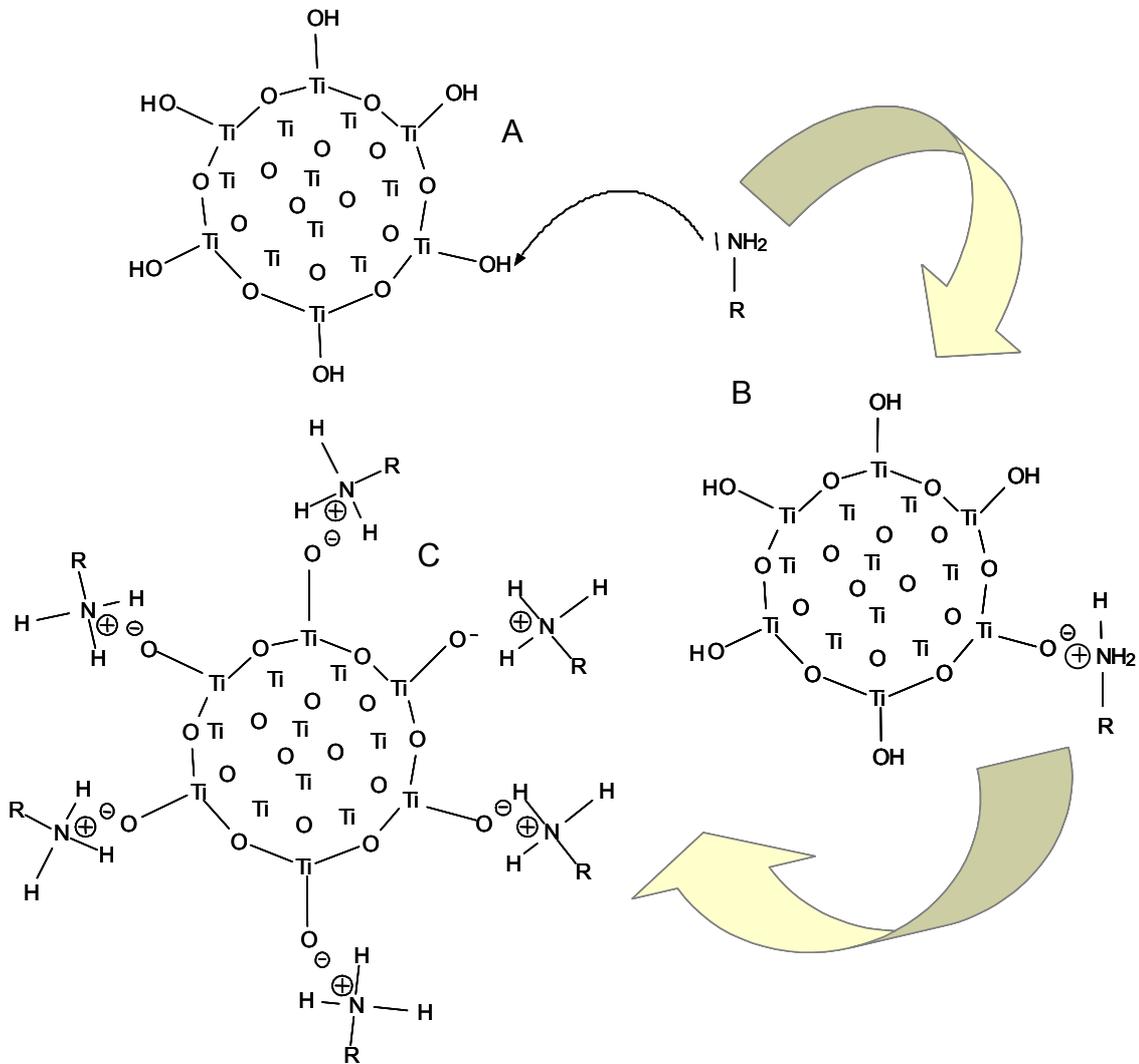


Abb. 5.26 Protonentransfer zwischen den, an der Teilchenoberfläche befindlichen Hydroxylgruppen (Protonendonatoren) und Alkylaminen (Protonenakzeptoren)

Die komplexe Überlagerung von Oberflächenbelegung mit Amin mit der Oberflächenstruktur der Titandioxidteilchen zeigte sich beim Vergleich des Verhaltens von Titandioxidpräparaten aus unterschiedlichen Präparationen. Bei Bayertitan R und eigenen Präparaten änderte sich das Zetapotential in Isoparaffin H durch einen Überschuss an Aminen zu negativeren Werten durch die Adsorption von langkettigen Alkylaminen an den Titandioxidteilchen, während bei P25 von DEGUSSA sich das Zetapotential in Isoparaffin H zu positiveren Werten durch die Überschussadsorption von langkettigen Alkylaminen

änderte. Bei der Probe von Bayer, Bayertitan R, und den eigenen Präparaten handelt es sich um Titandioxide, die aus Fällungsverfahren erhalten wurden (Bayertitan R nach dem Sulfatverfahren, die eigenen Präparationen durch Hydrolyse von TTIP), während P25 von DEGUSSA durch Flammenpyrolyse hergestellt wurde. Wurden die Proben hingegen mit einer entsprechenden Menge an Alkylamin versetzt, um die Teilchenoberfläche vollständig mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken, so wurden negative Zetapotentiale gemessen. Die an der Teilchenoberfläche vorhandene negative Ladungen weisen auf eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung in der Grenzschicht zwischen den Teilchen und dem Dispersionsmittel hin. Durch Bedeckung der Oberfläche mit monomolekularen *N,N*-Dicyclohexylaminschichten wurde nach 30 min Rühren ein Zetapotential von  $-18,8$  mV gemessen, das nach der Behandlung im Ultraschallbad weiter bis  $-28,5$  mV abnahm. Durch lichtmikroskopische Aufnahmen dieser Proben konnte gezeigt werden, dass sich die Beweglichkeit der Teilchen durch die Adsorption von monomolekularen *N,N*-Dicyclohexylaminschichten und Rühren bzw. Ultraschallbehandlung verbesserte. Parallel dazu wurden vorhandene Aggregate aus Titandioxidteilchen abgebaut und die Beweglichkeit der Teilchen im elektrischen Feld stieg an.

