

Diss. ETH Nr. 15516

**Synthese und Charakterisierung von
Rutilnanopartikeln und deren Einbau in
transparente Polymer-Nanoverbundwerkstoffe**

Abhandlung zur Erlangung
des Titels eines
Doktors der technischen Wissenschaften
der

Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von
René Josef Nussbaumer
Dipl. Werkstoff-Ing. ETH
geboren am 26. September 1966
von Oberägeri (ZG)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Paul Smith, Referent
Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, Korreferent
PD Dr. Walter R. Caseri, Korreferent
Dr. Theodorus A. Tervoort, Korreferent

Zürich 2004

“The doors of perception and heaven and hell”

Aldous Huxley

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	
Zusammenfassung	1
Abstract	3
1 Einleitung	5
1.1 Nanoverbundwerkstoffe	5
1.2 Titandioxid (TiO ₂)	8
1.2.1 Verwendung und Eigenschaften von TiO ₂	8
1.2.2 Kristallmodifikationen von TiO ₂	9
1.2.3 Synthese von TiO ₂	11
1.3 Optische Eigenschaften	16
1.3.1 Transmission	17
1.3.2 Brechung des Lichts	20
1.4 Zielsetzung und Überblick	25
1.5 Literaturnachweis	27
2 Synthese und Charakterisierung von Rutilnanopartikeln	32
2.1 Reaktionsverlauf und Charakterisierung der Partikel	33
2.1.1 Reaktionsverlauf	33
2.1.2 Charakterisierung der Partikel	36
2.2 Einfluss der Syntheseparameter auf den Trübungspunkt	42
2.2.1 Variation des Verhältnisses der Edukte	42
2.2.2 Variation der Reaktionstemperatur	45
2.2.3 Variation der Rührgeschwindigkeit	45
2.2.4 Variation der Zugabegeschwindigkeit von TiCl ₄	46
2.2.5 Synthese von TiO ₂ -Kolloiden durch Hydrolyse von Tetraiso-propylorthotitanat (TIPOT)	47
2.2.6 Raman-Spektroskopie von kolloidalem Rutil	50
2.3 Schlussfolgerungen	52
2.4 Kristallographische Daten	55
2.5 Experimenteller Teil	57
2.5.1 Synthesen und Auswertungen	57
2.5.2 Analysemethoden	59
2.6 Literaturnachweis	62

3	Zeitaufgelöste in-situ SAXS-Analyse	64
3.1	Theoretischer Hintergrund	64
3.2	Resultate – Diskussion	68
3.2.1	Berechnung des Partikeldurchmessers	69
3.2.2	Experimente mit Glaskapillaren	75
3.3	Schlussfolgerungen	77
3.4	Experimenteller Teil	78
3.4.1	Synthesen	78
3.4.2	Probenpräparation und Analysemethoden	78
3.4.3	Literaturnachweis	82
4	Transparente UV-Filter aus Polymer-Rutil-Nanoverbundwerkstoffen	85
4.1	Resultate – Diskussion	85
4.1.1	Allgemeine Charakterisierung Nanoverbundwerkstoffe	86
4.1.2	Matrixmaterial: PVAL ($M_w \approx 120'000$ g/mol)	88
4.1.3	Matrixmaterialien: PVAL ($M_w \approx 20'000$ g/mol), PVAC	94
4.1.4	Matrixmaterialien: PVPO und PVPY	94
4.2	Schlussfolgerungen	97
4.3	Experimenteller Teil	99
4.3.1	Synthesen und Probenherstellung	100
4.3.2	Analysemethoden und Probenvorbereitung	102
4.4	Literaturnachweis	105
5	Blaufärbung von Polyvinylalkohol-Rutil-Verbundstoffen durch Licht	107
5.1	Resultate – Diskussion	108
5.1.1	Hochgefüllte PVAL-Rutil-Verbundwerkstoffe	109
5.1.2	Transparente PVAL-Rutil-Verbundwerkstoffe	110
5.2	Schlussfolgerungen	117
5.3	Experimenteller Teil	119
5.3.1	Synthesen und Probenpräparation	120
5.3.2	Analysemethoden	121
5.4	Literaturnachweis	123

6	Oberflächenmodifizierte TiO₂-Kolloide	125
6.1	Resultate - Diskussion	127
6.1.1	Oberflächenmodifikation mit DBSA	127
6.1.2	Oberflächenmodifikation mit DEPS	134
6.1.3	Weitere Tenside	137
6.2	Schlussfolgerungen	138
6.3	Experimenteller Teil	139
6.3.1	Synthese	140
6.3.2	Analysemethoden	141
6.4	Literaturnachweis	143
7	Bestimmung der Brechzahl transparenter Nanoverbundwerkstoffe mit modifizierter Immersionsmethode	144
7.1	Resultate – Diskussion	145
7.1.1	Modellberechnungen	145
7.1.2	Experimentelle Ergebnisse	152
7.1.3	Messungen an Nanoverbundwerkstoffen	162
7.2	Schlussfolgerungen	164
7.3	Tabellen	166
7.4	Experimenteller Teil	170
7.4.1	Synthesen und Probenpräparation	172
7.4.2	Mess- und Analysemethoden	173
7.5	Literaturnachweis	176
8	Schlussdiskussion und Ausblick	178
8.1	Schlussfolgerungen	178
8.2	Ausblick	180
	Dank	182
	Lebenslauf	183
	Publikationen	184
	Vorträge	184

Zusammenfassung

Diese Dissertation befasst sich mit Rutil, einer Kristallmodifikation des Titandioxids, als optisch funktionale Komponente für transparente, polymere Nanoverbundwerkstoffe. Es sollte eine Synthesevorschrift ausgearbeitet werden, die es erlaubt, TiO_2 -Partikel als Rutil – und nicht als Anatas – in einer Grösse herzustellen, bei der das sichtbare Licht nicht merklich gestreut wird. Von diesen Rutilnanopartikeln wird erwartet, dass sie transparente Polymere vor der ultravioletten Strahlung schützen und dass die Brechzahl dieser Polymersysteme erhöhen können. Anwendungsmöglichkeiten solcher Nanoverbundwerkstoffe wären in der Lack- und Kunststoffindustrie sowie Optik denkbar.

Die Synthese von kolloidalem, fürs Auge transparentem Titandioxid – dessen einzig detektierte Kristallstruktur Rutil ist – wurde erreicht, indem Titanetrachlorid (TiCl_4) langsam in eine eisgekühlte Lösung bestehend aus Wasser und Salzsäure getropft wurde. Diese Mischung wurde auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und für 60 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Es wurde festgestellt, dass sich die transparente, kolloidale Dispersion nach ca. 90 Minuten, von Heizbeginn an, trübte. Dieser Zeitrahmen konnte reproduziert werden, wenn die Eduktmengen, die Dauer der einzelnen Reaktionsschritte, die Reinheit des TiCl_4 (Destillation), die Zugabegeschwindigkeit des TiCl_4 , der pH-Wert der Ausgangslösung, die Rührgeschwindigkeit, die Reaktionstemperatur konstant gehalten wurden. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser des transparenten Kolloides, kurz vor der Trübung der Dispersion, betrug ca. 3 nm. Die Erhöhung bzw. Erniedrigung von Temperatur oder Säurevorlage führte nicht zu einer signifikanten Änderung des Partikeldurchmessers, wohl aber zu einer Verschiebung des Trübungszeitpunkts. Mittels Elektronenbeugung wurde festgestellt, dass bei Erhöhung der Temperatur auch Anatas in der kolloidalen Dispersion vorhanden war. Wird die Säurevorlage weggelassen, so konnte keine Kristallstruktur detektiert werden. Mittels zeitaufgelöster in-situ Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) konnte das zeitaufgelöste Partikelwachstum und auch die Agglomeratbildung beobachtet werden. Die Resultate herrührend von TEM-Untersuchungen konnten mehrheitlich mittels dieser SAXS-Analysen bestätigt werden.

Kolloidaler Rutil wurde auch in-situ zu wässrigen Polymerlösungen – Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin – ge-

ben, und von den resultierenden Mischungen wurden transparente Nanoverbundwerkstoffe in Form von Filmen hergestellt. Diese absorbierten, bei Transparenz im sichtbaren Bereich des Lichts und abhängig vom Matrixpolymer und der Konzentration des Titandioxids, die UV-Strahlung von Wellenlängen unter 400 nm teilweise und unter 350 nm nahezu vollständig. Wurden Rutil-PVAL-Nanoverbundstoffe mit starker UV-Strahlung belichtet, so verfärbten sie sich bläulich durch Reduktion von einem Teil Ti^{IV+} zu Ti^{III+} . Durch das Aufweichen dieser Filme in Wasser oder bei 90% relativer Feuchte wurde die, sonst langsame, Rückoxidation, die mit einer Entfärbung verbunden ist, beschleunigt. Die Intensität der Färbung war abhängig vom Titandioxidgehalt und von der Oberflächenstruktur der Filme. Es wurde ohne Probleme eine Auflösung von ca. 1 μm zwischen belichteten und unbelichteten Teilen erreicht. Gegenüber reinen PVAL-Filmen konnte die Brechzahl von mit bis zu 10.5% v/v Rutil gefüllten transparenten Nanoverbundstoffen signifikant um 0.09 erhöht werden. Die Brechzahl wurde mittels einer hier weiterentwickelten Methode, der modifizierten Immersionsmethode, gemessen. Die herkömmliche Immersionsmethode wurde dahingehend modifiziert, dass das Phasenkontrastmikroskop durch ein UV/vis-Spektrometer ersetzt wurde. Damit kann die Brechzahl bei konstanter Temperatur und Wellenlänge interpoliert werden, ohne dass eine Flüssigkeit gefunden werden muss, deren Brechzahl mit dem der eingetauchten, festen Probe übereinstimmen muss.

Die Oberfläche von Rutil konnte mit Tensiden, 4-Dodecyl-benzolsulfonsäure und Mono-*n*-dodecylesterphosphorsäure Natriumsalz, modifiziert werden. Dadurch wurde ein Pulver erhalten, das in apolaren Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol, Hexan oder Dichlormethan vollständig dispergiert werden konnte. Es zeigte zu den PVAL-Rutil-Verbundstoffen vergleichbare optische Eigenschaften wie Transparenz im sichtbaren Teil des Lichts und nahezu vollständige Absorption der UV-Strahlung unterhalb von 350 nm. Die UV-Absorption war wiederum abhängig von der Konzentration der Rutilpartikel. Mit diesem modifizierten Rutil wurden auch transparente Nanoverbundwerkstoffe und zwar mit Polystyrol- und Polykarbonatmatrix, hergestellt.

Abstract

This dissertation is concerned with rutile, a crystal modification of titanium dioxide (TiO_2), as optical functional component for transparent polymer nanocomposites. Rutile is a strong UV-absorber, while being transparent for visible light. Moreover rutile has the highest refractive index among all transparent materials. Therefore, introduction of rutile nanoparticles (small enough to prevent unfavorable light-scattering) in transparent polymer matrices would be expected to increase the refractive index and impart UV-stability, while retaining transparency. Applications of such nanocomposites could be in the area of transparent UV-resistant coatings and high refractive index TiO_2 -polymers for lenses and other optical components. Anatase, another crystal modification, has a lower refractive index than rutile, and, moreover, initiates degradative photo-catalytic activity in polymer matrices and should, therefore, be avoided. Unfortunately, standard synthesis of TiO_2 (nano)particles typically results in the kinetically preferred anatase crystal modification of TiO_2 . To avoid this, a synthetic route has been developed towards TiO_2 particles exclusively of the rutile modification and of a size small enough not to scatter visible light.

The synthesis of the desired colloidal, transparent rutile was achieved by adding titanium tetrachloride (TiCl_4) slowly into an ice-cold solution of water and hydrochloric acid. After heating the mixture to 60 °C it was observed that the initially transparent dispersion became opaque after ca. 90 minutes. The effect of experimental variables such as the amount of educts, the time of the reaction steps, the purity of TiCl_4 (distillation), the addition speed of TiCl_4 , the pH-value of the solution, the stirring speed and the reaction temperature on the rutile particle size and coagulation behavior has been evaluated. It was found that under optimum conditions, stable suspensions of rutile nanoparticles with a particle diameter 3 nm could be obtained. This was confirmed by transmission electron microscopy (TEM) and *in-situ* small-angle X-ray scattering (SAXS) experiments. The time-resolved SAXS studies further showed that the reaction can be subdivided in four regions: nucleation, particle growth, agglomeration and densification of the agglomerates.

Colloidal rutile was added to aqueous solutions of, respectively, poly(vi-

nyl alcohol) (PVAL), poly(vinyl acetate), poly(vinyl pyrrolidone) and poly(vinyl pyridine) in water. After drying, transparent nanocomposites were obtained in the form of films. They exhibited transparency in the visible wavelength range, partial absorption of the UV radiation below 400 nm and nearly complete absorption of the UV radiation of wavelength below 350 nm, dependent on the rutile concentration. A bluish discoloration of the rutile-PVAL-nanocomposites was observed after irradiation with strong UV radiation, due to a partial reduction of the rutile (Ti^{IV} to Ti^{III}). A rapid oxidation, resulting in a decolorisation, was achieved by softening of the films with humid air (90% humidity) or immersion in water. The intensity of the coloration was dependent on the rutile content and also influenced by the surface structure of the films. A resolution of 1 μm between irradiated and non-irradiated parts was readily achieved, opening the path to well defined patterning. Also, the refractive index could be increased significantly. Transparent nanocomposites with 10.5% v/v rutile possessed a 0.09 higher refractive index than pristine PVAL. The refractive index of the nanocomposites was measured with a, newly developed, modified immersion method. A photo spectrometer was used in contrast to the common immersion method, which is based on phase-contrast microscopy. With our method, the refractive index was interpolated at constant temperature and wavelength without the need to search for a liquid with the same refractive index as the sample.

