

Titandioxid

NEUE ANWENDUNGEN FÜR EIN MASSENPRODUKT

Titandioxid (TiO₂) wird in zwei Kristallmodifikationen, Rutil und Anatas, seit dem frühen 20. Jahrhundert großtechnisch hergestellt. Die weltweite Produktionsmenge liegt derzeit bei knapp unter fünf Millionen Tonnen pro Jahr. Titandioxid wird eingesetzt als Weißpigment in Farben, als UV-Blocker in Sonnenschutzlotionen und Kunststoffen. Drei Wissenschaftler vom Institut für Technische Chemie zeigen, wie Titandioxid im Energie- und Umweltsektor zum Einsatz kommen kann.

Im Jahr 1972 publizierten Fujishima und Honda ihre Beobachtung, dass Wasser in einer photoelektrochemischen Zelle an einer Rutil-Einkristallelektrode bei Belichten mit ultraviolettem Licht zu Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird. Wenig später berichtete eine kanadische Arbeitsgruppe, dass sehr toxische polychlorierte Biphenyle in einer wässrigen Anatas-Suspension unter Lichteinwirkung zu Kohlendioxid, Wasser und Mineral Säuren mineralisiert werden. Diese Beobachtungen bildeten den Auftakt zu einer Vielzahl von experimentellen und theoretischen Untersuchungen an Titandioxid und Titandioxidhaltigen Materialien, deren Ergebnisse Anwendungen in den Bereichen heterogene Photokatalyse, Photovoltaik, Photo- und Elektrochromie sowie Sensorik erwarten lassen. Diese Anwendungen können grob in die Bereiche »Energie« und »Umwelt« eingeteilt werden.

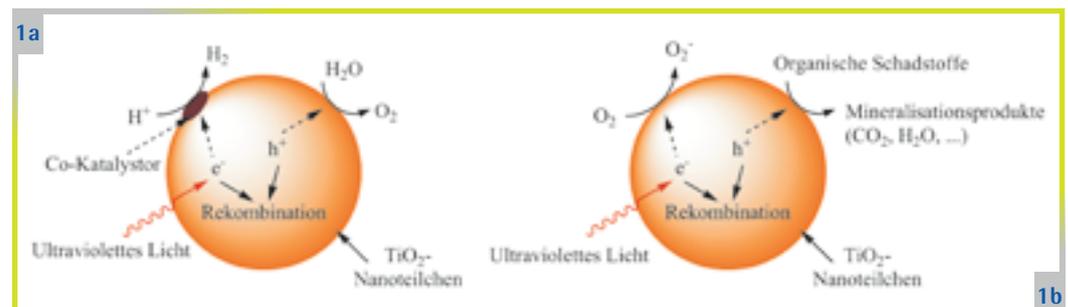
Titandioxid ist ein Halbleiter. Dies bedeutet bekanntlich, dass das mit Elektronen gefüllte Valenzband durch eine

Bandlücke von dem Leitungsband getrennt ist. Durch die Absorption von Lichtquanten mit einer Energie, die größer ist als die für die Überwindung der Bandlücke notwendige Energie, werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt; es bilden sich Elektron-Loch-Paare. Im Falle des Titandioxids ist die Anregung nur mit ultraviolettem Licht möglich. Die Elektron-Loch-Paare rekombinieren im Halbleiter innerhalb von wenigen Nanosekunden oder sie wandern an die Oberfläche des Materials und reagieren dort via Elektronentransfer mit redoxaktiven Stoffen (Elektronenakzeptoren und -donatoren), die sich nahe dieser Oberfläche aufhalten. Solche Redoxreaktionen, die im Falle des Titandioxids auch durch den UV-Anteil im Sonnenlicht eingeleitet werden, können für die Bildung von Wasserstoff als Energieträger oder für die chemisch-oxidative Reinigung der Umwelt von Schadstoffen genutzt werden. Abbildung 1 zeigt eine einfache schematische Darstellung dieser Prozesse.