## 6. Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Synthese zur direkten Herstellung von Rutilteilchen in einem hydrophoben Dispersionsmittel (Isoparaffin H) entwickelt. Die Synthese erfolgte in einer zweistufigen Reaktionsfolge: Im ersten Schritt wurden durch Hydrolyse von Titantetraisopropylat (TTIP) in Mischungen von Isoparaffin H mit Ethanol, 2-Propanol, 2-Butanol, *tert.*-Butanol oder 2-Pentanol als Lösungsvermittler unter Atmosphärendruck amorphe Titandioxidteilchen hergestellt. Im zweiten Schritt der Reaktionsfolge wurde das amorphe Titandioxid, durch Druckbehandlung der Reaktionsmischung im Autoklav bei erhöhten Temperaturen ab 100 °C mit konzentrierter Salzsäure als Katalysator in kristallines Titandioxid umgewandelt. Durch Vakuumdestillation konnten Lösungsvermittler, Katalysator und Wasser aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden, wodurch in Isoparaffin H dispergierte Titandioxidteilchen zurückblieben.

Die Morphologie der synthetisierten Titandioxidteilchen wurde durch Wasserspuren im Dispersionsmittel empfindlich beeinflusst. In getrocknetem Isoparaffin H als Dispersionsmittel und mit frisch destilliertem TTIP bildeten sich kompakte kugelförmige Teilchen. Beim Einsatz ungereinigter Reaktionssubstanzen sowie ungetrocknetem Dispersionsmittel bildeten sich weniger kompakte, wolkenförmige Teilchen.

Die Kinetik der salzsäurekatalysierten Umwandlung von amorphem Titandioxid zu kristallinem Titandioxid wurde in Quarzampullen im Temperaturintervall von 100-150 °C untersucht. Bei sehr kleinen Salzsäurekonzentrationen (ab 0,02 mol/l) und einer Reaktionstemperatur von 120 °C wandelte sich amorphes Titandioxid nur zum Anatas um. Durch höhere Salzsäurekonzentrationen (0,055 mol/l) bildete sich schon nach 60 min Titandioxid in reiner Rutilmodifikation. Durch eine sorgfältige Kontrolle der Salzsäurekonzentration (von 0,02 bis 0,055 mol/l) bei konstanter Temperatur und Reaktionszeit konnten sogar gezielte Mischverhältnisse aus Anatas- und Rutilmodifikation isoliert werden.

Die mit dem ersten Reaktionsschritt hergestellten amorphen Titandioxidteilchen hatten eine monodisperse Teilchengrößenverteilung. Die mittleren Teilchengrößen wurden durch die Wahl des Lösungsvermittlers beeinflusst und nahmen in der Reihe 2-Propanol, *tert.*-Butanol, 2-Butanol, 2-Pentanol ab. Nach dem Erhitzen im Autoklav verschoben sich die Teilchengrößenverteilungen mit zunehmender Temperatur (ab 100 °C) und Reaktionszeit (ab 48 h) zu kleineren Teilchengrößen. Die Titandioxidteilchen wurden beim

Erhitzen im Autoklav durch Kristallwachstum und Herausdiffundieren des Lösungsvermittlers zerstört. Im zweiten Schritt der Reaktionsfolge konnten durch geeignete Wahl von Reaktionstemperatur, Reaktionszeit und Lösungsvermittler Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, Kristallitgröße, spezifische Oberfläche und Dichte der Titandioxidteilchen gesteuert werden.

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur von 100 bis 200 °C bei konstanter Reaktionszeit bzw. durch Verlängerung der Reaktionszeit (von 48 auf 168 h) bei konstanter Temperatur nahm die Kristallitgröße der Rutilteilchen zu. In der Reihe der Lösungsvermittler von *tert.*-Butanol über 2-Propanol und 2-Butanol bis 2-Pentanol nahm die Kristallgröße bei konstanter Temperatur und Reaktionszeit ab.

Die spezifische Oberfläche der Rutilteilchen nahm mit steigender Temperatur (von 100 bis 200 °C) bei konstanter Reaktionszeit ab. Die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Reaktionszeit ist komplex und wurde nur bei den, mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellten Präparaten untersucht. Mit steigender Reaktionszeit (von 48 bis 168 h) bei konstanten Reaktionstemperaturen von 100 und 120 °C nahm die spezifische Oberfläche ab. Bei mittleren Reaktionstemperaturen (140 °C) blieb die spezifische Oberfläche mit zunehmender Reaktionszeit konstant, während bei höheren Temperaturen (160 °C) die spezifische Oberfläche bei kürzeren Reaktionszeiten bis 96 h abnahm und erst bei Reaktionszeiten ab 96 h konstant blieb. Bei kürzeren Reaktionszeiten und niedrigen Temperaturen wurden die größten spezifischen Oberflächen erzielt. Die spezifischen Oberflächen der Titandioxidteilchen waren indirekt proportional zu den Kristallitgrößen.

Auch die Wahl des Lösungsvermittlers hatte einen signifikanten Einfluss auf die spezifische Oberfläche der Titandioxidteilchen. Rutilteilchen, die bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C und einer Reaktionszeit von 48 h mit 2-Butanol als Lösungsvermittler hergestellt wurden, hatten die größte spezifische Oberfläche (48,6 m<sup>2</sup>/g). Mit 2-Pentanol (44,3 m<sup>2</sup>/g), 2-Propanol (37,5 m<sup>2</sup>/g) und *tert.*-Butanol (8,7 m<sup>2</sup>/g) als Lösungsvermittler nahm die spezifische Oberfläche ab.

Die gemessenen scheinbaren „apparenten“ Dichten der Titandioxidteilchen stiegen in Abhängigkeit vom Lösungsvermittler 2-Pentanol über 2-Butanol und 2-Propanol bis *tert.*-Butanol von 1,68 bis auf 1,84 g/cm<sup>3</sup> an. Die Tendenz zur Zunahme der gemessenen Dichte in dieser Reihe hing von dem Dampfdruck des Lösungsvermittlers bzw. seiner Mischbarkeit mit Wasser ab. Zunehmende Reaktionstemperatur bzw. –zeit im Autoklav für einen Lösungsvermittler hatte keinen signifikanten Einfluss auf die „apparenten“ Dichten.