The surface of the rutile nanoparticles was modified with the surfactants as 4-dodecylbenzenesulfonic acid and mono-*n*-dodecylesterphosphoric acid sodium salt. The surface-modified nanoparticles were obtained as a powder that could be homogeneously dispersed in apolar solvents as toluene, xylene, hexane or dichloromethane. The optical properties of modified powder were comparable to the unmodified rutile nanoparticles. They exhibited outstanding transparency in the visible wavelength range and nearly complete absorption of UV radiation below 350 nm. Transparent nanocomposites were produced with poly(styrene) or poly(carbonate) as matrix material and the surface-modified TiO_2 nanoparticles.

1 Einleitung

Zur Einführung werden im folgenden Kapitel die wichtigsten Hintergrundinformationen für diese Arbeit aufgeführt.

1.1 Nanoverbundwerkstoffe

Verbundstoffe, bestehend aus einer polymeren Matrix und anorganischen Füllmaterialien, werden heutzutage auf vielfältige Art und Weise eingesetzt. Sie besitzen physikalische Eigenschaften, die bei ungefüllten Polymeren nicht in wesentlichem Mass auftreten oder dann, in Abhängigkeit des Füllmaterials, signifikant verbessert sind. So werden zum Beispiel der E-Modul, die Hitze- und Feuerbeständigkeit, die thermische Ausdehnung, die Verschleisseigenschaften sowie die thermische und elektrische Leitfähigkeit von Polymeren durch die Zugabe von anorganischem Material verbessert [1]. Der charakteristischen Dimensionen von kommerziell verwendeten Füllstoffen liegen typischerweise in einem Bereich von ca. 0.1 - 100 μm [2], also in den sogenannten Mikron- und Submikronbereichen. Die primäre Partikelgrösse einiger Füllmaterialien wie zum Beispiel Siliziumdioxid oder Russ liegt zwar in einem Grössenbereich von 10 - 100 nm, diese Partikel sind aber, im allgemeinen, durch die grosse Oberflächenenergie von anorganischen Materialien bedingt, zu Sekundärpartikeln im Submikronbereich agglomeriert [2][3]. Polymere, die statistisch verteilte anorganische Partikel mit einem Durchmesser von ca. 1 - 100 nm enthalten, werden als Nanoverbundwerkstoffe bezeichnet, wobei es sich bei Kolloiden um Stoffe handelt, die in der Grösse zwischen Atomen (bzw. Molekülen) und makroskopischen Teilchen liegen [4][5]. Die Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen können wesentlich von denjenigen von Verbundwerkstoffen mit grösseren Partikeln abweichen. So ist zum Beispiel die Lichtstreuung in heterogenen Materialien mit Partikeln, die kleiner als ca. 25 nm sind, stark reduziert [6]. Dies erhöht ihre Attraktivität für optische Anwendungen. So zeigen Nanoverbundwerkstoffe dieser Art beispielsweise nichtlineare optische Eigenschaften [6] oder extreme Brechzahlen [6]. In dieser Arbeit liegt das Schwergewicht denn auch auf der Herstellung von Materialien, die im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich transparent sind und zusätzlich die UV-Strahlung absorbieren oder hohe Brechzahlen aufweisen. Solche Materialien sind von Interesse zur Verwendung für Linsen (zum Beispiel Brillengläser,

Kontaktlinsen), Lichtleiter, optische Schalter, Scheiben oder holographische Speicher [7].

Polymere Nanoverbundwerkstoffe können für gewöhnlich nicht nach den etablierten Verfahren für Verbundwerkstoffe, wie zum Beispiel Mischen der Komponenten in einer Polymerschmelze, hergestellt werden, denn die hohe Oberflächenenergie der Kolloide führt zu deren Agglomeration und dies wiederum zu nicht erwünschten Eigenschaften wie der Streuung von sichtbarem Licht. Diese Agglomeration kann prinzipiell auf zwei Weisen unterbunden werden: zum einen durch eine relativ stark gebundene, organische Oberflächenschicht, welche die zwischenmolekularen Kräfte bzw. die Oberflächenenergie so weit absenkt, dass die Partikel ohne zu agglomerieren in Flüssigkeiten und organischen Polymeren dispergiert werden können [8]-[11]. Ein anschauliches Beispiel dafür sind die seit Jahrhunderten bekannten oberflächenmodifizierten Goldkolloide, die zur Färbung von Glas und Porzellan verwendet werden [12]. Andererseits verhindert auch die in-situ Synthese der Kolloide in Polymerdispersionen ihre Agglomeration und das entweder aufgrund der Stabilisierung der Oberflächenladung oder durch adsorbierte Polymere [8]. Der Unterschied der beiden Verfahren liegt darin, dass die oberflächenmodifizierten Partikel örtlich getrennt zu einer Polymerschmelze oder Polymerlösung gegeben werden können. In dieser Arbeit werden beide Verfahren angewendet.

In wässrigen Systemen, die Kolloide enthalten, gilt es zu beachten, dass Kolloide Teilchen sind, deren freie Enthalpie wesentlich vom Zustand und der Grösse der Grenzfläche bestimmt wird [5][8]-[11]. Die Zahl der energiereicheren Oberflächenatome kann gegenüber der Zahl der Atome im Phaseninneren nicht mehr vernachlässigt werden und führt zu einer Erhöhung der freien Enthalpie. Kolloide befinden sich deshalb thermodynamisch gesehen nicht im Gleichgewichtszustand, und es ist ihnen innewohnend, dass sie instabil sind und dazu neigen, sich entweder aufzulösen oder zu vergrössern, bis eine makroskopische Phase entsteht [5][8]-[11]. Damit sie in dispergiertem Zustand bleiben, muss die Rückwandlung in die Ausgangszustände dadurch verhindert werden, dass – falls nicht schon vorhanden – elektrische Ladungen auf die Teilchenoberfläche gebracht werden (Abb. 1-1) oder dass durch adsorbierte Moleküle eine sterische Stabilisierung erreicht wird [5][8]-[11]. Die elektrische Ladung auf der

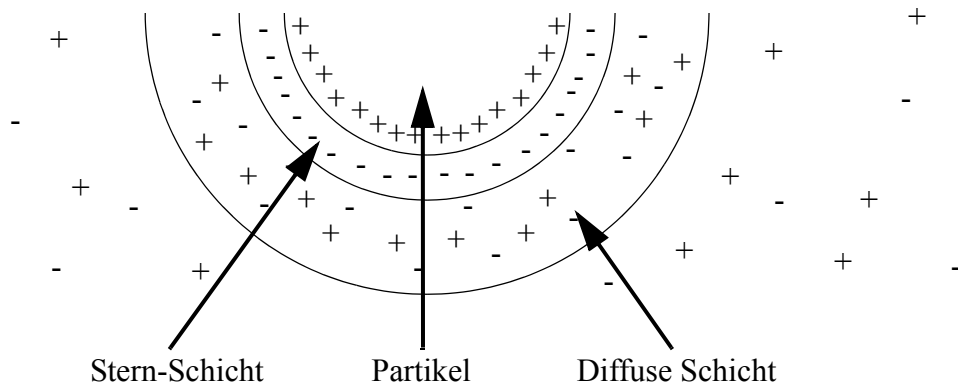


Abb. 1-1: Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht bei Kolloiden in wässriger Lösung [13].

Teilchenoberfläche ist von Ladungsträgern bzw. Ladungsverschiebungen abhängig und verhält sich wie ein Plattenkondensator mit extrem geringem Abstand, wobei diejenige Phase mit der höheren Dielektrizitätskonstanten positiv geladen ist. Die elektrisch geladene Zone wird elektrochemische Doppelschicht genannt. Sie ist aus zwei Schichten aufgebaut: die unmittelbar auf dem Partikel haftenden Anionen oder Kationen (Stern-Schicht) und die diffuse Schicht (Abb. 1-1) [14]-[16]. Die Stabilität kolloidaler Teilchen mit elektrischen Ladungen an der Oberfläche kann durch die DLVO-Theorie (Deryagin und Landau 1941 [17], Verwey und Overbeek 1948 [18]) beschrieben werden. Mit dieser Theorie kann das Wechselwirkungspotential zwischen Partikeln (V_T) berechnet werden, wobei die Beiträge der anziehenden Van-der-Waals-Kräfte (V_A) sowie der abstossenden, elektrostatischen Kräfte (V_R) miteinbezogen werden (Gl. 1-1).

$$V_T = V_A + V_R \quad (1-1)$$

Die weitergehende Stabilisierung dieser geladenen Teilchen kann durch Ionenaustausch mit wasserlöslichen Polymeren [8][19] oder Tensiden erfolgen [8][22]. Damit wird erreicht, dass durch diese adsorbierten Moleküle einerseits die Oberflächenenergie abgesenkt wird und andererseits, dass eine sterische Hinderung für die Berührung der eigentlichen Partikel eintritt. Beide Mechanismen können einzeln oder zusammen die Agglomeration der Kolloide verhindern [23].

Die Oberflächenladung kann durch den pH-Wert beeinflusst werden. Der pH-Wert, an dem diese, ansonsten nur durch Ladung stabilisierten, Teilchen ungeladen erscheinen, wird isoelektrischer Punkt genannt [23]. Wird eine kolloidale Dispersion durch Änderung des pH-Wertes an diesen Punkt gebracht, so führt das zur sofortigen Ausfällung des Kolloids. Durch die den Kolloiden eigene hohe Oberflächenenergie ist die Ausfällung mit einer nicht umkehrbaren Agglomeration einhergehend. Bei Titandioxid liegt dieser Punkt zwischen einem pH von 3 - 6 [20][21]. Je weiter der pH-Wert der kolloidalen Dispersion vom isoelektrischen Punkt des Kolloides entfernt ist, desto größer ist die Oberflächenladung und damit auch die Abstossung der einzelnen Teilchen [17][18][21]. Die Stabilität von kolloidalem TiO_2 spielt in dieser Arbeit eine wichtige Rolle und wird weiter unten und in Kapitel 2 nochmals besprochen.

1.2 Titandioxid (TiO_2)

1.2.1 Verwendung und Eigenschaften von TiO_2

TiO_2 ist ein bedeutendes kommerzielles Produkt. Die weltweite TiO_2 -Produktion betrug 1996 ca. 4 Millionen Tonnen. Ungefähr je ein Drittel der Produktion wurde von den USA, Europa und der restlichen Welt verbraucht. Aufgeteilt auf die Industrien wurden ca. 60% zur Herstellung von Farben, ca. 20% für Kunststoffe, ca. 12% für Papier und ca. 7% für die Titanherstellung verwendet. TiO_2 findet sich auch in Produkten wie Kosmetika, Zahnpasta und Kaffeeaufheller [24]-[26].

TiO_2 besitzt eine Kombination von interessanten Eigenschaften. Einerseits sind es die optischen Eigenschaften wie Transparenz im sichtbaren Teil des Lichtes, Absorption der UV-Strahlung und eine aussergewöhnlich hohe Brechzahl. Diese Eigenschaften sind aber von der jeweiligen Kristallform, die weiter unten genauer beschrieben werden, abhängig. Ausserdem ist TiO_2 auch chemisch aussergewöhnlich beständig und nur in Fluorwasserstoff oder heisser Schwefelsäure löslich [24][25]. Das bedeutet unter anderem, dass es physiologisch inert, also nicht toxisch ist. Diese Kombination von Eigenschaften machen TiO_2 zu einem interessanten Material für die Verwendung als Füllstoff der zum Beispiel Polymere oder, in der Form von Polymer-Rutil-Verbundstoffen (Lacke), andere Materialien vor den schädlichen Einflüssen der natürlichen UV-Strahlung schützen kann [27]-[32].

1.2.2 Kristallmodifikationen von TiO₂

Das Phasendiagramm Ti-O zeigt verschiedene Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturen, welche zum Teil über einen weiten Bereich des Ti-O-Verhältnisses hinweg existieren [33]. Rutil, die über alle Temperaturen thermodynamisch stabile Form und Kristallstruktur des TiO₂ (Abb. 1-2), ist dabei für TiO_{1,988} - TiO_{2,003} nachgewiesen, was 66.5 - 66.7 at% Titananteil entspricht. In der Natur kommen neben Rutil aber noch Anatas und sehr selten Brookit als metastabile TiO₂-Kristallmodifikationen vor, deren Konversion in Rutil allerdings extrem langsam ist [25]. Brookit erreicht weder die für technische Anwendungen relevanten optischen Eigenschaften von Rutil noch spielt er in der industriellen TiO₂-Herstellung eine Rolle und wird deshalb nicht mehr weiter besprochen. In der Tabelle 1-1 sind einige physikalische Daten zu Rutil und Anatas gegeben, wobei die aussergewöhnlich hohe Brechzahl, die UV-Absorption sowie die kristallographischen Daten für diese Arbeit die wichtigsten sind. Bei einem Vergleich dieser Eigenschaften bezüglich Rutil und Anatas fällt auf, dass Rutil die höhere

Tabelle 1-1: Physikalische Daten zu den wichtigsten TiO₂-Modifikationen.