Titandioxid gilt derzeit als der vielversprechendste heterogene Photokatalysator, da es ungiftig, langzeitstabil sowie als Massenchemikalie preiswert in großen Mengen verfügbar ist. Es wird daher allgemein erwartet, dass Titandioxid eine bedeutende Rolle bei der Lösung von Problemen im Energie- und Umweltsektor durch die effiziente Nutzung des Sonnenlichts in technischen Systemen spielen wird. Als eine besonders aussichtsreiche Anwendung photokatalytischer Systeme gilt die Bildung von Energieträgern aus organischen Abfallstoffen, also zum Beispiel die Produktion von Wasserstoff unter gleichzeitiger oxidativer Mineralisation organischer Umweltschadstoffe in der Abwasserbehandlung.

Um diese Erwartungen erfüllen zu können, sind jedoch einfache Syntheserouten notwendig, die zu Titandioxid-Nanomaterialien mit verschiedenen Kristallstrukturen (Anatas, Rutil, Brookit) und definierter Geometrie beziehungsweise Nanostruktur füh-

Abbildung 1
Heterogene Photokatalyse an Titandioxid-Nanoteilchen: Photokatalytische Spaltung von Wasser (a) und photokatalytische Mineralisation von organischen Schadstoffen (b)



ren. Im Arbeitskreis »Photokatalyse und Nanotechnologie« des Instituts für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover wurden daher vor Kurzem neue Titandioxid-Nanomaterialien, darunter hochgeordnete, mesoporöse Anatas-Nanostrukturen und Brookit-Nanostäbchen, aus gut zugänglichen Ausgangsprodukten unter technisch einfachen Bedingungen synthetisiert (Abbildung 2).

Im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Titandioxid-Photokatalysatoren zeigten diese neuen Materialien eine deutlich größere Aktivität für die Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser und die oxidative Zerstörung von Methanol als Modellverbindung für Umweltschadstoffe. Die beiden hier vorgestellten Photokatalysatoren mussten jedoch ebenso wie die kommerziell erhältlichen Photokatalysatoren mit Platin-Nanopartikeln als Kokatalysatoren beladen werden. Diese Platin-Nanoteilchen dienen als Senke für die angeregten Elektronen. Sie erhöhen die Lebensdauer der Elektronenloch-Paare und katalysieren die Bildung von molekularem Wasserstoff.

Obwohl also der Nachweis der Eignung von Titandioxid als Katalysator für die photokatalytische Erzeugung von Wasserstoff aus organisch belastetem Wasser geführt wurde, sind weitere Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen notwendig. Es ist eine wissenschaftliche Herausforderung, Titandioxid dahingehend zu modifizieren, dass es nicht nur durch ultraviolettes, sondern auch durch sichtbares Licht angeregt wird. Der Austausch des teuren Edelmetalls Platin durch einen preiswerteren Kokatalysator ist eine weitere Aufgabe.

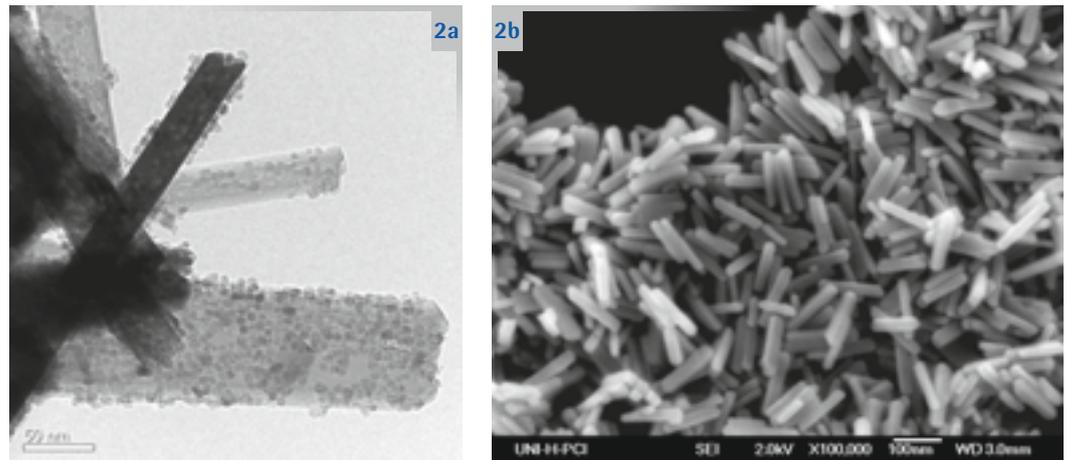
Ein bereits zur Anwendungsreife geführtes Einsatzgebiet für photokatalytisch aktive Titandioxid-Nanomaterialien