Titandioxidteilchen konnten durch Alkylamine in Isoparaffin H negativ geladen werden. Allerdings hängt die Aufladung der Teilchen in Isoparaffin H, die durch Alkylamine hervorgerufen wird, von der Beschaffenheit der Probe ab. Eigene Titandioxidpräparate zeigten selbst ohne Alkylamine negative Ladungen (Zetapotential von  $-13$  mV). Durch *N,N*-Dicyclohexylamin nahm das Zetapotential von eigenen Titandioxidpräparaten weiter bis auf  $-28,5$  mV ab. Titandioxidteilchen der Proben Bayertitan R und P25, die als Referenzmaterial benutzt wurden, konnten durch Alkylamine in Isoparaffin H negativ geladen werden

Im Hinblick auf die Sedimentation sind direkt in Isoparaffin H hergestellte Titandioxidpräparate sehr stabil. Auf Grund der kleinen Dichtedifferenz zwischen dispergierten Teilchen und dem Dispersionsmittel zeigten die Titandioxidpräparate bei 5% Feststoffkonzentration in Isoparaffin H sogar über 40 Tage kein Zeichen der Sedimentation. Die Referenzprobe Bayertitan R dagegen setzte sich bei gleicher Feststoffkonzentration nach 46 min ab.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin **1985**
- [2] J. Moser und M. Grätzel, *J. Amer. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6547-6555
- [3] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 376-384
- [4] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737
- [5] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49-68
- [6] J. Zorjanovic, Diplomarbeit, Universität Kiel, **1999**;
- [7] Barringer EA, Bowen HK, Fegley B, *Commun Ceramics Soc.* **1984**, C113
- [8] Barringer EA, Bowen HK, *Langmuir.* **1985**, *1*, 414
- [9] Barringer EA, Bowen HK, *Langmuir.* **1985**, *1*: 420
- [10] N.J. Marston, B. Vincent, N.G. Wright, *Progr Colloid Polym Sci.* **1998**, *109*, 278-282;
- [11] Mingmei Wu, Junbiao Long, Aihong Huang, Yuji Luo, *Langmuir.* **1999**, *15*, 8822-8825
- [12] Claus Feldmann und Hans-Otto Jungk, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, Nr. 2
- [13] David M. Antoneli und Jackie Y. Ying, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, Nr. 18
- [14] S. O'Neill and D. Fitzmaurice, *Progr Colloid Polym Sci*, **2000**, *115*: 357-360
- [15] A. Tsevis, M. Sotiropoulou, P. G. Koutsoukos, *Progr Colloid Polym Sci*, **2000**, *115*, 151-155
- [16] By Tetsu Tatsuma, Ayako Ikezawa, Yoshihisa Ohko, Tetsuya Miwa, Tomakazu Matsue, Akira Fujishima, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, No. 9
- [17] By Mary E. Turner, Timothy J. Trentler, Vicki L. Colvin, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, No. 3
- [18] Hiroshi Kominami, Masaaki Kohno and Yoshiya Kera, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1151-1156
- [19] A. Zaban, S. T. Aruna, S. Tirosh, B. A. Gregg, Y. Mastai, *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 4130-4133

- [20] Chen-Chi Wang and Jackie Y. Ying, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3113-3120
- [21] José A. Ayllón, Ana M. Peiró, Lahcen Saadun, Elena Vigil, Xavier Doménech and José Peral, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1911-1914
- [22] Ryoji Takahashi, Shoichi, Satoshi Sato, Toshiaki Sodesawa, Katsuyuki Ogura and Kazuki Nakanishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, *94*, 3161-3168
- [23] Galo J. de A. A. Soler-Illia, Laurence Rozes, Mary Kate Boggiano, Clément Sanchez, Cédric-Olier Turrin, Anne-Marie Caminade and Jean-Pierre Majoral, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, Nr. 23
- [24] Peidong Yang, Dongyuon Zhao David I. Margolese, Bradley F. Chmelka and Galen D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2813-2826
- [25] By Joachim Spatz, Stefan Mößmer, Martin Möller, Micher Kocher, Dieter Neher and Gerhard Wegner, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, No. 6
- [26] R. A. Caruso, M. Giersig, F. Willig and M. Antonietti, *Ber. Bunsenges. Phy. Chem.* **1998**, *102*, 1540-1543
- [27] J. Kim, Ki-Chang Song, O. Wilhelm and S. E. Pratsinis, *Chem. Ing. Tech.* **2001**, *73*, 461-467
- [28] John A. Rogers et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2001**, *Vol. 98*, Issue 9, 4835-4840
- [29] H. Krischner und B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft GmbH, Braunschweig/Wiesbaden, **1994**
- [30] S. Brunauer, P. H Emmet and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319
- [31] W. Ewald, Dissertation, Universität Kiel, **1995**
- [32] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373-380
- [33] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **1940**, *73*, 1723-1732

- [34] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1997**
- [35] B. Derjaguin and L. Landau, *Acta Phys-Chem USSR*, **1941**, 14, 481-491
- [36] K. Köhler und W. C. Schöpfer, *Chemie in unserer Zeit*, **1993**, 5, 248
- [37] B. Siffert, A. Jada and J. Elelie-Letsango, *J. Coll Interf Sci*, **1994**, 163, 327
- [38] B. Siffert, A. Jada and J. Elelie-Letsango, *J. Coll Interf Sci*, **1994**, 167, 281
- [39] D. H. Everett, *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1992**
- [40] N. Steunou, G. Kickelbig, K. Boubekeur and C. Sanchez, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1999**, 3653-3655.
- [41] F. Sobott, S. A. Schunk, F. Schüth and B. Brutschy, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4 No 11
- [42] E. Matijević, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 412
- [43] V. K. LaMer, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44, 1270
- [44] By M. Ocana, R. Rodriguez-Clemente and C. J Serna, *Adv. Mater.* **1995**, 7 No. 2
- [45] H. Beyer und W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**

## 8. Anhang

### 8.1 Daten aus den Röntgenaufnahmen zur Berechnung von Kristallgrößen

#### 8.1.1 Mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellte Präparate

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,7112	27,519	127,82	176,48
0,4668	36,198	199,68	
0,6548	39,246	143,25	
0,5129	41,297	184,26	
0,7279	44,041	130,95	
0,7176	54,337	138,36	
0,8657	56,499	115,73	
0,2429	62,92	426,03	
0,348	63,896	298,76	

Tab 8.1 Probe (DAZ-4), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 100 °C, 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,6238	27,517	145,73	182,94
0,4282	36,193	217,68	
0,3547	41,326	266,44	
0,7772	56,644	128,91	
0,6682	64,111	155,96	

Tab 8.2 Probe (DAZ-5), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 120 °C, 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,6382	27,548	142,44	200,04
0,4833	36,211	192,25	
0,3925	39,286	238,99	
0,4379	41,356	215,59	
0,5475	44,118	174,11	
0,57	54,409	174,19	
0,622	56,687	161,26	
0,3601	62,903	287,37	
0,6338	64,093	164,43	
0,4289	68,999	249,76	