Literatur	Detail	Rutil	Anatas
[25]	Doppelbrechung	uniaxial, positiv	uniaxial, negativ
[25]	mittlere Brechzahl	2.74 bei 550 nm	2.57 bei 550 nm
[24]	dielektr. Konstante	114	48
[36]	UV-Absorption	≤ 397 nm	≤ 377 nm
[24][34]	Energiebandkante	3.05 eV	3.25 eV
[25]	Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
[25]	Einheitszelle	D _{4h} ¹⁴ , 2 TiO ₂	D _{4a} ¹⁹ , 4 TiO ₂
[25]	Dimensionen der Einheitszelle		
	a	0.4584 nm	0.3758 nm
	b	0.4584 nm	0.3758 nm
	c	0.2953 nm	0.9514 nm
[25]	Dichte [g/ml]	4.23	4.0
[25]	Mohs'sche Härte	6 - 6.5	5.5 - 6

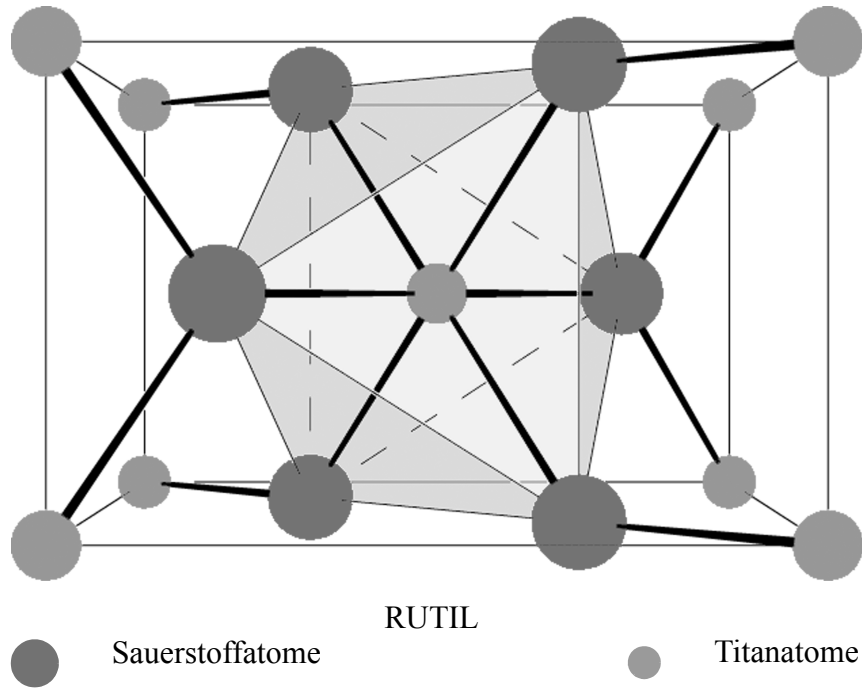


Abb. 1-2: Einheitszelle von Rutil mit einem hervorgehobenen Titanatom, das von einem, durch Flächen gekennzeichneten, Sauerstoffoktaeder umschlossen ist.

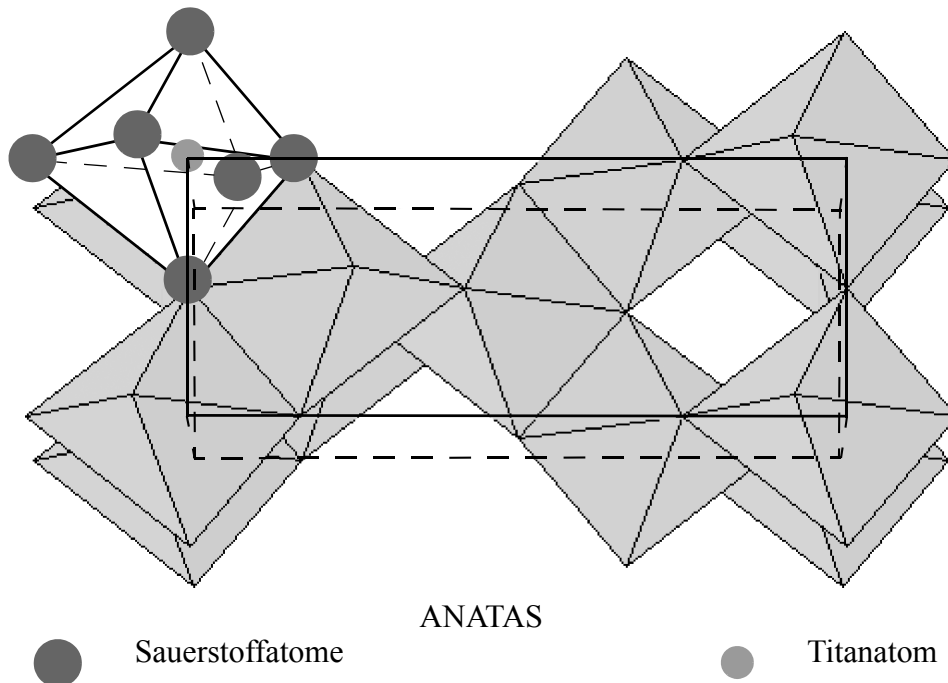


Abb. 1-3: Einheitszelle von Anatase bestehend aus Oktaedern mit Sauerstoffatomen an den Ecken und einem Titanatom in der Mitte.

Brechzahl aufweist, dass seine Energiebandkante bis an die Grenze des sichtbaren Teils des Lichtes verschoben ist und auch eine bedeutend kleinere Einheitszelle besitzt als Anatas (Abb. 1-3). Typisch an beiden Kristallmodifikationen sind aber Oktaeder, bestehend aus sechs Sauerstoffatomen, die jeweils ein Titanatom oktaedrisch einschliessen. Der Unterschied zwischen den beiden Kristallmodifikationen besteht nun darin, dass beim Rutil die Oktaeder über zwei gegenüberliegende Kanten zu Ketten und die wiederum über die Ecken verknüpft sind. Beim Anatas sind die Oktaeder leicht verzerrt und über vier Kanten verknüpft. Das führt dazu, dass die Einheitszelle von Anatas aus 4 TiO_2 -Formeleinheiten (Abb. 1-3), diejenige des Rutil aber nur aus 2 TiO_2 -Formeleinheiten (Abb. 1-2) gebildet wird [35] und somit bedeutend kleinere Ausmasse besitzt. Die beiden Modifikationen können in einer makroskopischen Phase mit geeigneten Methoden (zum Beispiel Röntgenstrahlenbeugung) eindeutig unterschieden werden. Darüber hinaus ist Rutil auch photochemisch bedeutend inerte als Anatas. Anatas besitzt damit, im Vergleich zu Rutil, eine zu tieferen Wellenlängen verschobene UV-Absorption und seine photochemische Aktivität ist bedeutend höher. Diese ist so gross, dass sie den Abbau von Polymeren durch UV-Strahlung sogar begünstigt [37][38]. Für die Verwendung als Füllmaterial in dieser Arbeit empfiehlt sich damit also unbedingt Rutil.

1.2.3 Synthese von TiO_2

Titandioxid wird grosstechnisch hauptsächlich über zwei verschiedene Verfahren hergestellt, und zwar zu ca. 56% über einen Chloridprozess und der Rest über einen Sulfatprozess, wobei etwa 80% als Rutil produziert wurden (1996). Der Sulfatprozess ist ein nasschemischer Prozess, der vorwiegend zur Anatasherstellung verwendet wird. Der Chloridprozess kann nasschemisch oder über thermische Verdüsung (ca. 1000 °C) durchgeführt werden, wobei beim nasschemischen Weg anschliessend eine Kalzination (Wärmebehandlung bei ca. 1000 °C) erfolgt [36]. Einen guten Überblick über die Herstellungsmethoden im Labor, ohne die wichtigen experimentellen Details zu besprechen, gibt unter anderem die Literaturstelle [36].

Für die Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen, wie sie in dieser Arbeit beschrieben werden sollen, ist es notwendig, dass Rutilnanopartikel synthetisiert werden und nicht Anatananopartikel. Dies darum, da, wie oben erwähnt, Rutil die geeignete

teren optischen und chemischen Eigenschaften besitzt. Ein Problem liegt nun darin, dass, wie unten beschrieben (Kapitel 1.3.1), die Rutilpartikel sehr klein sein müssen, damit die Transparenz in Polymeren erhalten bleibt, sie dürfen auch nicht agglomerieren. Damit ist vorgegeben, dass der Rutil als Kolloid synthetisiert werden muss. Denn eine Kalzination hätte unweigerlich die irreversible Agglomeration der Partikel zur Folge, gleich ob sie mit Polymeren oder Tensiden stabilisiert worden wären oder nicht. Die Kalzination ist im allgemeinen aber notwendig, damit der thermodynamisch stabile Rutil und nicht der kinetisch bevorzugte Anatas erhalten wird [36]-[40]. Aus dem Literaturstudium geht zudem hervor, dass TiCl_4 die mit grosser Wahrscheinlichkeit geeignetste Ausgangssubstanz ist, um bei Temperaturen, die tiefer als $100\text{ }^\circ\text{C}$ sind, Rutilnanopartikel (Rutilkolloid) zu synthetisieren [36].

Die Hydrolyse von TiCl_4 wurde verwendet, um agglomerierten Rutil, aber auch Anatas, zu synthetisieren (Gl. 1-2) [36]-[41]. Diese stark exotherm verlaufende Reaktion kann auch verwendet werden, um TiO_2 -Kolloide herzustellen [36].



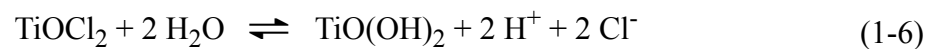
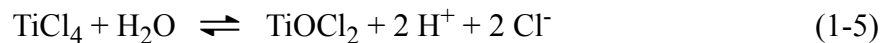
Durch die Hydrolysebedingungen kann die Kristallstruktur des resultierenden TiO_2 beeinflusst werden, wie später noch genauer erläutert wird. So kann zum Beispiel die Hydrolyse von TiCl_4 bei Raumtemperatur und Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) zu ausgefälltem Anatas und bei Zusatz von HCl zu ausgefälltem Rutil [42] führen. Weitere wichtige, das ausgefällte Endprodukt beeinflussende Parameter sind die Temperatur, die Konzentration des TiCl_4 , Zusätze wie verschiedene Anionen in unterschiedlichen Mengen, Zusätze, die den pH-Wert beeinflussen, wie zum Beispiel Schwefelsäure oder Salzsäure (HCl), oder der Zeitpunkt der Zugabe der Zusätze [42]. Im allgemeinen wird Rutil meist durch Hydrolyse von TiCl_4 unter Zusatz von HCl erhalten, wobei experimentelle Details der Reaktion genau beachtet werden müssen [39][42][43].

Der Ablauf der Umsetzung von TiCl_4 zu TiO_2 (Gl. 1-2) ist nicht genau beschrieben worden [25]. In der Literatur wird er oft vereinfacht in die zwei prinzipiellen Teile Hydrolyse (Gl. 1-3) und Kondensation (Gl. 1-4) unterteilt [41][44][45]. Manche Stellen berichten auch von einem gelblichen Zwischenprodukt (TiOCl_2), das im allgemeinen bei hohen TiCl_4 - und tiefen H_2O -Konzentrationen auftritt [44][46], also auf eine nicht vollständige Hydrolyse hindeutet. Ein möglicher Verlauf der TiCl_4 -Hydrolyse mit diesem Zwischenprodukt ist mit den Gleichungen 1-5 bis 1-7 gegeben. Es wird nicht ausgeschlossen, dass beide Reaktionswege (A, B) nebeneinander ablaufen.

Reaktionsweg A

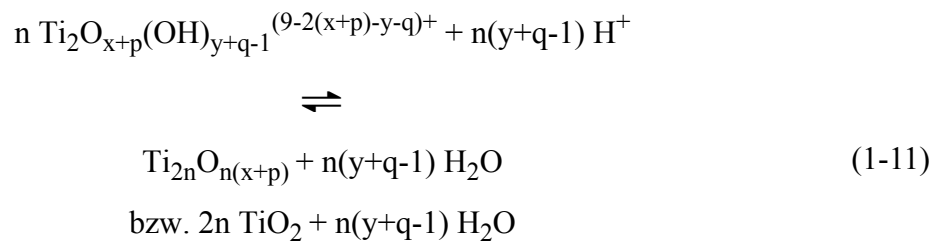
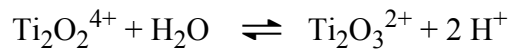
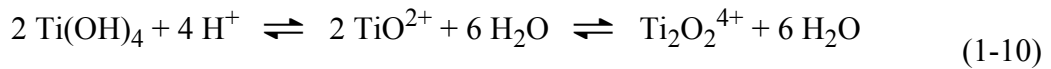
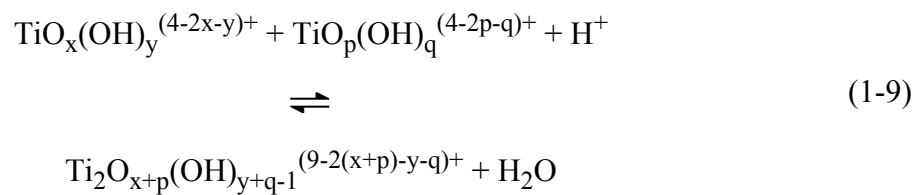
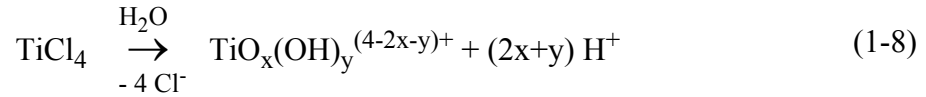


Reaktionsweg B



Es ist aber auch denkbar, dass die TiCl_4 -Hydrolyse in saurer Lösung gemäss den Gleichungen 1-8 bis 1-11 (Reaktionsweg C) abläuft und zu TiO_2 -Kristallen führt. Er erlaubt eine Erklärung einiger in dieser Arbeit beschriebener Phänomene. Der erste Schritt, die Hydrolyse von TiCl_4 (Gl. 1-8), läuft sehr schnell ab. Wie klar ersichtlich ist, führt dieser Schritt unweigerlich zu einer Erhöhung der Protonenkonzentration – die Lösung wird sauer. Wird TiCl_4 zu neutralem H_2O gegeben, so wurde eine weisse Trübung der Lösung beobachtet [48], aber nicht, wenn das TiCl_4 in eine Mischung aus

Reaktionsweg C: In den nachfolgenden Gleichungen entsprechen x und p 0, 1 oder 2 und y und q 0, 1, 2, 3 oder 4 und n einer ganzen Zahl grösser als 2.