bilden die so genannten selbstreinigenden Schichten auf Glas und Keramiken. Produkte mit dieser Funktion sind seit etwa zehn Jahren auf dem Markt. Sie basieren auf einer 1995 publizierten Beobachtung einer japanischen Arbeitsgruppe: Wasser, das auf einer längere Zeit im Dunkeln gelagerten Titandioxid-Schicht Tropfen ausbildet, spreitet auf einer mit ultraviolettem Licht belichteten Titandioxid-Schicht

sehr gute selbstreinigende Eigenschaften, da Schmutzpartikel teilweise photokatalytisch zerstört und außerdem durch Wasser fortgeschwemmt werden. Abhängig von der Beschichtung und den Umgebungsbedingungen hat dieser superhydrophile Zustand eine Lebensdauer von mehreren Tagen.

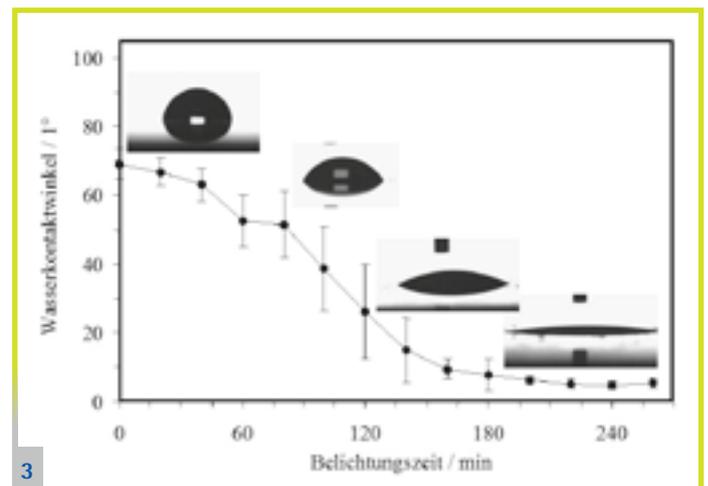
Mit der lichtinduzierten Superhydrophilie geht ein weiterer

Abbildung 2
Elektronenmikroskopische Aufnahme von Rutil-Nanostäbchen, die mit Anatas-Partikeln überzogen sind (a), und von Brookit-Nanostäbchen (b)



auf und benetzt diese ohne Tropfenbildung vollständig (Abbildung 3). Die Oberfläche des mit Titandioxid beschichteten Werkstücks wird superhydrophil. Diese Änderung im Benetzungsverhalten wird bereits durch sehr geringe Intensitäten des ultravioletten Lichts ausgelöst.

Diese angeblich zufällig gemachte Beobachtung erweiterte das Anwendungsfeld der Photokatalyse erheblich. Schmutz, der sich auf diesen Titandioxid-Schichten sammelt, muss nicht vollständig photokatalytisch zerstört werden, um eine Oberfläche sauber zu halten, sondern es reicht aus, wenn Wasser auf der superhydrophilen Oberfläche unter den Schmutz wandert und diesen fortgeschwemmt. Titandioxid-beschichtete Materialien, die im Außenbereich dem Regen ausgesetzt sind, zeigen daher



interessanter Effekt einher: die Anti-Beschlag-Wirkung. Das Beschlagen von zum Beispiel Spiegeln in feuchten Badezimmern beruht auf der Kondensation von Wasser aus der warmen Raumluft an der kühleren Oberfläche. Auf den sehr gut benetzbaren, superhydrophilen Oberflächen bilden sich keine

Abbildung 3
Abhängigkeit des Benetzungsverhaltens einer Titandioxidschicht auf Glas von der Belichtungszeit mit ultraviolettem Licht



Prof. Dr. Detlef W. Bahnemann

Jahrgang 1953, ist seit 2002 Akademischer Direktor und Leiter des Arbeitskreises »Photokatalyse und Nanotechnologie« am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover. Kontakt: bahnemann@iftc.uni-hannover.de



Dr. Tarek A. Kandiel

Jahrgang 1978, ist seit 2006 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis »Photokatalyse und Nanotechnologie« am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover. Kontakt: tarek.kandiel@iftc.uni-hannover.de



Dr. Ralf Dillert

Jahrgang 1956, ist nach beruflicher Tätigkeit in Japan seit 2006 als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis »Photokatalyse und Nanotechnologie« am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover tätig. Kontakt: dillert@iftc.uni-hannover.de

die Sicht behindernden Wassertropfen aus, sondern das Wasser zerfließt zu einem transparenten Film (Abbildung 4).