Tab 8.3 Probe (DAZ-6), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 140 °C, 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,445	27,587	204,25	240,5
0,3322	36,227	279,57	
0,3214	39,323	282,18	
0,3675	44,164	259,21	
0,4124	54,439	240,69	
0,4496	56,712	223,10	
0,4379	64,131	237,87	
0,5434	69,098	197,17	

Tab 8.4 Probe (DAZ-7), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 150 °C, 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,5066	27,642	179,44	241,42
0,3818	36,287	243,36	
0,3297	39,377	284,51	
0,3585	41,434	263,34	
0,3968	44,19	240,23	
0,4735	54,482	209,69	
0,5561	56,76	180,37	
0,3132	62,965	330,40	
0,5066	27,642	179,44	

Tab 8.5 Probe (DAZ-8), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 160 °C, 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,4763	27,573	190,86	231,12
0,3656	36,23	254,14	
0,378	39,334	248,16	
0,3757	41,399	251,28	
0,4841	44,149	196,91	
0,4858	54,446	204,38	
0,4836	56,706	207,42	
0,291	62,905	355,61	
0,4786	64,129	217,75	
0,5814	69,133	184,71	

Tab 8.6 Probe (DAZ-9), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 170 °C, 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,3532	27,738	257,42	320,27
0,3076	36,145	301,86	
0,3423	39,422	273,93	
0,3838	41,462	245,91	
0,393	44,229	242,44	
0,1186	54,626	837,66	
0,4397	56,803	228,23	
0,3085	62,981	335,55	
0,4054	64,256	257,11	
0,4817	69,126	222,61	

Tab 8.7 Probe (DAZ-10), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 200 °C, 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,315	27,506	288,49	190,14
0,3953	36,22	235,30	
0,6713	54,65	148,01	
0,5406	56,664	185,50	
1,0166	62,923	101,79	
0,8709	64,235	119,67	
0,4251	69,181	252,23	

Tab 8.8 Probe (DAZ-11), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 100 °C, 96 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,6668	27,558	136,33	209,52
0,3496	36,079	265,78	
0,2972	36,367	312,64	
0,4414	41,4	213,88	
0,5241	44,165	181,88	
0,55	54,446	180,53	
0,6192	56,716	162,18	
0,3541	62,944	292,58	
0,5551	64,127	187,74	
0,6635	69,135	161,65	

Tab 8.9 Probe (DAZ-12), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler bei 120 °C, 96 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,5442	27,585	167,03	221,44
0,365	36,241	254,56	
0,3195	39,334	293,41	
0,3577	41,392	263,93	
0,486	44,15	196,02	
0,4989	54,429	199,02	
0,5775	56,684	173,69	
0,3063	62,922	338,245	
0,624	64,123	167,01	
0,6642	69,106	161,48	

Tab 8.10 Probe (DAZ-13), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler  
bei 140 °C, 96 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,4923	27,558	184,62	258,98
0,3232	27,468	281,15	
0,257	36,101	361,25	
0,2877	39,195	325,68	
0,3412	44,025	279,05	
0,4975	54,479	199,56	
0,352	56,594	284,80	
0,7201	62,782	143,70	
0,3737	64,03	278,58	
0,4259	68,999	251,49	

Tab 8.11 Probe (DAZ-14), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler  
bei 150 °C, 96 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,4923	27,558	184,62	261,37
0,1161	27,812	250,35	
0,336	36,262	276,45	
0,3479	41,429	271,28	
0,3141	44,058	303,16	
0,344	48,034	280,92	
0,4975	54,479	199,56	
0,4693	56,772	213,79	
0,3933	62,974	263,19	
0,3203	64,212	325,04	
0,3496	69,182	306,71	

Tab 8.12 Probe (DAZ-15), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler  
bei 160 °C, 96 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,3983	27,54	228,17	283,52
0,3306	36,156	280,87	
0,1921	36,31	483,58	
0,3421	39,288	273,97	
0,3027	41,347	311,97	
0,3522	44,114	270,42	
0,3798	54,413	261,33	
0,3905	56,691	256,84	
0,3419	62,868	302,58	
0,4305	64,133	241,96	
0,5174	69,087	207,12	

Tab 8.13 Probe (DAZ-16), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler  
bei 170 °C, 96 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,5778	27,547	157,33	212,42
0,4119	36,216	225,58	
0,3321	39,309	282,46	
0,3910	41,36	241,45	
0,4301	44,101	221,63	
0,5291	54,408	187,66	
0,5998	56,666	167,23	
0,2999	62,902	345,06	
0,721	64,113	144,54	
0,7091	69,097	151,25	

Tab 8.14 Probe (DAZ-17), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler  
bei 100 °C, 168 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,523	27,74	173,99	225,19
0,3953	36,271	235,30	
0,345	41,424	273,64	
0,3755	44,208	253,86	
0,4223	54,482	235,12	
0,4507	56,767	222,80	
0,4435	62,93	233,33	
0,5032	64,169	207,35	
0,5604	69,155	191,39	

Tab 8.15 Probe (DAZ-18), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler  
bei 120 °C, 168 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,495	27,346	183,46	269,95
0,4564	36,254	203,58	
0,1365	36,389	680,71	
0,3705	39,417	253,18	
0,3924	41,42	240,58	
0,4111	44,252	231,87	
0,498	54,466	199,38	
0,5332	56,731	188,33	
0,3237	62,953	320,06	
0,3983	64,218	261,65	
0,519	69,102	206,65	

Tab 8.16 Probe (DAZ-19), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler  
bei 140 °C, 168 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,5224	27,614	174,02	306,92
0,1225	27,737	742,86	
0,388	36,272	239,47	
0,1852	39,341	506,51	
0,3216	41,434	293,55	
0,353	44,222	270,04	
0,4161	54,482	238,62	
0,4377	56,767	229,43	
0,3548	62,955	292,01	
0,5992	64,149	173,92	
0,4971	69,147	215,76	

Tab 8.17 Probe (DAZ-20), hergestellt mit 2-Propanol als Lösungsvermittler  
bei 160 °C, 168 h

### 8.1.2 Mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler hergestellte Präparate

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,4581	27,591	198,41	248,23
0,3221	36,253	288,35	
0,276	41,372	341,86	
0,4015	44,091	237,19	
0,4194	54,405	236,64	
0,4897	56,642	204,76	
0,3471	62,94	298,16	
0,4569	64,083	227,91	
0,5335	69,025	200,79	