HCl und H₂O gegeben wurde [49]. Als ein Spezialfall, der bei sehr tiefem pH-Wert von kleiner als 2, verursacht durch HCl-Zugabe, der Lösung auftritt, kann als Produkt der Gleichung 1-8 Ti(OH)₄ angesehen werden [47]. Der nächste Schritt (Gl. 1-9) kann als Bildung von polynuklearen Komplexen (Komplexe aus mehreren Ti-, O-, und H-Atome

men) verstanden werden, was in etwa der Keimbildung entspricht. Sie ist gekennzeichnet durch die Abspaltung von Wasser. Ein tiefer pH-Wert der Lösung verschiebt das Gleichgewicht dieses Schritts auf die rechte Seite und erleichtert somit den Aufbau von polynuklearen Komplexen [50]-[52]. Eine hohe H^+ -Konzentration führt aber auch dazu, dass gemäss Gleichung 1-10, die wie oben erwähnt bei $pH < 2$ gilt, Strukturen mit höherer positiver Ladung bevorzugt gebildet werden. Wie aus Gleichung 1-10 ersichtlich wird, führt auch dieser bei tiefen pH-Werten relevante Spezialfall zu polynuklearen Komplexen [39][53]. Aber im Gegensatz zur allgemeinen Gleichung 1-9 wird hier bei der Kondensation der pH-Wert der Lösung noch einmal etwas verringert. Gleichzeitig führt der tiefe pH-Wert (verursacht durch HCl) aber auch dazu, dass ein hoher Ladungsunterschied zwischen den geladenen Teilchen und der wässrigen Phase entsteht. Die Folge davon ist, dass die polynuklearen Komplexe (geladene Teilchen) wegen gegenseitiger elektronischer Abstossung nur langsam miteinander zu Polytitanhydroxy-Komplexen (Wachstum) reagieren, die schliesslich in weiteren Schritten wiederum unter Wasserabspaltung zu TiO_2 kondensieren (Gl. 1-11). Da die Kondensation des TiO_2 unter diesen Bedingungen langsam vor sich geht, bedeutet das, dass der thermodynamisch stabile Rutil gegenüber dem kinetisch favorisierten Anatas (bei schnellem Ablauf der Reaktionen) bevorzugt gebildet würde. Die Bildung von TiO_2 (Rutil oder Anatas) gemäss Gleichung 1-11 führt zu einem Verlust von Oberflächenladung, der wiederum dazu führt, dass die TiO_2 -Partikel nach ihrer Bildung relativ schnell agglomerieren und ausfallen. Zu beachten bleibt, dass der Reaktionsweg C, mit den Gleichungen 1-8 - 1-10, nur vereinfacht dargestellt ist und aus einer Vielzahl von Einzelgleichungen besteht.

Die Gleichungen 1-8 bis 1-11 implizieren also, dass Beeinflussungsmöglichkeiten für die Bildung von TiO_2 mit homogener Keimbildung in folgendem bestehen: Variation von Konzentrationen und Verhältnis von HCl, $TiCl_4$ und H_2O , sowie Variation von Temperatur und durch Scherkräfte, die durch Mischen verursacht werden. Prozesse, die mit heterogener Keimbildung [56] oder Einflüssen durch Spurenelemente [54] verbunden sind, wurden ausgeklammert, da sich die im Verlaufe dieser Arbeit beobachteten Phänomene gut mit den Gleichung 1-8 bis 1-11 erklären lassen.

Wie oben erwähnt, fördert HCl die Bildung des thermodynamisch begünstigten Rutils. Eine sehr starke Erhöhung der $TiCl_4$ -Konzentration gegenüber Wasser

führt zu einem gelben Oxochlorid (siehe oben), aber es gibt Hinweise, dass hohe Konzentrationen von TiCl_4 die Rutilbildung ebenfalls begünstigen [55]. Die Hydrolyse von TiCl_4 (Gl. 1-8) läuft schnell ab und ist exotherm. Bei exothermen Reaktionen ist es im allgemeinen nicht ratsam, weitere Energie zuzuführen, womit sich bei der Hydrolyse von TiCl_4 das Hauptaugenmerk auf die Wärmeabfuhr richtet, vor allem da bei erhöhten Temperaturen, die auftreten, wenn die oben beschriebenen Reaktionen (Gl. 1-8 bis 1-11) schnell ablaufen, ohne Kühlung bevorzugt Anatas gebildet wird [49]. Die Reaktionswärme aus der Hydrolyse von TiCl_4 kann durch Kühlen des Reaktionsgemisches abgeführt werden, oder das Aufheizen des Reaktionsgemisches kann durch langsames Zusammenbringen der Edukte vermieden werden.

Die Kondensation (Gl. 1-9 bis 1-11) wird auch wieder durch Wärme beeinflusst, da die Zugabe von Energie zu einer Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes nach rechts führt. Der Reaktionsablauf wird beschleunigt, sodass wahrscheinlich bei höheren Temperaturen wieder Anatas gegenüber Rutil bevorzugt wird. Mit den Konzentrationen von HCl und den Reaktanden (H_2O , TiCl_4) kann auch bei diesen Schritten der Kondensation wiederum das Gleichgewicht beeinflusst werden. Das geschieht aber im Hinblick auf die Bildung von Rutil am vorteilhaftesten, wenn der Gehalt an HCl variiert wird, wie aus den Gleichungen 1-9 bis 1-11 ersichtlich ist. Eine Erhöhung der Protonenkonzentration verschiebt diese Reaktionsgleichgewichte nach rechts. Vor allem bei der Bildung der polynuklearen Komplexe spielt wahrscheinlich auch noch das Mischen bzw. das Rühren der Dispersion eine wichtige Rolle. Das Rühren könnte zu unterschiedlich starken Scherkräften in der Dispersion führen, welche die Bildung von polynuklearen Komplexen oder aber auch von Agglomeraten behindern oder eventuell ganz verhindern.

1.3 Optische Eigenschaften

Wie eingangs erwähnt, werden von Nanoverbundwerkstoffen aus Rutil und Polymeren optische Eigenschaften wie Transparenz im sichtbaren Teil des Lichtes und Absorption der UV-Strahlung erwartet. Andererseits sollte, bedingt durch die hohe Brechzahl des Rutils (siehe oben), die Brechzahl von Nanoverbundwerkstoffen mit relativ hohem Rutilgehalt signifikant über derjenigen des reinen Polymers liegen. Im folgen-

den wird nun auf die wichtigsten optischen Eigenschaften, die in Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen, näher eingegangen.

1.3.1 Transmission

Die Transmission (Transparenz, Lichtdurchlässigkeit) von einem Material ist unter anderem abhängig von seiner Absorption, Streuung, Brechung, Reflexion, Beugung und Interferenz [57][58]. Sie kann mit einem UV/vis-Spektrometer gemessen werden. Zur Beschreibung der Transmission des Lichtes (I/I_0) dient im allgemeinen das Lambert-Beersche Gesetz [58]:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\varepsilon(\lambda)cd} \quad (1-12)$$

I_0 und I bezeichnen dabei die eingestrahlte bzw. durchgetretene Intensität, ε den Extinktionskoeffizienten, c die Konzentration der gelösten oder dispergierten Substanz, d die Schichtdicke bzw. optische Weglänge und λ die Wellenlänge des Lichts. Das Gesetz gilt hingegen nicht für Mehrphotonenprozesse, und es dürfen während der Messung der Transmission keine chemischen oder physikalisch-chemischen Prozesse ablaufen [5][57]. Das spektrale Absorptionsmass (Extinktion) $-\log(I/I_0)$ wird im Verlauf der Arbeit Absorption genannt. Die eigentliche Absorption ist ein sehr komplexer Prozess, auf den hier nicht weiter eingegangen wird [13]-[59].

Transparenz im sichtbaren Teil des Lichtes, wie in dieser Arbeit angestrebt, bedingt einerseits, dass das Material im Bereich von 400 - 800 nm das Licht nicht absorbiert (was bei Rutil zutrifft) und dass einfallendes Licht nicht signifikant gestreut wird. Das wiederum bedingt entweder makroskopische Einkristalle oder Teilchen, die so klein sind, dass das Licht nicht signifikant an den Grenzflächen gestreut wird. Bei Teilchen-Matrix-Systemen (Teilchen ideal sphärisch) kann die Transparenz durch die Gleichung 1-13 beschrieben werden (I/I_0 = Transmission, Φ = Volumenanteil Partikel, r = Partikelradius, n_p = Brechzahl Partikel, n_m = Brechzahl Matrix, x = Probendicke, λ = Wellenlänge) [60]:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\left[\frac{32 \Phi_p x \pi^4 r^3 n_m^4 \left(\left(\frac{n_p}{n_m} \right)^2 - 1 \right)^2}{\lambda^4 \left(\left(\frac{n_p}{n_m} \right)^2 + 2 \right)} \right]} \quad (1-13)$$

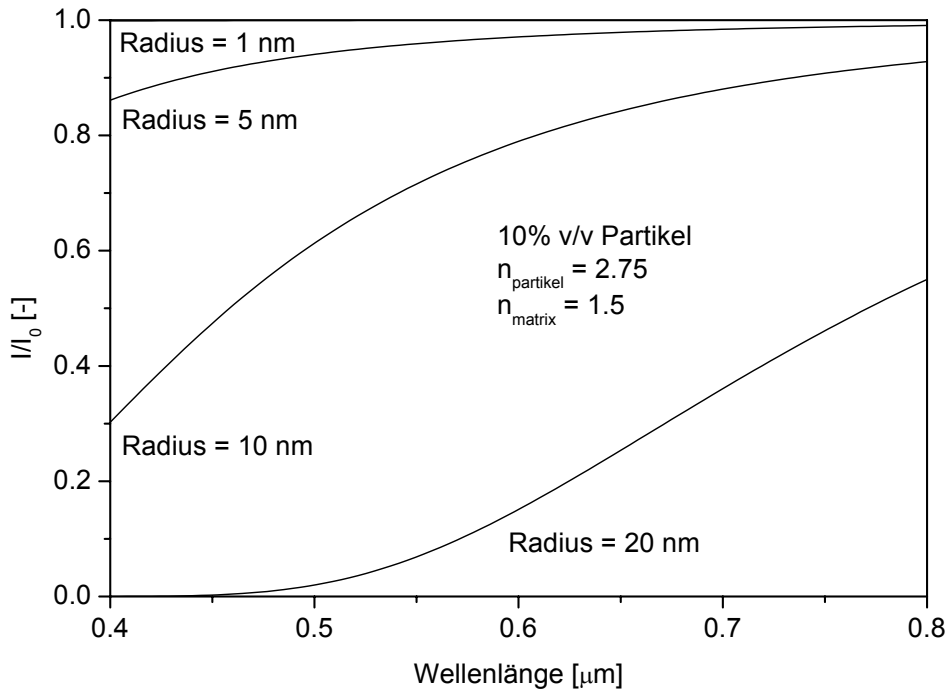


Abb. 1-4: Graphische Darstellungen von Parametervariationen der Gleichung 1-13: Transparenz in Abhängigkeit des Partikelradiuses.

Diese Gleichung ist ein Spezialfall der Mie'schen Theorie der Lichtstreuung an sphärischen Partikeln (1908) und gilt nur streuende, aber nicht für absorbierende Prozesse [60]. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Nanoverbundwerkstoffe entsprechen 100 μm dicke Proben mit einem Partikelgehalt Φ von 10% v/v in einer Matrix und einem Brechzahlunterschied Δn von 1.25 dieser Komponenten, sowie einem Teilchenradius 5 nm typischen Werten für die Parameter dieser Gleichung. Werden alle Parameter (Gl. 1-13) bis auf einen konstant gehalten, so ergibt sich die Transmission des Lichtes in Abhängigkeit des Partikelradiuses (Abb. 1-5), des Volumengehalts (Abb. 1-5) oder der Brechzahl (Abb. 1-6). So wird zum Beispiel die starke Abhängigkeit der Transmission in solchen Teilchen-Matrix-Systemen von der Wellenlänge des durchtretenden Lichts

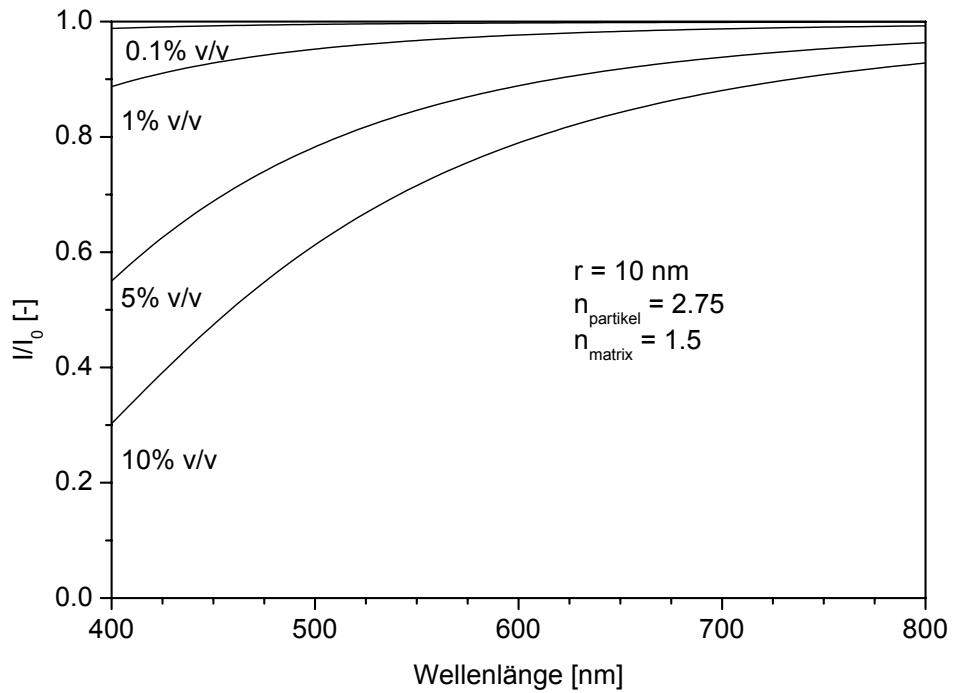


Abb. 1-5: Graphische Darstellungen von Parametervariationen der Gleichung 1-13: Transparenz in Abhängigkeit des Volumengehalts sphärischer Partikel.

