

**Praktikum Grundlagen der
Materialwissenschaften
4. Semester**



FH MÜNSTER
University of Applied Sciences



FB Chemieingenieurwesen
Department of Chemical Engineering

Fachbereich Chemieingenieurwesen
Labor für Anorganische Chemie
und Angewandte Materialwissenschaft

Praktikumsanleitung

TiO₂-Nanopartikel
Version 05/2020

Herstellung von TiO₂-Nanopartikeln

Theoretische Grundlagen und Verwendung

Unter den anorganischen Pigmenten besitzt TiO₂ eine besonders große Bedeutung, was durch seinen hohen Anteil von ca. 60% am gesamten Weltmarkt für Pigmente eindrucksvoll dokumentiert wird. Der Grund für die jährliche Produktion von mehr als drei Millionen Tonnen Titandioxid liegt in seinen einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften und den damit verbundenen vielfältigen Einsatzmöglichkeiten. Einerseits besitzt TiO₂ je nach Modifikation eine Bandlücke von 3.2 eV (Rutil) bzw. 3.5 eV (Anatas), womit TiO₂ ein Weißpigment mit einer hohen Brechkraft für sichtbares Licht ist. Demnach ist TiO₂ das Standardpigment für weiße Dispersionsfarben mit hoher Deckkraft. Andererseits ist die Bandlücke so niedrig, dass UV-B und auch UV-A Strahlung wirkungsvoll absorbiert wird. Somit findet TiO₂, vor allem in der Rutilmodifikation, als UV-Schutzpigment Anwendung. Zum Beispiel enthalten Sonnenschutzcremes 5 - 10 Vol-% TiO₂ Partikel, wodurch auch die milchig-weiße Farbe dieser Cremes hervorgerufen wird. Will man TiO₂ als transparente Beschichtung verwenden, z.B. im Bautenschutz oder als transparente Holzschutzfarbe, muss man allerdings Nanopartikel einsetzen, um die Streukraft zu reduzieren. Teilchen mit einer Größe kleiner als ca. 50 nm streuen sichtbares Licht nicht mehr, wodurch Dispersionen dieser Teilchen nahezu transparent werden. Darüber hinaus zeigen sehr kleine Teilchen (< 10 nm) eine Abhängigkeit der Bandlücke von der mittleren Teilchengröße, d.h. mit fallenden Teilchenradius beobachtet man eine Blauverschiebung bzw. eine Vergrößerung der Bandlücke. Nanoskalige TiO₂-Partikel besitzen ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis und somit eine beträchtliche katalytische Aktivität bzgl. der heterogenen Katalyse. Während die hohe katalytische Aktivität nanoskaliger TiO₂-Pigmente für Schutzbeschichtung von Nachteil ist und deshalb durch Dotierungen, wie z.B. Al³⁺, reduziert werden muss, kann sie für andere Anwendungsbereiche nutzbringend eingesetzt werden. Dies geschieht z.B. beim Einsatz von TiO₂-Nanopartikeln in der photokatalytischen Wasser- bzw. Luftreinigung. Hier werden an der Oberfläche der TiO₂-Partikel nach der Absorption von UV-A Strahlung Radikale, u.a. Hydroxylradikale, gebildet, die nachfolgend organische Schadstoffe in der Luft oder im Wasser oxidativ abbauen. Schließlich finden nanoskalige TiO₂-Partikel auch Anwendung in neuartigen Solarzellen, und zwar in den nach dem Erfinder Prof. Michael Graetzel benannten Graetzel-Zellen. Hier wird eine TiO₂-Nanopartikelschicht zur Ladungstrennung verwendet, d.h. nach einer durch Licht induzierten Anregung von Farbstoffmolekülen in der Solarzelle, werden negative Ladungsträger in die TiO₂-Schicht injiziert und dann über eine transparente Elektrode abgeführt.

Experimenteller Teil

Erforderliche Chemikalien

Diethylenglykol
TiCl₄
Aceton
Methylenblau-Lsg.