Tab 8.18 Probe (DAZ-21), hergestellt mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 120 °C und 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,1721	27,346	527,86	372,84
0,2785	27,552	326,33	
0,269	36,182	345,21	
0,2684	39,272	349,18	
0,2795	41,33	337,53	
0,2862	44,119	332,78	
0,3561	54,405	278,71	
0,2485	54,472	399,51	
0,2749	56,678	364,82	
0,2363	62,85	437,76	
0,2471	64,086	421,43	
0,3035	69,049	353,01	

Tab 8.19 Probe (DAZ-22), hergestellt mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 150 °C und 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,3332	27,593	272,78	386,41
0,288	36,235	322,48	
0,142	39,431	660,33	
0,2808	41,389	336,03	
0,3008	44,176	316,69	
0,2706	54,451	366,84	
0,2645	56,739	379,27	
0,2339	62,892	442,35	
0,2747	64,171	379,26	
0,2762	69,11	388,05	

Tab 8.20 Probe (DAZ-23), hergestellt mit tert.-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 170 °C und 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,2487	27,569	365,45	451,89
0,1975	36,154	470,14	
0,1939	36,253	479,01	
0,2037	39,312	460,15	
0,2173	41,362	434,19	
0,245	44,156	388,79	
0,2243	54,425	442,51	
0,2027	56,723	494,87	
0,2133	62,866	485,01	
0,2036	64,137	511,61	
0,2441	69,096	439,04	

Tab 8.21 Probe (DAZ-24), hergestellt mit tert.-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 200 °C und 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,4533	27,619	200,52	263,07
0,3041	36,277	305,44	
0,3366	39,367	278,51	
0,2933	41,422	321,75	
0,3309	44,164	287,87	
0,3896	54,457	254,80	
0,3666	56,73	273,63	
0,4097	63,012	252,70	
0,529	64,115	196,88	
0,4145	69,095	258,55	

Tab 8.22 Probe (DAZ-25), hergestellt mit tert.-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 120 °C und 96 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,5154	27,546	176,33	390,80
0,2247	27,667	404,57	
0,2375	36,273	391,09	
0,2035	41,424	463,73	
0,2614	44,195	364,45	
0,265	54,455	374,60	
0,293	56,735	342,37	
0,2044	62,908	506,24	
0,2359	64,159	441,61	
0,2419	69,098	443,04	

Tab 8.23 Probe (DAZ-26), hergestellt mit tert.-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 150 °C und 96 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,1663	27,682	546,66	405,73
0,3719	27,595	244,40	
0,291	36,256	319,17	
0,1811	39,372	517,67	
0,2266	41,414	416,44	
0,2423	44,2	393,19	
0,2771	54,453	358,24	
0,2805	56,747	357,65	
0,2236	62,897	462,74	
0,2547	64,158	409,02	
0,2448	69,11	437,82	

Tab 8.24 Probe (DAZ-27), hergestellt mit tert.-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 170 °C und 96 h

### 8.1.3 Mit 2-Butanol als Lösungsvermittler hergestellte Präparate

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,5687	27,558	159,68	196,59
0,3575	36,238	259,90	
0,3902	39,372	240,40	
0,5768	41,371	163,67	
0,3754	44,134	254,47	
0,4487	54,391	221,28	
0,7562	56,654	132,64	
0,7405	63,821	140,57	
0,5439	69,009	196,71	

Tab 8.25 Probe (DAZ-28), hergestellt mit 2-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 120 °C und 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,4857	27,454	187,08	200,72
0,4528	27,602	200,74	
0,4087	36,193	227,21	
0,4016	39,275	233,37	
0,4186	41,333	225,37	
0,5062	44,099	188,14	
0,5116	54,362	193,95	
0,5567	56,616	180,09	
0,3292	62,877	314,27	
0,625	64,031	166,56	
1,1759	69,165	91,17	

Tab 8.26 Probe (DAZ-29), hergestellt mit 2-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 150 °C und 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,5076	27,536	179,04	247,94
0,3781	36,193	245,60	
0,2856	39,285	328,16	
0,3673	41,347	256,86	
0,5209	44,107	182,83	
0,4631	54,38	214,28	
0,5033	56,656	199,24	
0,2594	62,869	398,82	
0,4154	64,073	250,67	
0,4785	69,041	223,89	

Tab 8.27 Probe (DAZ-30), hergestellt mit 2-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 170 °C und 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,4315	27,514	210,60	279,32
0,3287	36,16	282,49	
0,2241	39,281	418,22	
0,3155	41,319	299,01	
0,4145	44,09	229,75	
0,4166	54,376	238,20	
0,4581	56,661	218,91	
0,2505	62,845	412,93	
0,4327	64,078	240,65	
0,4418	69,042	242,49	

Tab 8.28 Probe(DAZ-31), hergestellt mit 2-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 200 °C und 48 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,5575	27,569	163,06	217,70
0,3267	36,228	284,41	
0,3717	41,348	253,98	
0,4401	44,079	216,59	
0,4909	54,387	202,26	
0,6518	56,624	153,89	
0,3557	62,918	290,92	
0,533	64,051	195,52	
0,5393	69,02	198,63	

Tab 8.29 Probe(DAZ-32), hergestellt mit 2-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 120 °C und 96 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,6596	27,596	137,80	225,71
0,3644	36,258	254,88	
0,3603	41,405	261,90	
0,5175	54,423	191,79	
0,5746	56,672	174,53	
0,3581	62,903	288,95	
0,4082	64,119	255,15	
0,4452	69,044	240,64	

Tab 8.30 Probe(DAZ-33), hergestellt mit 2-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 150 °C und 96 h

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,5239	27,548	173,47	234,31
0,376	36,206	246,98	
0,3705	39,3	252,98	
0,3624	41,35	260,33	
0,4364	44,131	218,25	
0,4489	54,4	221,08	
0,5079	56,676	197,45	
0,2874	62,888	360,01	
0,4696	64,105	221,77	
0,5615	69,061	190,82	

Tab 8.31 Probe(DAZ-34), hergestellt mit 2-Butanol als Lösungsvermittler  
bei 170 °C und 96 h

#### 8.1.4 Mit 2-Pentanol als Lösungsvermittler hergestelltes Präparat

Halbwerts -breite $H_B$	$2\theta$	Durchmesser D [Å]	Mittelwert [Å]
0,5148	27,671	176,59	261,48
0,4281	36,325	217,01	
0,1468	39,329	638,54	
0,4589	41,479	205,68	
0,6061	44,259	157,21	
0,4804	54,529	206,71	
0,4389	56,824	228,66	

Tab 8.32 Probe(DAZ-35), hergestellt mit 2-Pentanol als Lösungsvermittler  
bei 200 °C und 48 h

## 8.2 Mikroporenanalyse<sup>31)</sup>

Poren können in Abhängigkeit von ihrem Radius das Adsorptionsverhalten stark beeinflussen. Nach IUPAC (1972) unterscheidet man:

	Porenweite
Mikroporen	$\varnothing < 2 \text{ nm}$
Mesoporen	$2 \text{ nm} < \varnothing < 50 \text{ nm}$
Makroporen	$\varnothing > 50 \text{ nm}$

Es ist jedoch sinnvoll, die Mikroporen weiter zu unterteilen. Die Mikroporen mit einem Radius kleiner 0,7 nm werden als Ultramikroporen, die größeren als Supermikroporen bezeichnet.