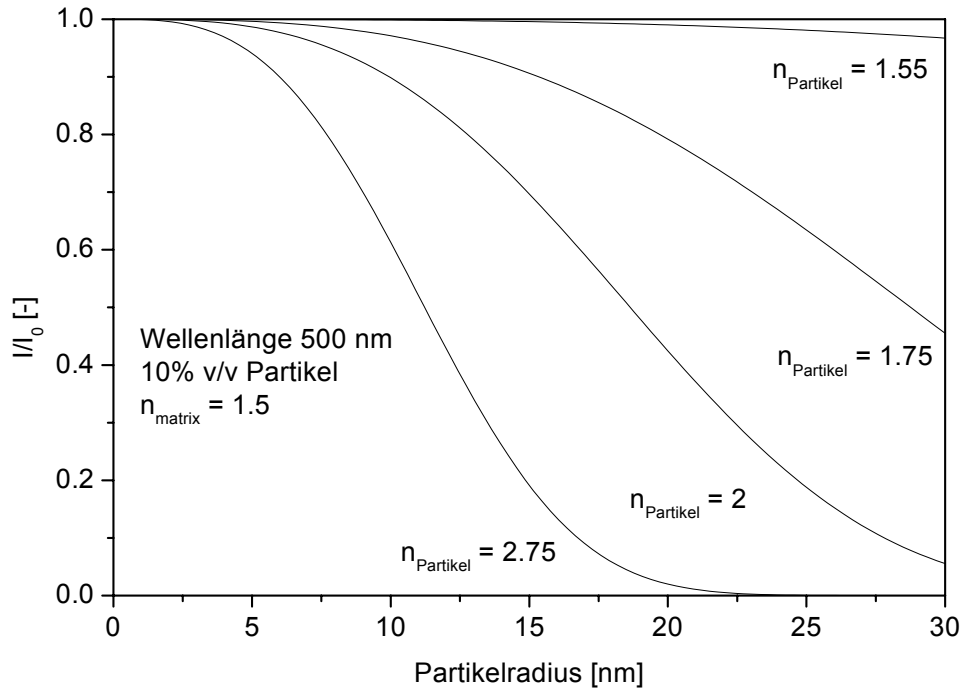


Abb. 1-6: Graphische Darstellungen von Parametervariationen der Gleichung 1-13: Transparenz bei konstanter Wellenlänge und in Abhängigkeit der Brechzahl der Partikel

und der Teilchengrösse klar ersichtlich. Bei Verwendung der oben erwähnten Parameter spielt die Probendicke, sofern sie im μm -Bereich bleibt eine untergeordnete Rolle. Auf Rutil-Polymer-Systeme umgesetzt, bedeutet diese Formel, das bei einer Probendicke von $100\ \mu\text{m}$ und 10% v/v Rutilgehalt maximal $5\ \text{nm}$ Teilchenradius erlaubt sind, um noch eine akzeptable Transparenz der Proben zu erhalten. Bei grösseren Teilchen würde nur noch eine ungenügende Transparenz, wegen der Streuung des Lichts, in den Nanoverbundwerkstoffen erreicht werden. Bei höheren Füllgehalten müsste der Teilchenradius entsprechend vermindert werden.

1.3.2 Brechung des Lichts

Die absolute Brechzahl n eines isotropen Stoffes ist definiert als Verhältnis der Phasengeschwindigkeit im Vakuum (c_0) zu derjenigen im Stoff (c_1).

$$n_{0,1} = \frac{c_0}{c_1} \quad (1-14)$$

In der gleichen Weise wird die relative Brechzahl ($n_{1,2}$) beim Übergang des Lichts von einem Medium (n_1) in das andere (n_2) definiert, wobei die Brechzahl abhängig von der Wellenlänge ist.

$$n_{1,2}(\lambda) = \frac{n_1(\lambda)}{n_2(\lambda)} \quad (1-15)$$

Da in der Praxis meist die relative Brechzahl eines Stoffs bezogen auf die Luft ($n_{L,1}$) gemessen wird, ist in einschlägigen Tabellenwerken meist diese Zahl – und zwar bei der gemittelten Spektrallinie von Natrium ($589.3\ \text{nm}$) – angegeben [26]. Die absolute Brechzahl von Luft hat bei Normdruck, $20\ ^\circ\text{C}$ und der Wellenlänge von $589\ \text{nm}$ den Wert von 1.0002724 [5]. Das bedeutet, dass der Unterschied zwischen der absoluten und der auf Luft bezogenen Brechzahl von Stoffen ca. 0.03% ihres Werts beträgt.

Weiter gilt bei der Brechung von Lichtstrahlen an einer Grenzfläche das Gesetz von Snellius (Gl. 1-16), dies sowohl für absolute wie auch für relative Brechzahlen. Tritt ein Lichtstrahl in ein optisch dichteres Medium (grössere Brechzahl) ein, so wird der Strahl zum Lot hin – bzw. vom Lot weg bei Eintritt in ein optisch dünneres Medium – gebrochen (Abb. 1-7) [61].

$$n_1 \cdot \sin(\alpha_1) = n_2 \cdot \sin(\alpha_2) \quad (1-16)$$

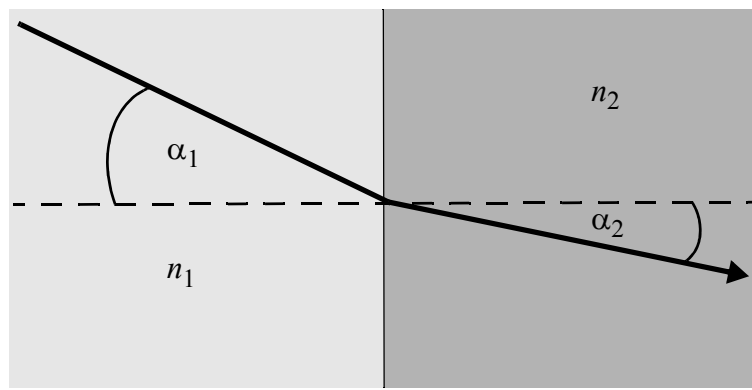


Abb. 1-7: Graphische Darstellung des Gesetzes von Snellius [61] mit den Brechzahlen $n_1 < n_2$.

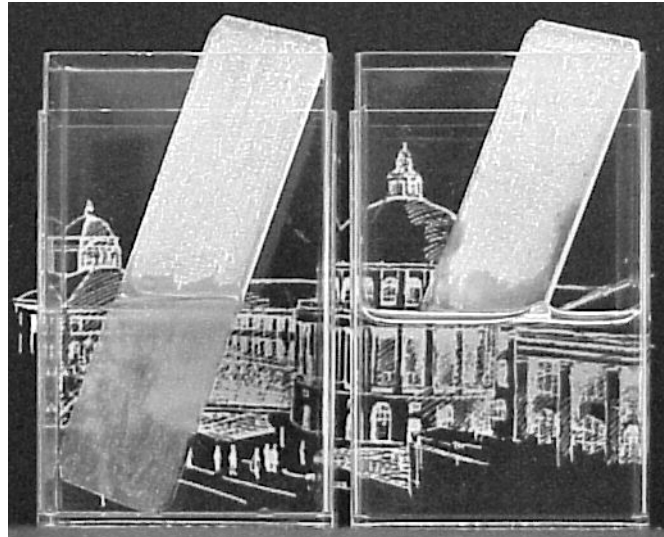
Die Brechzahl ist einerseits abhängig von der Extinktion eines Materials, was sich in der Wellenlängenabhängigkeit der Brechzahl ausdrückt. Bei stark absorbierenden Metallen ist die Brechzahl deswegen komplex anzusetzen (der Realteil entspricht der Brechzahl, der Imaginärteil der Absorption). Andererseits zeigt die Brechzahl auch eine Abhängigkeit von der Dichte des Materials, was zu einer Druck- und Temperaturabhängigkeit führt (Aggregatzustand des Materials). Bei Gasen ist diese Abhängigkeit (Druck und Temperatur) ausgeprägt, bei Flüssigkeiten kann die Druckabhängigkeit meist und bei Festkörpern unter Normalbedingungen ($T \sim 15 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $p \sim 0.8 - 1.2 \text{ bar}$) immer vernachlässigt werden, da sie ausserhalb der Messgenauigkeit der meisten Geräte liegt [5][61].

Die Brechzahlen von Zweiphasensystemen wie sie beispielsweise Nanoverbundwerkstoffen darstellen können wie folgt zusammenhängen [3] ($n_{1,2}$ = gesamte Brechzahl, v = Volumenanteil der jeweiligen Phase, n = Brechzahl der jeweiligen Phase):

$$n_{1,2} = v_1 \cdot n_1 + v_2 \cdot n_2 \quad (1-17)$$

Es sind einige Methoden zur Bestimmung der Brechzahl bekannt [78]. Normalerweise stellen diese Methoden hohe Anforderungen – in mikro- und makroskopischen Größenordnungen – an die Geometrie der Proben. Um einen Überblick darüber zu bekommen, sollen die gängigsten Verfahren zur Bestimmung der Brechzahl an Festkörpern, im speziellen Kunststoffen, hier kurz beschrieben werden.

Eine ISO - Norm [67] gibt zwei Methoden zur Bestimmung der Brechzahl von Kunststoffen an: die Refraktometrie [61]-[66] und das Immersionsverfahren [61][66][68][69]. Das (Abbé-)Refraktometer ist wohl das bekannteste Messgerät zur Bestimmung der Brechzahl. Hauptsächlich wird es allerdings für Flüssigkeiten verwendet. Es gibt aber Ausführungen, die auch für feste Proben geeignet sind. Dabei wird das Licht über einen Spiegel von der Seite in eine 2 bis 8 mm dicke Probe eingeleitet. Für Filme sowie dünne Proben schreibt die ISO-Norm vor, dass auf die Probe ein höher brechender Glasblock gelegt werden muss, um das Licht über diesen einzuleiten. Allerdings ist die Auswahl solcher Glasblöcke sehr eingeschränkt, weshalb diese auch relativ teuer sind. Darüber hinaus sind hochbrechende Kontaktflüssigkeiten wie beispielsweise Diiodmethan oder ähnliche notwendig. Das Messprinzip basiert darauf, dass das Licht beim Übergang von einem optisch dichteren zu einem optisch dünneren Medium ab einem bestimmten Winkel total reflektiert wird. Die Messgenauigkeit gängiger Refraktometer liegt bei etwa ± 0.0002 (Herstellerangaben), dies bei einem Messbereich von 1.3 bis etwa 1.7, teilweise sogar bis 1.87. Die ISO-Norm verlangt eine Genauigkeit von ± 0.001 , wobei dieser Wert bei Kunststoffen nicht immer erreicht wird [67].



Wasser

Silikonöl

Abb. 1-8: Immersionsmethode: Eintauchen von aufgerauhtem Kronglas in eine Flüssigkeit mit verschiedener (Wasser, 1.333) und fast gleicher (Silikonöl, 1.515) Brechzahl wie das Glas (1.517).

Die andere von der ISO-Norm [67] vorgeschlagene Methode, die Immersionsmethode [61][66]-[68], wird hauptsächlich in der Kristallographie verwendet. Dabei werden Kristallkörner auf einen Objektträger gestreut und mit einer Immersionsflüssigkeit umgeben. Wenn die Konturen der Probe scharf und deutlich zu erkennen sind, dann sind die Brechzahlen von Flüssigkeit und Probe verschieden. Die Konturen verschwinden, wenn die Brechzahlen übereinstimmen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 1-8 dargestellt. Das Glas bleibt in einem Immersionsmedium (Wasser) mit verschiedener Brechzahl sichtbar, während es im anderen (Silikonöl) mit annähernd gleicher Brechzahl verschwindet und das Hintergrundbild sichtbar bleibt. Bei noch grösserem Unterschied der Brechzahlen (Luft - Glas) wird der Kontrast noch verstärkt. Um nun eine Flüssigkeit mit gleicher Brechzahl wie die Probe zu finden, kann entweder ein Satz von Flüssigkeiten mit bekannter Brechzahl oder Mischungen aus Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Brechzahlen verwendet werden. Da das Wechseln der Immersionsflüssigkeit umständlich ist, wird die Brechzahl oft auch über die Temperatur ermittelt, wobei der Umstand ausgenützt wird, dass sich die Brechzahl der Immersionsflüssigkeit mit der temperatur ändert. Der Vorteil der Immersionsmethode liegt darin, dass sie keine spezielle Probenpräparation voraussetzt. Allerdings ist der Messaufwand grösser als bei

anderen Verfahren und die Resultate können schlechter reproduziert werden. Die Messgenauigkeit ist stark von der Wahl des Systems der Immersionsflüssigkeiten und von der Feinheit ihrer Brechzahlraasterung abhängig.