Präparationsvorschrift

60 ml Diethylenglykol werden unter N₂-Atmosphäre in einen 100 ml Dreihalskolben überführt und im Ölbad unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Die Zugabe von 2 ml TiCl₄ mittels Pasteurpipette erfolgt zügig und unter starkem Rühren, da TiCl₄ durch Luftfeuchtigkeit sehr schnell hydrolysiert (Achtung: Bildung von HCl-Dämpfen). Die Temperatur der nun gelb gefärbten Reaktionslösung wird auf 75 °C erhöht und die Lösung dann mit 1 ml H₂O versetzt. Die weitere Reaktion wird ca. 5 Stunden bei 160 °C unter N₂ und Rückfluss durchgeführt. Der Kolben wird unter N₂ mit Stopfen verschlossen und bei Raumtemperatur über Nacht gelagert.

Der Ansatz wird in ein Becherglas gefüllt mit 100 ml eisgekühltem Aceton eingegossen, 10 min. gealtert und bei einer Drehzahl von $U = 3500 \text{ min}^{-1}$ 10 Minuten zentrifugiert. Der weiße Niederschlag muss 5x mit Aceton gewaschen werden, bevor er im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet wird. Man erhält ein hell gelb gefärbtes Pulver, welches in Wasser redispersierbar ist.

Charakterisierung und Protokoll

Eine Mikrospatelspitze des Produktes wird in H₂O im Ultraschallbad dispergiert. Die Partikelgrößenbestimmung erfolgt im Malvern Nanosizer (Küvette aus Polystyrol).

Die Aufnahme des Absorptionsspektrums erfolgt am Ocean Optics Spektrometer (Küvette aus PMMA).

Weiterhin erstellen Sie ein Röntgenpulverdiffraktogramm zur Ermittlung der vorliegenden Modifikation. Die Ermittlung der Kristallitgröße d sollte auch rechnerisch mit Hilfe der Debye-Scherrer-Gleichung erfolgen.

$$\Delta(2\theta) = \frac{0,89 \lambda}{d \cos\theta}$$

wobei die Reflexbreite $\Delta(2\theta)$ bei der halben Reflexhöhe gemessen wird (Bitte mit Bleistift ins Diffraktogramm einzeichnen). Der Winkel θ wird als Bogenmaß eingesetzt. Die Wellenlänge λ bezieht sich auf die Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung der Röntgenröhre, wobei Sie die entsprechende Wellenlänge der Literatur entnehmen sollen.

Ein Teil der Partikel wird bei 600 °C (Haltezeit nach Absprache) gesintert. Hiervon wird erneut ein XRD sowie ein Reflexionsspektrum aufgenommen.

Vergleichen Sie die Röntgendiffraktogramme und die Spektren.

Beschreiben Sie die Rolle des Diethylenglykols bei der Synthese.

Katalytischer Abbau von Methylenblau

Zuerst wird ein kommerzielles Produkt, TiO₂ (P25 Fa. Evonik), verwendet. 30 mg werden im Ultraschallbad in 100 ml H₂O dispergiert, dann unter Rühren (mind. Stufe 5) weitere 200 ml H₂O und 5,5 ml der ausstehenden Methylenblau-Stammlsg. zugegeben. Nach Aufsetzen des LED-Aufbaus mit dem Lichtleiterstab rührt man erst einmal 15 min. ohne Bestrahlung. Danach erhöht man die Spannung am Netzteil auf ca. 4,3 V und regelt dann den Strom auf 0,37 A hoch. Jetzt zieht man mit einer Pasteurpipette ca. 5 ml aus der Lösung, überführt diese in ein Zentrifugenglas und zentrifugiert die Schwebeteilchen ab (2 min. 4500 min⁻¹). Am UV-VIS-Spektrometer wird dann die Absorbanz bei 665 nm ermittelt. Die Messwertaufnahme erfolgt mindestens alle 10 min. Das Zentrifugat und der Überstand werden dem Reaktionsgefäß wieder zugeführt.

Da die selbst hergestellten und geheizten Partikel eine kleinere Oberfläche besitzen als das durch Sprühpyrolyse erzeugte kommerzielle Produkt, werden für die Messung hier 200 mg benötigt. Die Vorgehensweise bleibt gleich.

Auswertung

1. Auftragung Absorbanz über die Zeit
2. Auftragung $\ln(A_0/A)$ über die Zeit
3. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k der Abbaureaktion