Ist das Adsorbens mikroporös, so erhält man sowohl eine zu große Oberfläche als auch zu großen  $C_{\text{BET}}$ -Wert. Um trotzdem Aussagen über die Oberfläche und Mikroporenvolumen machen zu können, wurden mehrere Methoden entwickelt. Dabei kann man zwei Gruppen unterscheiden. Die eine basiert auf Standard- bzw. Vergleichisothermen, die andere auf thermodynamischen Grundlagen. In dieser Arbeit wurde die Mikroporenanalyse durch Isothermenauswertung an einem sogenannten  $t$ -Diagramm durchgeführt. Die Isothermenauswertung kann auch an einem  $\sigma$ -Diagramm<sup>31)</sup> durchgeführt werden. Diese Methode wird hier nicht weiter behandelt, sondern auf Literaturstellen verwiesen.

### 8.2.1 Erstellung eines $t$ -Diagramms

Zur Erstellung eines  $t$ -Diagramms wird eine porenfreie Standardisotherme benötigt. Bei den  $t$ -Diagrammen wird für jeden Druck  $p/p^\circ$  die adsorbierte Gasmenge  $n$  der experimentell ermittelten Isotherme gegen die statistische Schichtdicke  $t$  der Standardisothermen aufgetragen. Die statistische Schichtdicke wird aus der Standardisotherme für jeden Druck  $p/p^\circ$  berechnet:

$$t = \frac{n}{n_m} \sigma \quad [\text{nm}] \quad (\text{Gl. 8.1})$$

$\sigma$  ist die Dicke einer Adsorbatschicht. Zeigen Standardisotherme und experimentelle Isotherme ein gleiches Adsorptionsverhalten d. h. besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den adsorbierten Mengen beider Isothermen, kann man durch die  $t$ -Kurve eine Gerade legen, die durch den Ursprung verläuft. Es gilt:

$$n = \frac{n_m}{\sigma} t \quad (\text{Gl. 8.2})$$

Daher ist die Steigung der  $t$ -Gerade:

$$s_t = \frac{n}{t} = \frac{n_m}{\sigma} \quad (\text{Gl. 8.3})$$

Wenn der Platzbedarf  $a_m$  eines Moleküls auf der Oberfläche des Adsorbens in  $\text{m}^2/\text{Molekül}$  und  $n_m$  in der Dimension  $\text{mol/g}$  Adsorbens angegeben ist, errechnet man die Oberfläche  $S$  in  $\text{m}^2/\text{g}$  Adsorbens folgendermaßen:

$$S = n_m a_m N_A \quad (\text{Gl. 8.4})$$

so ergibt sich mit der Gleichung 8.3:

$$S = a_m N_A s_t \sigma \quad [\text{m}^2/\text{g}] \quad (\text{Gl. 8.5})$$

Da jedes Adsorptiv einen bestimmten  $\sigma$ -Wert hat, muss an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass es sich in dieser Arbeit um Stickstoff als Adsorptiv handelt.

### 8.2.2 Isothermenauswertung mit dem $t$ -Diagramm

In Ultramikroporen überlappen die Oberflächenpotentiale der gegenüberliegenden Porenwände zu einem resultierenden, größeren Potential. Die Adsorption in solchen Poren ist mit wesentlich größeren Adsorptionsenergien verbunden als die Adsorption auf äußerer Oberfläche. Dadurch bedingt ist die Adsorption in den Ultramikroporen schon bei sehr kleinen Drücken ( $p/p^\circ < 0,01$ ) abgeschlossen. Die obere Grenze ist dabei schwer zu ziehen, da sie von der Porengeometrie, Polarisierbarkeit des Adsorptivs und dem

Durchmesser  $\square$  der Adsorptivmoleküle abhängt. Der Vorgang der Ultramikroporenfüllung wird als *primärer Prozess* bezeichnet. Ist eine Probe ausschließlich ultramikroporös, so wird ihre Isotherme gegenüber der einer porenfreien zu größeren adsorbierten Volumina parallelverschoben. Die BET-Oberfläche ist zu groß.

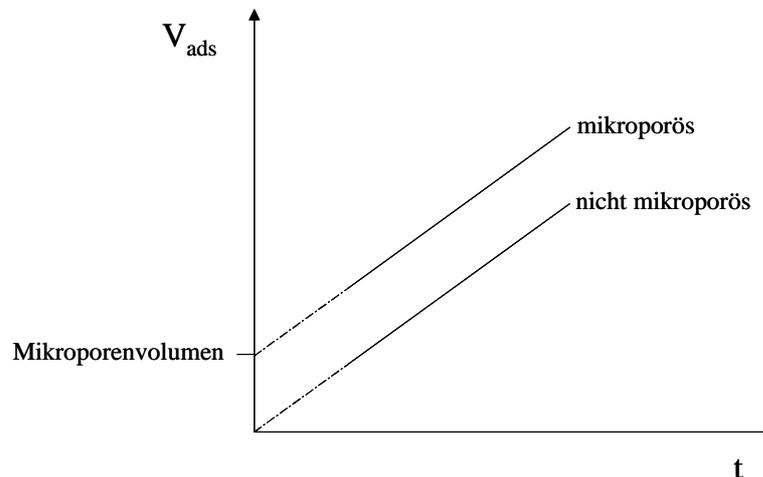
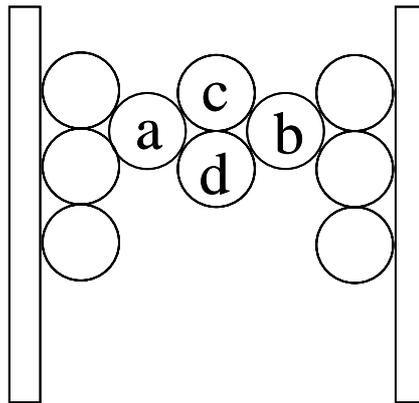


Abb. 8.1 Einfluss von Mikroporen im  $t$ -Diagramm

Die  $t$ -Kurve einer rein ultramikroporösen Substanz verläuft immer noch linear, jedoch schneidet sie die positive Volumenachse. Das Ultramikroporenvolumen ist direkt am Ordinatenabschnitt ablesbar (Abbildung 8.1) und den Wert für die äußere Oberfläche kann man aus der Steigung nach Gleichung 8.5 ermitteln.