Eine weitere Methode zur Ermittlung der Brechzahl ist die Ellipsometrie. Die Brechzahl wird dabei über eine, durch die Probe verursachte, Änderung des Polarisationszustandes von polarisiertem, monochromatischem Licht in Reflexion bzw. Transmission ermittelt. Detailliertere Zusammenhänge und Formeln der statistischen Auswertung sind der entsprechenden Fachliteratur zu entnehmen (z. B. [70]-[72]). Da das Verfahren sensitiv auf unterschiedliche Probendicken ist, muss die Probe planparallel und homogen sein. Darüber hinaus ist eine glatte Oberfläche notwendig, um Messfehler aufgrund von Streueffekten zu vermeiden, wobei die untersuchte Oberfläche kleiner als 1 mm^2 sein kann [70]. Die Messgenauigkeit für die Brechzahl liegt laut eines Geräteherstellers bei ca. ± 0.005 [73].

Wie mit einem Ellipsometer kann die Brechzahl auch mit einem Prismenkoppler bestimmt werden [74]-[76]. Für die Messung wird ein Laserstrahl über ein Prisma in einen Film gekoppelt. Wie schon beim Ellipsometer sind wiederum qualitativ hochstehende Probenkörper gefordert, wobei die Messfläche auch hier unter 1 mm^2 betragen kann. Die Messgenauigkeit eines Prismenkopplers liegt nach Herstellerangaben für die Brechzahl bei ± 0.001 [77].

Nebst den obgenannten gängigsten Methoden zur Bestimmung der Brechzahl gibt es einige weiterentwickelte und spezialisierte Verfahren auf die nicht näher eingegangen wird [61][66][78]-[82]. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Brechzahl von Polymeren auf die zweite Stelle genau bestimmt werden kann [76]. Abhängig von der Art des Polymers ist es auch möglich, auf die dritte Stelle genau oder noch genauer zu messen, doch nehmen dann die Anforderungen an die Probenvorbereitung und die apparative Ausrüstung enorm zu.

Durch den Herstellungsprozess und das Material bedingt sind die Proben in dieser Arbeit mindestens einseitig rau und nicht planparallel. Der Aufwand, um zum Beispiel aus wässriger Dispersion eine für ein Refraktometer geeignete Probe herzustellen

len, ist enorm (aus wässriger Dispersion müssten Proben der Dimension $2 \cdot 5 \cdot 10$ mm mit rechten Winkeln und glatten Flächen hergestellt werden). Dasselbe gilt für Proben, die für Brechzahlmessungen mit einem Ellipsometer oder Prismenkoppler geeignet sind, auch wenn in dieser Arbeit mit diesen Methoden vereinzelt Brechzahlen ermittelt werden konnten. Die anderen oben erwähnten Methoden bieten auch keine Alternative, da die Messapparaturen vorwiegend aus nicht auf dem Markt erhältlichen Eigenkonstruktionen bestehen, die nicht ohne weiteres nachgebaut werden können, oder weil spezielle, nur mit grossem Aufwand herstellbare Probengeometrien erforderlich sind. Es bleibt also nur noch die Immersionsmethode, die, soweit in der Literatur beschrieben, relativ viel Zeit für jede einzelne Probe in Anspruch nimmt. Sie wurde aber in dieser Arbeit weiterentwickelt und ermöglicht die Ermittlung der Brechzahl von geometrisch unregelmässigen Proben mit vergleichsweise geringem Aufwand.

1.4 Zielsetzung und Überblick

Rutil (TiO_2) wird kommerziell eingesetzt, um z.B. verschiedenste Polymere vor dem Abbau durch UV-Strahlung zu schützen. Dieser Rutil besteht aus Teilchen, die so gross sind, dass sie das sichtbare Licht signifikant streuen. Da Rutil relativ preiswert, nicht toxisch und als Nanopartikel oder Einkristall nahezu transparent im sichtbaren Wellenlängenbereich ist, wäre es wünschenswert, ihn auch bei transparenten Polymersystemen als UV-Schutz einsetzen zu können. Überdies besitzt Rutil eine sehr hohe Brechzahl und würde in genügender Konzentration in Polymere eingebaut, die Brechzahl des Verbundstoffes gegenüber der des reinen Polymers signifikant erhöhen. Potentielle Anwendungsmöglichkeiten solcher Nanoverbundwerkstoffe liegen in der Lack- und Kunststoffindustrie, sowie Optik (Linsen, holographische Speicher oder Schalter).

In Kapitel 2 wird nun eine neue Synthese für Dispersionen mit transparenten Rutilpartikeln beschrieben. Verschiedene Reaktionsparameter wie die Temperatur oder die Menge der Edukte wurden im Hinblick auf die Kontrolle der Partikelgrösse, Kristallstruktur und Trübungspunkt variiert. Die unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Dispersionen wurden mittels Photometrie und Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) untersucht.

Im Kapitel 3 wurde versucht, mittels zeitaufgelösten, in-situ Kleinwinkel-Röntgenstreuungs-Experimenten (SAXS, small angle X-ray scattering) und Weitwinkel-Röntgenstreuungs-Experimenten (WAXS, wide angle X-ray scattering) die Kristallstruktur des Rutil zu bestätigen und Aussagen über das Wachstum und die Morphologie der Partikel zu gewinnen.

Das Kapitel 4 widmet sich der Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen, deren Matrix aus wasserlöslichen Polymeren besteht und bei denen die eingebetteten Partikel Rutilstruktur aufweisen. Als Matrixmaterialien wurden Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylacetat (PVAC), Polyvinylpyrrolidon (PVPO) und Polyvinylpyridin (PVPY) verwendet. Diese Nanoverbundstoffe werden vor allem bezüglich der UV-Absorptionseigenschaften charakterisiert. Sie wurden auch intensiver UV-Strahlung ausgesetzt. Sie zeigten daraufhin eine – nach Behandlung mit Wasser oder Feuchtigkeit – reversible Blaufärbung, die in Kapitel 5 beschrieben wird.

In Kapitel 6 wird die Oberflächenmodifikation von Rutil mit Hilfe von Tensiden, einem Sulfonat (DBSA) oder einem Phosphat (DEPA), beschrieben. Das ermöglichte die Isolation von Rutilkolloiden, die in organischen Lösungsmitteln dispergierbar waren. Die entsprechenden transparenten Dispersionen wurden für den Einbau von Rutilnanopartikeln in apolare Polymere verwendet.

Im Kapitel 7 wurde eine Modifikation der Immersionsmethode zur Bestimmung der Brechzahl eingeführt, die mit relativ kleinem Aufwand die Ermittlung der Brechzahl erlaubt und mit der Brechzahlen von Nanoverbundwerkstoffen ermittelt wurden.

Schliesslich folgt eine allgemeine Diskussion und Schlussfolgerung in Kapitel 8.

1.5 Literaturnachweis

- [1] W. Faul, "*Verbundwerkstoffe, Stoffverbunde in Technik und Medizin*", G. Ondracek, Ed., DGM, Oberursel, Germany 1988.
- [2] "*International Encyclopedia of Composites, Vol. 2*", 3rd ed., S. M. Lee, Ed., VCH, New York 1990.
- [3] W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 705.
- [4] E. D. Shchukin, A. V. Pertsov, E. A. Amelina, A. S. Zelenev, "*Colloid and Surface Chemistry*", Elsevier, Amsterdam 2001.
- [5] "*Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 10*", 3rd ed., W. Foerst, Ed., Urban und Schwarzenberg, München 1958.
- [6] L. L. Beecroft, C. K. Ober, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1302.
- [7] Y. Koike, T. Ishigure, "*Optical Fibers, Polymer*" in: *The Encyclopedia of Advanced Materials, Vol. 3*, D. Bloor, M. C. Flemings, R. J. Brook, S. Mahajan, Eds., Elsevier, Oxford 1994, p. 1831.
- [8] D. Myers, "*Surfaces, Interfaces and Colloids*", VCH Publishers, New York 1991.
- [9] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, "*Dispersionen und Emulsionen*", Steinkopff, Darmstadt 1997.
- [10] B. Jirgensons, M. Straumanis, "*Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie*", Springer-Verlag, Berlin 1949.
- [11] J. Stauff, "*Kolloidchemie*", Springer-Verlag, Berlin 1960.
- [12] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "*Anorganische Chemie*", VCH, Weinheim 1974.
- [13] G. Wedler, "*Lehrbuch der Physikalischen Chemie*", 3rd ed., VCH, Weinheim 1987.
- [14] A. W. Adamson, "*Physical Chemistry of Surfaces*", 5th ed., John Wiley and Sons, New York 1990.
- [15] H.-D. Dörfler, "*Grenzflächen- und Kolloidchemie*", VCH, Weinheim 1987.
- [16] J. Koryta, J. Dvorák, L. Kavan, "*Principles of Electrochemistry*", 2nd ed., Wiley, Chichester 1993.
- [17] B. V. Deryagin, L. D. Landau, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **1941**, 14, 633, Engl. Translation in: "*Collected Papers of L. D. Landau*", D. ter Haar, Ed., Gordon and Breach, New York 1967, p. 331.

- [18] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, "*Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*", Elsevier, New York 1948.
- [19] C. A. Finch, "*Polyvinylalcohol*", John Wiley and Sons, New York 1992.
- [20] J. S. Reed, "*Ceramics Processing*", 2nd ed., John Wiley and Sons, New York 1995.
- [21] J. Gustavsson, E. Nordenswan, J. B. Rosenholm, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 258, 235.
- [22] A. L. M. Angstenberger, "*Dispersionsstabilität von Titandioxid (Rutil) in wässrigen Lösungen organischer Bindemittel*", Dissertation, Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart 1983.
- [23] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, "*Principles of Colloid and Surface Chemistry*", 3rd ed., Marcel Dekker Inc., New York 1997.
- [24] T. A. Egerton, "*Titanium Oxide*" in: *The Encyclopedia of Advanced Materials, Vol. 4*, D. Bloor, M. C. Flemings, R. J. Brook, S. Mahajan, Eds., Elsevier, Oxford 1994, p. 2880.
- [25] G. H. J. Neville, "*Titanium Compounds (Inorganic)*" in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 20*, 2nd ed., H. F. Mark, J. McKetta, D. Othmer, Eds., John Wiley and Sons, New York 1969, p. 380.
- [26] "*Römpp Lexikon Chemie, Band 6*", 10th ed., J. Falbe, M. Regnitz, Eds., Thieme Verlag, Stuttgart 1999, p. 4564.
- [27] J. Winkler, B. Proft, *Farbe und Lack* **2001**, 2, 28.
- [28] J. G. Balfour, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* **1990**, 73, 478.
- [29] N. S. Allen, M. Edge, "*Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*", Elsevier, London 1992.
- [30] N. S. Allen, H. Katami, *Adv. Chem. Ser.* **1996**, 249, 537.
- [31] F. Gugumus, "*Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilisation*", G. Scott, Ed., Elsevier, London 1990, p. 169.
- [32] T. Kyprianidou-Leodidou, P. Margraf, W. Caseri, U. W. Suter, *Polym. Adv. Technol.* **1997**, 8, 505.
- [33] J. L. Murray, H. A. Wriedt, "The O-Ti (Oxygen-Titanium) System", in: *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, J. L. Murray, Ed., ASM International, Metals Park, Ohio 1987, p. 211.
- [34] L. Braginsky, V. Shklover, *Eur. Phys. J. D* **1999**, 9, 627.

- [35] K.-H. Ognibeni, “*Zur Polymorphie des Titandioxids*”, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Georg-August-Universität Göttingen 1974.
- [36] “*Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Titan, System-Nummer 41*”, E. H. E. Pietsch, Ed., VCH, Weinheim 1951, p. 228.
- [37] U. Gesenhues, *Polym. Deg. Stab.* **2000**, *68*, 185.
- [38] P. Christensen, A. Dilks, T. A. Egerton, J. Temperley, *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 5353.
- [39] Q.-H. Zhang, L. Gao, J.-K. Guo, *Nanostruct. Mater.* **1999**, *11*, 1293.
- [40] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, T. Sumida, Y. Hasegawa, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 378.
- [41] S.-J. Kim, E. G. Lee, S. D. Park, C. J. Jeon, Y. H. Cho, C. K. Rhee, W. W. Kim, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2001**, *22*, 63.
- [42] H. B. Weiser, W. O. Milligan, E. L. Cook, *J. Phys. Chem.* **1941**, *45*, 1227.
- [43] M. Anpo, T. Shima, S. Kdama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4305.
- [44] S. D. Park, Y. H. Cho, W. W. Kim, S.-J. Kim, *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 230.
- [45] L. A. Bruno, B. C. Beard, *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*, 131.
- [46] G. P. Luchinskii, *Chem. Abstr. No. 15352* **1941**, *35*, 2432.
- [47] R. J. H. Clark, “*The Chemistry of Titanium and Vanadium*”, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1968.
- [48] P. Kubelka, *Chem. Abstr. No. 33772* **1933**, *27*, 3043.
- [49] J. Barksdale, “*Titanium*”, 2nd ed., The Ronald Press Company, New York 1966.
- [50] A. W. Thomas, W. G. Steward, *Kolloid-Z.* **1939**, *86*, 279.
- [51] T. Iwaki, M. Komuro, M. Miura, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1972**, *45*, 2343.
- [52] E. Matijevic, M. Budnik, L. Meites, *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *61*, 302.
- [53] J. Selbin, *J. Chem. Ed.* **1964**, *41*, 86.
- [54] S. Karvinen, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 811.
- [55] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 663.
- [56] G. Gottstein, “*Physikalische Grundlagen der Materialkunde*”, Springer-Verlag, Berlin 1998.