Im Arbeitskreis »Photokatalyse und Nanotechnologie« wird seit einigen Jahren daran gearbeitet, diese vorstehend genannten Effekte auch für die Reinhaltung von Kunststoffoberflächen nutzen zu können. Das Problem besteht darin, dass die photokatalytisch aktive Schicht auch gegenüber dem darunter liegenden Kunststoff wirkt. Der

werden daher inerte Zwischenschichten mit einer Stärke von wenigen Nanometern entwickelt, die den Kunststoff vor dem oxidativen Angriff durch den Photokatalysator schützen.

Weitere Arbeitsgebiete des Arbeitskreises »Photokatalyse und Nanotechnologie« am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover, die in enger Kooperation mit Partnern aus der Industrie bearbeitet werden, sind die Entwicklung von photokatalytisch aktiven Farben, Keramiken, Ziegeln, Pflastersteinen und anderen Bauprodukten. Diese Titandioxidhaltigen Produkte zerstören unter Einwirkung des Sonnenlichts in städtischen Räumen Stickoxide und andere Umweltschadstoffe, die von Industrie und Verkehr an die Luft abgegeben werden, und tragen so zu einer Verbesserung der Lebensbedingungen in städtischen Ballungsgebieten bei. Die Vision der sich selbst reinigenden Stadt könnte also schon bald Wirklichkeit werden.



Abbildung 4
Ein photokatalytisch beschichteter Fahrzeugaußenspiegel (b) im Vergleich zu einem konventionellen Spiegel (a)

Quelle: [Vormoor et al., *Nanoworld* 01 (2008) 30–31]

Kunststoff wird oberflächlich angegriffen. Die Haftung der Titandioxid-Schicht auf der Unterlage wird herabgesetzt, die Schicht bröckelt ab und die selbstreinigende Funktion geht verloren. Im Arbeitskreis

Weiterführende Literatur

- T. A. Kandiel, R. Dillert, L. Robben, D. W. Bahnemann, Photonic efficiency and mechanism of photocatalytic molecular hydrogen production over platinumized titanium dioxide from aqueous methanol solutions. *Catal. Today* 161 (2011), 196–201.
- A. A. Ismail, T. A. Kandiel, D. W. Bahnemann, Novel (and better?) titania-based photocatalysts: Brookite nanorods and mesoporous structures. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 216 (2010) 183–193.
- T. A. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, D. W. Bahnemann, Tailored titanium dioxide nanomaterials: Anatase nanoparticles and brookite nanorods as highly active photocatalysts. *Chem. Mater.* 22 (2010) 2050–2060.
- T. A. Kandiel, R. Dillert, D. W. Bahnemann, Enhanced photocatalytic production of molecular hydrogen on TiO₂ modified with Pt-polypyrrole nanocomposites. *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 683–690.
- R. Dillert, D. W. Bahnemann, Oberflächenaktivierung durch Licht. In: Tagungsband 5. Thüringer Grenz- und Oberflächentage und 7. Thüringer Biomaterial-Kolloquium 15. bis 17. September 2009 Friedrichroda. Innovent e.V., Hrsg.; Jena 2009 (ISBN: 978-3-00028446-5), S. 1–6.
- R. Fateh, R. Dillert, D. Bahnemann, Transparent hydrophilic photocatalytic thin films on polycarbonate substrates prepared by a sol-gel process. In: *Recent Advances in Materials Science [Proc. 1st WSEAS Int. Conf. on Materials Science]*. WSEAS Press: 2008, p. 95–100.
- M. Vormoor, R. Dillert, D. Bahnemann, Nanotechnologie zum Anfassen: Lichtinduzierte Superhydrophilie. *Nanoworld* 01 (2008) 30–31.
- A. Fujishima, X. T. Zhang, D. A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582.