Die Adsorption in den etwas größeren Supermikroporen verläuft ohne erhöhte Wärmetönung. Diese Poren werden durch einen kooperativen Mechanismus (*sekundärer Prozess*) gefüllt (Abbildung 8.2). Wenn sich auf einer Porenoberfläche eine Monoschicht gebildet hat und die Moleküle (a) und (b) adsorbiert werden, ist die Kondensation von (c) und (d) begünstigt. Die Moleküle (c) und (d) erleichtern wiederum die Kondensation weiterer Moleküle. Die Supermikroporenfüllung kann sich bis zu  $p/p^\circ = 0,4 - 0,5$  hinziehen. Die Supermikroporen können zu einem verstärkten Knie in der Isotherme führen. Ihre Anwesenheit ist aber im Vergleich zu den Ultramikroporen schwer zu erkennen. Auch die Supermikroporen lassen die BET-Oberfläche zu groß werden.



*Abb. 8.2 Adsorption durch den sekundären Prozess*

Supermikroporösen Substanzen ergeben gekrümmte  $t$ -Kurven, wobei die Art der Krümmung von der Porenradienverteilung abhängt. Ist die  $t$ -Kurve nur bei kleinen Drücken gekrümmt und besitzt im höheren Druckbereich noch einen linearen Teil, so kann man durch diesen eine Gerade legen. Aus der Steigung wird die äußere Oberfläche berechnet und am Ordinatenabschnitt das Gesamtmikroporenvolumen abgelesen. Besitzt die  $t$ -Kurven keinen linearen Bereich, so ist eine Auswertung schwierig, weil die Grenze zwischen Mikro- und Mesoporenfüllung verschwindet.

### 8.3 Daten aus den Teilchengrößenmessungen

In den Tabellen 8.33 bis 8.38 sind die Daten aus den Teilchengrößenmessungen dargestellt. Mit D: Teilchengröße [nm] und G: Volumenverteilung der Teilchen [%].

Aus diesen Daten wurden die in Kapitel 4 vorgestellten 3D-Diagramme der Teilchengrößenverteilung dargestellt. Die in Tabellen angegebene Temperaturen sind die Temperaturen bei denen die Reaktionen im Autoklaven durchgeführt wurden.

#### 8.3.1 Mit unterschiedlichen Alkoholen als Lösungsvermittler hergestellte Präparate

2-Propanol (S2)		tert.-Butanol (S4)		2-Butanol (S3)		2-Pentanol (S5)	
D [nm]	G [%]						
354,9	17	183	11	81	35	92,3	30
391,9	15	199	33	90	55	92,7	68
432,8	17	216	66	100	76	93,2	100
478	2	235	53	111	92	93,8	83
527,9	100	255	23	123	100	94	66
		277	6	137	96		
				152	84		
				169	67		
				188	51		
				209	40		
200 °C und 48 h (DAZ-10)		200 °C und 48 h (DAZ-24)		200 °C und 48 h (DAZ-31)		200 °C und 48 h (DAZ-35)	
56,3	100	128,3	32	55,4	47	52,8	43
64,2	89	140,6	51	109,9	17	57,5	84
141,7	31	154	46	123,2	72	62,5	100
161,7	59	168,7	20	138,2	100	68	59
184,5	99			154,9	66	74	21
210,5	95			173,7	53		
240,2	45			194,7	20		

Tab. 8.33 Teilchengrößenverteilungen der Proben vor und nach der Behandlung im Autoklav bei 200 °C und 48 h, die mit unterschiedlichen Alkoholen als Lösungsvermittler synthetisiert wurden

## 8.3.2 Mit 2-Propanol als Lösungsvermittler hergestellte Präparate

amorph (S2)		100 °C (DAZ-4)		120 °C (DAZ-5)		140 °C (DAZ-6)		150 °C (DAZ-7)	
D [nm]	G [%]	D [nm]	G [%]	D [nm]	G [%]	D [nm]	G [%]	D [nm]	G [%]
354,9	17	68,8	53	75,1	2	66,8	17	57,1	9
391,9	15	82,8	100	81,8	6	68,7	55	62,9	17
432,8	17	99,5	79	89	8	70,5	100	69,2	14
478	2	119,7	41	96,9	8	72,5	87	76,2	6
527,9	100	143,9	8	105,5	4	74,5	49	394,1	4
		361,8	9	114,8	2	121,5	15	434	7
		435,1	16	410,1	1	124,9	33	487,1	2
		523,2	72	446,5	1	128,3	38	526,6	100
				486	0	131,8	23		
				529	100	135	8		
160 °C (DAZ-8)		170 °C (DAZ-9)		200 °C (DAZ-10)					
48,8	74	71,8	2	56,3	100				
52,4	100	77,6	8	64,2	89				
56,2	89	83,9	13	141,7	31				
60,3	26	90,7	12	161,7	59				
201,7	8	98,1	6	184,5	99				
216,5	39	106	2	210,5	95				
232,5	56	397,8	2	240,2	45				
249,6	42	522	100						
267,9	20								
287,6	7								

Tab. 8.34 Teilchengrößenverteilung der Proben, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler synthetisiert wurden. Vor und nach der Behandlung im Autoklav bei unterschiedlichen Temperaturen und konstanter Reaktionszeit (48 h).