- [57] H. Haken, "*Licht und Materie, Band 1*", 2nd ed., Wissenschaftsverlag, Mannheim 1989.
- [58] H. G. Völz, "*Industrielle Farbprüfung*", 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001.
- [59] C. Kittel, "*Einführung in die Festkörperphysik*", R. Oldenbourg, München 1996.
- [60] H. C. van de Hulst, "*Light Scattering by Small Particles*", Dover Publications, 1981.
- [61] E. Hecht, "*Optik*", 2nd ed., R. Oldenbourg Verlag, München 1999.
- [62] J. D. Bass, D. J. Weidner, *Rev. Sci. Instr.* **1984**, 55, 1569.
- [63] I. D. Nikolov, C. D. Ivanov, *Appl. Optics* **2000**, 39, 2067.
- [64] R. Barer, V. E. Cosslett, "*Advances in Optical and Electron Microscopy*", Academic Press Inc., London 1966.
- [65] M. Pluta, M. Szyjer, "*Refractometry*", SPIE, Warschau, Polen 16.-20.05.1994.
- [66] F. Kohlrausch, "*Praktische Physik, Band 1*", 21th ed., H. Ebert, E. Justi, Eds., B. G. Teubner Verlagsges., Stuttgart 1960.
- [67] "*Plastics - Determination of Refractive Index*", 2nd ed., ISO 489:1999(E).
- [68] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, (1998), "*Einführung in die Kristallographie*", 18th ed., Verlag Technik, Berlin 1998.
- [69] S. M. Ojena, P. R. De Forest, *J. Forensic Sci. Soc.* **1972**, 12, 315.
- [70] H.-J. Eichler, H. Gobrecht, C. Schaefer, L. Bergmann, "*Lehrbuch der Experimentalphysik*", 8th ed., de Gruyter, Berlin 1987.
- [71] K. Hehl, "*Untersuchung dünner polymerer Filme und deren Wechselwirkung mit Analyten mit spektraler Ellipsometrie*", Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Eberhard-Karls-Universität Tübingen 1998.
- [72] H. G. Tompkins, "*A User's Guide to Ellipsometry*", Academic Press, Boston 1993.
- [73] Rudolph Technologies, http://www.rudolphtech.com/products/auto_el.html (July 30, 2002).
- [74] M. R. Shenoy, S. Roy, K. Thyagarajan, *Rev. Sci. Instr.* **1990**, 61, 1010.
- [75] T. Sharda, T. Soga, T. Jimbo, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 101.

- [76] N. G. Sultanova, I. D. Nikolov, C. D. Ivanov, *Optical Quantum Electr.* **2003**, 35, 21.
- [77] Metricon Corp., <http://www.metricon/feature.htm> (May 23, 2002).
- [78] S. Singh, *Phys. Scripta* **2002**, 65, 167.
- [79] R. T. Kersten, *Opt. Commun.* **1975**, 13, 327.
- [80] T. Liu, R. Samuels, *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 2481.
- [81] G. Cappuccio, S. D. D'Angelo, *J. Phys., E: Sci. Instr.* **1978**, 11, 298.
- [82] N. Stutzmann, T. A. Tervoort, H. Jagt, C. W. M. Bastiaansen, P. Smith, *Jap. J. Appl. Phys. 1* **2001**, 40, 5966.

2 Synthese und Charakterisierung von Rutilnanopartikeln

Die Synthese von Rutilmakropartikeln ist seit langem bekannt (siehe Kapitel 1.2.3). Diese findet aber normalerweise bei sehr hohen Temperaturen statt (> 600 °C). Diese hohen Synthesetemperaturen erlauben keine in-situ Herstellung von Rutilpartikeln in Lösungsmitteln, wie sie für die in-situ Herstellung von Rutil-Polymer-Nanoverbundwerkstoffen benötigt wird.

Die im folgenden durchgeführte Synthese von Rutilkolloiden beruht auf einer der wenigen Literaturstellen, in denen berichtet wird, dass durch Hydrolyse von TiCl_4 in stark sauren Lösungen und bei moderaten Temperaturen auch ohne nachfolgende Kalzination Rutil bevorzugt gebildet wird [1]. Zusammengefasst kann diese in der Literatur präsentierte Synthese wie folgt beschrieben werden: Titantetrachlorid (TiCl_4) wurde langsam zu einer eisgekühlten, stark sauren Lösung dazugegeben, worauf summarisch eine Hydrolyse gemäss



abließ. Der Reaktionsweg besteht allerdings aus vielen Schritten wie aus Kapitel 1.2.3 hervorgeht. Die erhaltene Dispersion wurde auf 60 °C aufgeheizt, 3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. 18 Stunden später wurde das ausgefallene Produkt gewaschen und anschliessend analysiert. Der so gemäss Literaturangabe synthetisierte Rutil bestand aus Primärpartikeln von ca. 7 nm Durchmesser, die zu Teilchen im Submikronbereich agglomeriert waren. Solche Agglomerate können aber nicht mehr vollständig dispergiert werden (zu hohe Oberflächenenergie der Partikel [2]) und streuen daher das Licht signifikant. Sie sind also in dieser Form zur Herstellung von transparenten Verbundstoffen nicht geeignet.

Im folgenden wird nun dargelegt, wie durch Änderungen an dieser Synthesvorschrift Partikel mit Rutilkristallstruktur und Transparenz im sichtbaren Teil des Lichtes erhalten werden können. Dazu müssen die Partikel (für einen Rutilgehalt von

z.B. 10% v/v und 100 µm Probendicke) gemäss Gleichung 1-13 einen Durchmesser unterhalb ca. 20 nm besitzen und homogen in der Matrix verteilt sein, es dürfen also auch keine Agglomerate vorhanden sein.

2.1 Reaktionsverlauf und Charakterisierung der Partikel

2.1.1 Reaktionsverlauf

Zunächst wurde die oben erwähnte Rutil synthese, ausgehend von Titan-tetrachlorid [1], dreifach reproduziert, wobei das jeweils erhaltene, gewaschene, weisse Pulver (Ausbeute 20%) immer eine Rutilkristallstruktur mit einem Primärpartikel-Durchmesser von ca. 7 nm, gemäss Auswertung von Röntgenbeugungskurven, zeigte. Es wurde aber beobachtet, dass sich die TiO_2 -Dispersion während des Zeitraums, in dem sie auf 60 °C gehalten wurde, weisslich trübte und langsam TiO_2 ausfiel. Die Trübung, die grosse Partikel oder Agglomerate vermuten lässt, muss jedoch vermieden werden, da sonst keine transparenten Verbundwerkstoffe hergestellt werden können. Um die eventuell auftretende, heterogene Keimbildung zu minimieren, wurde die Synthese nun dahingehend modifiziert, dass die Zugabe des TiCl_4 nach vorgängiger Destillation unter einer Argon-Atmosphäre erfolgte und nicht mehr unter Umgebungsbedingungen. Die Destillation des TiCl_4 war notwendig, da TiCl_4 schon mit geringen Mengen Feuchtigkeit reagiert und Keime bilden könnte. Das Verhältnis der Edukte wurde beibehalten und konstante Mengen H_2O , HCl 37% w/w und TiCl_4 verwendet (700 ml, 28 ml und 28 ml). Durch die relativ grosse Menge an Dispersion, 756 ml in einem 1 l Rundkolben, wurde einerseits die Produktion einer genügenden Menge an Partikeln erhofft und andererseits auch wieder versucht, die heterogene Keimbildung soweit zu minimieren, dass sie vernachlässigt werden kann. Die genaue modifizierte Synthesevorschrift ist im Kapitel 2.5.1 beschrieben. Diese Synthese mit jeweils konstanten Parametern (siehe auch Kapitel 2.5.1) wurde mehrmals durchgeführt (einmal zur Beobachtung von Auge, zweimal für UV/vis-Untersuchungen, zweimal für TEM-Untersuchungen, dreimal für die Messung des pH-Verlaufs, zweimal für die in Kapitel 3 beschriebenen Experimente), wobei das Augenmerk auf dem pH-Verlauf, dem Temperaturverlauf der Dispersion und dem Trübungspunkt lag. Der Temperatur- und pH-Verlauf von der Hydrolyse des TiCl_4 bis zur Bildung von TiO_2 sind in Abbildung 2-1 dargestellt. Die Reaktion wurde zweckmäs-

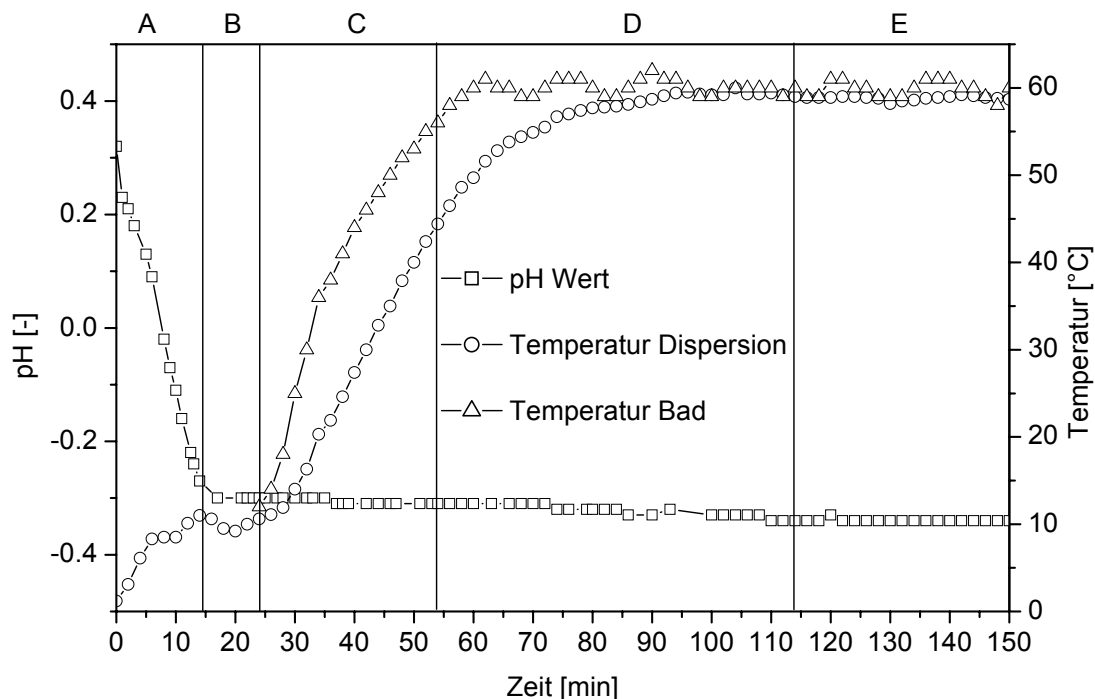


Abb. 2-1: Darstellung von pH-Wert, Badtemperatur und Temperatur im Reaktionsgefäß einer Synthese einer Rutildispersion während der verschiedenen Reaktionsschritte (experimentelle Details in Kapitel 2.5.1). A) Zugabe des TiCl_4 , B) Umbau der Reaktionsapparatur, C) Aufheizperiode zur finalen Reaktionstemperatur, D) Periode mit transparenter Dispersion und konstanter Badtemperatur, E) Trübung der Dispersion.

Tabelle 2-1: Aufteilung der Synthese von kolloidalem Rutil in einzelne Zeitabschnitte (Abb. 2-1). Die Einzelheiten zur Synthese sind in Kapitel 2.5.1 dargelegt.

A)	Zugabe von TiCl_4 (28 ml) zur sauren Lösung	14 ± 0.5 min
B)	Umbau der Reaktionsapparatur	10 ± 1 min
C)	Aufheizphase	30 ± 2 min
D)	Zeitraum mit transparenter Dispersion und konst.Temp.	60 ± 3 min
E)	Zeitraum mit weisser Dispersion und konst.Temp.	> 90 min

sigerweise in charakteristische Zeiträume unterteilt (Abb. 2-1, Tab. 2-1): A – Zugabe von TiCl_4 , B – Umbauphase der Reaktionsapparatur (Ersatz des Eisbades durch das Heizbad und Abbau der Destillationsapparatur), C – Heizphase, D – Phase konstanter Temperatur und transparenter Dispersion, E – Phase konstanter Temperatur und trüber

Dispersion. Bei Betrachten des Teils A dieses Graphen, der den Zeitraum der TiCl_4 -Zugabe (Zugabegeschwindigkeit) darstellt, wird aufgrund der Erniedrigung des pH-Wertes ersichtlich, dass die Hydrolyse des TiCl_4 schnell abläuft. Der pH-Wert hatte kurz nach der TiCl_4 -Zugabe einen Wert von -0.3 erreicht, der sich im folgenden nur noch geringfügig änderte. Dieser Wert stimmt innerhalb der Messgenauigkeit mit dem Wert überein, der bei vollständiger Hydrolyse des TiCl_4 unter Freisetzung von HCl erwartet wurde (-0.29). Es ist auch zu beachten, dass die Messsonde am Rande ihres Messbereichs operierte. Der pH-Verlauf korreliert mit den Aussagen in der Einleitung, dass in Wasser eine schnelle Zersetzung von TiCl_4 erwartet wird. Die in der Einleitung erwähnte Freisetzung von Wärme bei der TiCl_4 -Hydrolyse wird durch einen, trotz der Kühlung des Reaktionsgefäßes, ca. 12 °C hohen Anstieg der Dispersionstemperatur in Teil A der Abbildung 2-1 ersichtlich. Wichtig ist der Übergang von D zu E, der dem Trübungspunkt entspricht, und die Dauer vom Beginn der Heizphase bis zum Trübungspunkt, also C und D zusammengefasst. Der Trübungspunkt selbst ist als Bereich von ca. 2 Minuten Dauer zu betrachten, während dem sich die Dispersion (infolge Rayleigh-Streuung [3]) von transparent zu transparent bläulich verfärbte. Die Dispersion färbte sich innerhalb von weiteren ca. 3 Minuten von transparent bläulich über transparent weiss zu weiss. Der Trübungspunkt lässt sich von Auge und, mit hervorragender Korrelation dazu, auch mittels Photometrie bestimmen. In der Tat zeigt Abbildung 2-2, dass die Absorption der Dispersion im sichtbaren Bereich zwischen 90 Minuten (Spektrum C) und 100 Minuten (Spektrum D) nach Beginn der Heizphase deutlich wird.