amorph (S2)		100 °C (DAZ-11)		120 °C (DAZ-12)		140 °C (DAZ-13)		150 °C (DAZ-14)	
D [nm]	G [%]								
354,9	17	44,9	81	74,5	5	55,2	34	100,8	26
391,9	15	51,1	100	79,7	47	58,7	100	108,7	90
432,8	17	58,2	82	85,3	90	62,4	97	117,3	100
478	2	66,3	24	91,2	100	66,4	63	126,5	78
527,9	100	164,8	1	97,6	60	188,9	23	255,8	14
		187,7	1	140,4	19	200,8	51	272,9	42
		213,8	12	329,9	2	213,6	89	291,2	72
		243,5	9	353	32	227,1	57	310,8	77
		277,3	7	377,7	27	241,5	23	331,6	42
		315,8	3	404,2	21			353,9	7
				432,5	9				
160 °C (DAZ-15)		170 °C (DAZ-16)							
49	49	73,3	9						
52	100	77,2	68						
55,2	91	81,3	100						
58,5	46	85,6	68						
160,2	4	90,1	33						
170	11	227,7	34						
180,4	19	239,7	50						
191,4	17	252,4	51						
203	10	265,7	26						
215,4	2	279,8	10						

Tab. 8.35 Teilchengrößenverteilung der Proben, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler synthetisiert wurden. Vor und nach der Behandlung im Autoklav bei unterschiedlichen Temperaturen und konstanter Reaktionszeit (96 h).

amorph (S2)		100 °C (DAZ-17)		120 °C (DAZ-18)		140 °C (DAZ-19)		160 °C (DAZ-20)	
D [nm]	G [%]	D [nm]	G [%]	D [nm]	G [%]	D [nm]	G [%]	D [nm]	G [%]
354,9	17	37,6	71	47,5	21	55,4	26	82,1	58
391,9	15	41,9	93	52,2	23	58,6	100	86,3	100
432,8	17	46,8	100	57,3	12	62,6	98	90,6	93
478	2	52,2	55	91	97	65,6	70	95,2	41
527,9	100	58,2	21	100	100	181,2	9	232,2	21
		80,8	47	109	51	191,7	26	244	32
		90,1	78	120,4	18	202,8	39	256,4	29
		100,5	86	334,7	3	214,6	33		
		112,1	47	367,3	8	227,1	14		
		125	17	403,1	6				
				442,4	2				

Tab. 8.36 Teilchengrößenverteilung der Proben, die mit 2-Propanol als Lösungsvermittler synthetisiert wurden. Vor und nach der Behandlung im Autoklav bei unterschiedlichen Temperaturen und konstanter Reaktionszeit (168 h).

### 8.3.3 Mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler hergestellte Präparate

Reaktionszeit 48 h									
amorph (S4)		120 °C (DAZ-21)		150 °C (DAZ-22)		170 °C (DAZ-23)		200 °C (DAZ-24)	
D [nm]	G [%]								
183	11	42,4	100	86,5	17	162,6	17	128,3	32
199	33	45,5	90	90,7	46	178	57	140,6	51
216	66	48,9	66	95,1	44	194,9	94	154	46
235	53	177,4	12	99,7	27	213,5	100	168,7	20
255	23	190,5	32	222,1	40	233,8	46		
277	6	204,7	54	232,8	78				
		219,9	48	244	100				
		236,2	20	255	60				
		253,7	3	268,2	28				
Reaktionszeit 96 h									
120 °C (DAZ-25)		150 °C (DAZ-26)		170 °C (DAZ-27)					
D [nm]	G [%]								
121,3	37	100	33	140	3				
129	74	104	100	141	28				
137	100	109,5	87	142	100				
145	71	114,6	60	142,7	57				
154	36								
164	6								

Tab. 8.37 Teilchengrößenverteilung der Proben, die mit *tert.*-Butanol als Lösungsvermittler synthetisiert wurden. Vor und nach der Behandlung im Autoklav bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten (48 und 96 h).

## 8.3.4 Mit 2-Butanol als Lösungsvermittler hergestellte Präparate

Reaktionszeit 48 h									
amorph (S3)		120 °C (DAZ-28)		150 °C (DAZ-29)		170 °C (DAZ-30)		200 °C (DAZ-31)	
D [nm]	G [%]								
81	35	35,1	40	72,8	41	48,4	100	55,4	47
90	55	37,4	100	81,5	78	55,8	47	109,9	17
100	76	39,8	97	91,1	100	64,4	19	123,2	72
111	92	42,4	57	101,9	68			138,2	100
123	100	130,2	8	114	32			154,9	66
137	96	138,6	16	127,5	6			173,3	53
152	84	147,5	20					194,7	20
169	67	157	14						
188	51	167,1	6						
209	40	177,8	1						
233	29								
Reaktionszeit 96 h									
120 °C (DAZ-32)		150 °C (DAZ-33)		170 °C (DAZ-34)					
39,9	46	73,8	8	78,3	23				
42,5	98	77,5	69	84,7	64				
45,3	100	81,5	100	91,6	100				
48,3	57	85,6	81	99,1	90				
51,4	11	89,9	32	107,2	51				
141,8	4	94,5	2	115,9	14				
151,1	8								
161	11								
171,5	8								
182,8	4								

Tab. 8.38 Teilchengrößenverteilung der Proben, die mit 2-Butanol als Lösungsvermittler synthetisiert wurden. Vor und nach der Behandlung im Autoklav bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten (48 und 96 h).

#### **8.4 Quantitative Auswertung von Röntgenaufnahmen zur Bestimmung der Umwandlungskinetik von amorphem Titandioxid zu kristallinem**

Die quantitative Auswertung von Röntgenaufnahmen zur Bestimmung der Umwandlungskinetik von amorphem Titandioxid zu kristallinem wurde wie folgt vorgenommen:

Elf Proben aus reinem Anatas\* und Rutil\*\* wurden in bestimmten Verhältnissen (Anatas:Rutil; 0:100; 10:90; 20:80; 30:70; 40:60; 50:50; 60:40; 70:30; 80:20; 90:10 und 100:0) vorbereitet. An diesen Proben wurde schließlich Kristallstrukturanalyse ermittelt. Diese Pulveraufnahmen wurden als Referenz verwendet. Aus den Referenzaufnahmen wurde nun die Fläche unter den Röntgensignalen für Anatas und Rutil bestimmt. Anschließend wurde die Differenz aus den Flächen unter der für Anatas und Rutil typische Röntgensignale bestimmt und als Referenzwerte benutzt.

Aus den Röntgenaufnahmen der selbsthergestellten Proben wurden ebenfalls die Flächen unter den für Anatas und Rutil typischen Signalen und deren Differenzen bestimmt. Aus dem Vergleich dieser Werten mit den Referenzwerten wurde quantitativ der Anatas- bzw. Rutilanteil in den Proben ermittelt.

---

\* Probe von Sachtleben E131 mit 100 %-igem Anatasanteil, Herstellerangaben

\*\* Bayertitan R mit über 98 %-igem Rutilanteil, Herstellerangaben