Die photometrischen Messungen zeigen eine Absorptionskante von reinem TiCl_4 bei ca. 400 nm (Abb. 2-2). Die Absorptionsspektren der Rutildispersion sind vom Zeitpunkt 0 bis 70 Minuten deckungsgleich, dies mit einer Absorptionskante bei ca. 350 nm. Im weiteren Verlauf der TiO_2 -Synthese wurde keine nennenswerte Änderung dieser Absorptionskante mehr festgestellt, wohl aber, wie schon erwähnt, ein Anstieg der Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes.

Bei Betrachtung des Verlaufs der Dispersions- und Badtemperaturen fällt die Tatsache auf, dass die Temperatur der Dispersion im zeitlichen Verlauf einiges hinter derjenigen des Bades zurückblieb. Der Grund dafür dürfte in der limitierten Wärmeübertragungsrate liegen. Damit nun der Trübungspunkt reproduzierbar blieb, wurden für

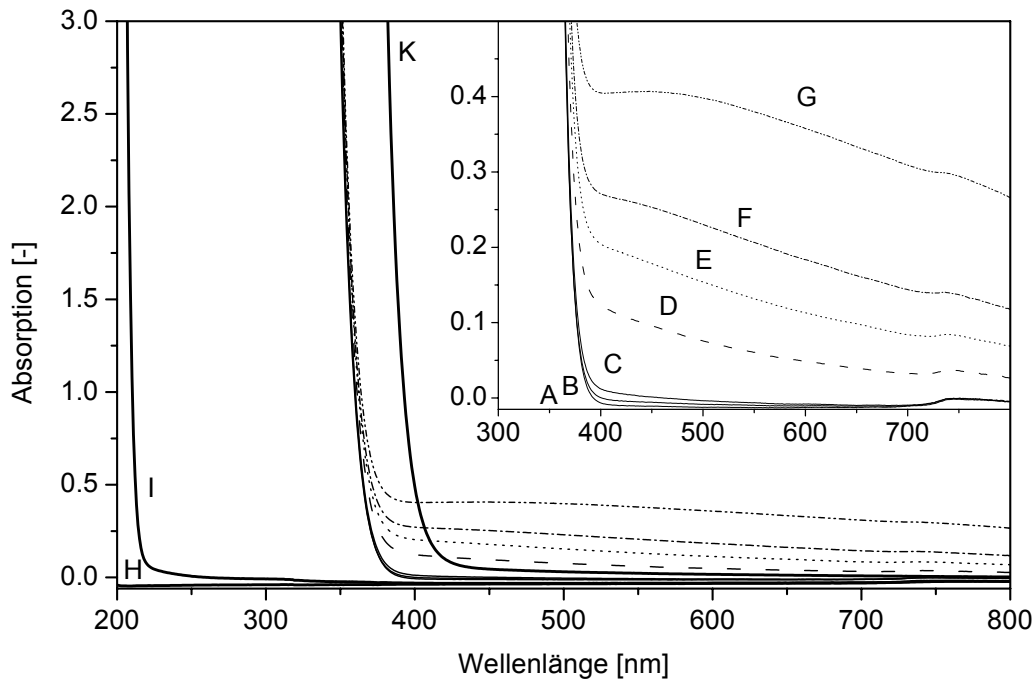


Abb. 2-2: UV/vis-Absorptionsspektren von den Edukten sowie von Reaktionslösungen während der Synthese von Rutilkolloiden gemäss Abbildung 2-1. Rechts oben wird ein vergrösserter Ausschnitt gezeigt. Die angegebenen Zeitpunkte beziehen sich auf den Beginn der Heizperiode, das heisst Start des Teils C (Abb. 2-11): A) 0 - 70 Minuten, B) 80 Minuten, C) 90 Minuten, D) 100 Minuten, E) 105 Minuten, F) 110 Minuten, G) 115 Minuten. H) deionisiertes Wasser, I) HCl 37% w/w, K) reines $TiCl_4$.

alle Synthesen gleichartige Gefässe und auch dieselbe Menge an Edukten verwendet. Im weiteren Verlauf der Arbeit angegebene Temperaturen beziehen sich auf die Badtemperatur.

2.1.2 Charakterisierung der Partikel

Die oben aufgeführten Beobachtungen beantworteten noch nicht die Frage, ob die Trübung der Dispersion durch Partikelwachstum (zur Minimierung der Oberflächenenergie wachsen grosse Partikel auf Kosten der kleinen [4][26]) oder durch Agglomeration verursacht wurde. Ebenso interessierte die Frage, ob zum Trübungszeitpunkt bereits Rutilpartikel vorhanden waren (worauf starke Indizien bestehen, siehe oben) und wenn ja, welche Grösse und Form sie aufweisen und vor allem auch, zu welchem Zeit-

punkt Rutilkristallstruktur nachgewiesen werden kann. Dazu wurde von zwei Ansätzen alle 5 bis 10 Minuten ein Tropfen (von einer Pasteur Pipette) auf jeweils ein Goldnetzchen gegeben. Dieses wurde nach 10 Minuten auf einen Tropfen H₂O (0.3 ml) gelegt. Nach zwei Minuten wurde dieses Netzchen für weitere zwei Minuten auf einen frischen Tropfen H₂O gegeben und anschliessend auf einem Filterpapier während 15 Minuten getrocknet. Nach der Trocknung wurden diese Netzchen mit dem Transmissionselektronen-Mikroskop (TEM) untersucht. Die ersten Partikel konnten ca. 5 Minuten nach der Zugabe von TiCl₄ zur sauren Lösung detektiert werden. Diese zeigten aber, wie auch die Partikel, die in den folgenden 75 Minuten aufgenommen wurden, keine Kristallstruktur wie mit Hilfe der Dunkelfeldaufnahmen, die keine hellen Partien aufweisen, gezeigt wurde. Ein Beispiel dazu, von einer Probe, die nach 20 Minuten in Teil C genommen wurde, ist in Abbildung 2-5 gegeben. Rutil konnte erstmals ca. 10 Minuten vor der Trübung der Dispersion festgestellt werden. Erwähnenswert ist noch der Vergleich der Abbildung 2-3 und 2-5 links in Bezug auf das Aussehen der Partikel im Verlaufe der Zeit. Die genaue Betrachtung von diesen, und weiterer jeweils zum gleichen Zeitpunkt aufgenommen Bildern, lässt die Vermutung zu, dass die in Abbildung 2-6 sichtbaren Rutilpartikel nicht homogen gewachsen, sondern durch Agglomeration entstanden waren. Sie ist aber insofern von Bedeutung, als dass durch die Partikelagglomeration mit grosser Wahrscheinlichkeit die Trübung der Dispersion verursacht wurde. Von einem zweiten mittels TEM untersuchten Ansatz wurden keine signifikant abweichenden Ergebnisse erhalten.

Ein Beispiel des Aussehens der Partikel kurz vor dem Trübungspunkt zeigt die Abbildung 2-3 links, woraus folgt, dass die Partikel (schwarz) eine unregelmässig sphäroide Form besitzen. Mit Hilfe des Computerprogramms IgorPro [5] wurde, unter anderem, aus dieser Abbildung eine Partikelgrössenverteilung (PGV) berechnet (Abb. 2-4). Aus dieser Verteilung wird ersichtlich, dass der Anteil an Partikeln mit einem Durchmesser von mehr als 10 nm sehr gering ist. 95% der Partikel besitzen einen mittleren Durchmesser, der kleiner als 5 nm ist. Der berechnete mittlere Partikeldurchmesser liegt bei 2.8 nm (arithmetisches Mittel) und das quadratische Mittel (RMS, vergleiche Kapitel 2.5.1), welches die grösseren Radien mehr gewichtet, bei 3.7 nm. Je näher diese beiden Werte beieinander liegen, desto uniformer sind die Partikel. Von dieser Aufnahme (Abb. 2-3 rechts) konnte das danebenstehende Elektronenbeugungsbild (Abb. 2-3 links) aufge-

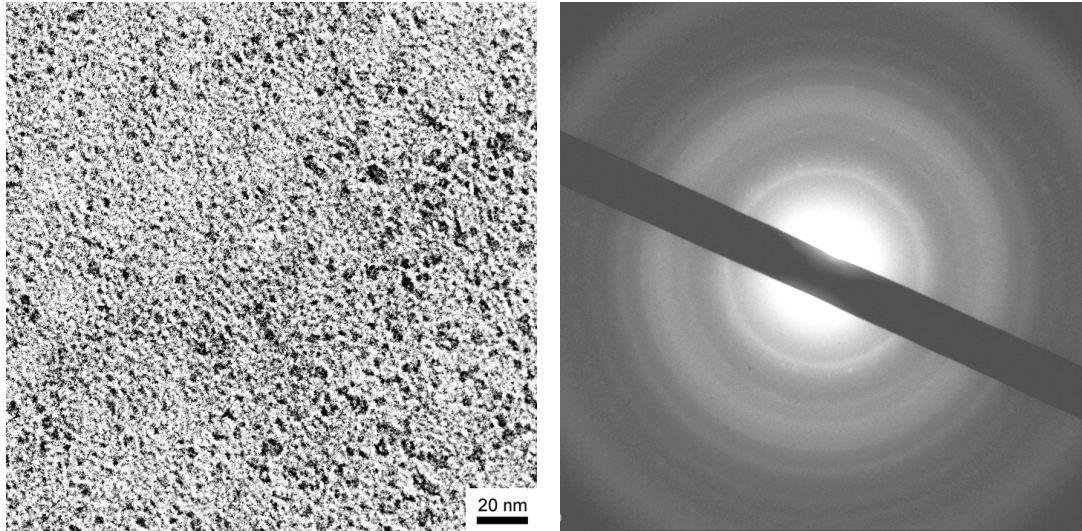


Abb. 2-3: Das linke TEM-Bild zeigt die Partikel (schwarz) der Reaktion gemäss Abbildung 2-1 kurz vor der Trübung (85 Minuten nach dem Start des Aufheizens) der Dispersion. Die Auswertung des Elektronenbeugungsbildes rechts ergab Rutil (vergleiche Tabelle 2-8).

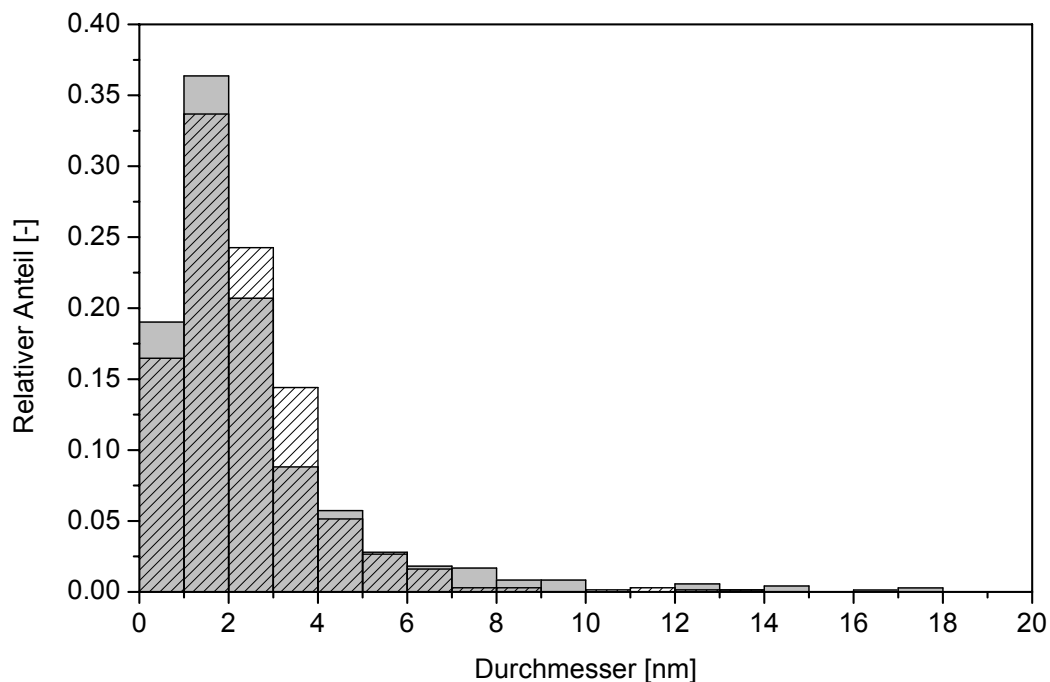


Abb. 2-4: Die hellgrauen (Auswertung der Partikel Abbildung 2-3 links) bzw. schraffierten Balken zeigen die mit Hilfe von IgorPro [5] erhaltenen Partikelgrössenverteilungen (PGV) zweier Ansätze, gemäss Abbildung 2-1 beim Trübungspunkt der Dispersion. Es wurden mittlere Durchmesser von 2.8 bzw. 2.4 nm erhalten.

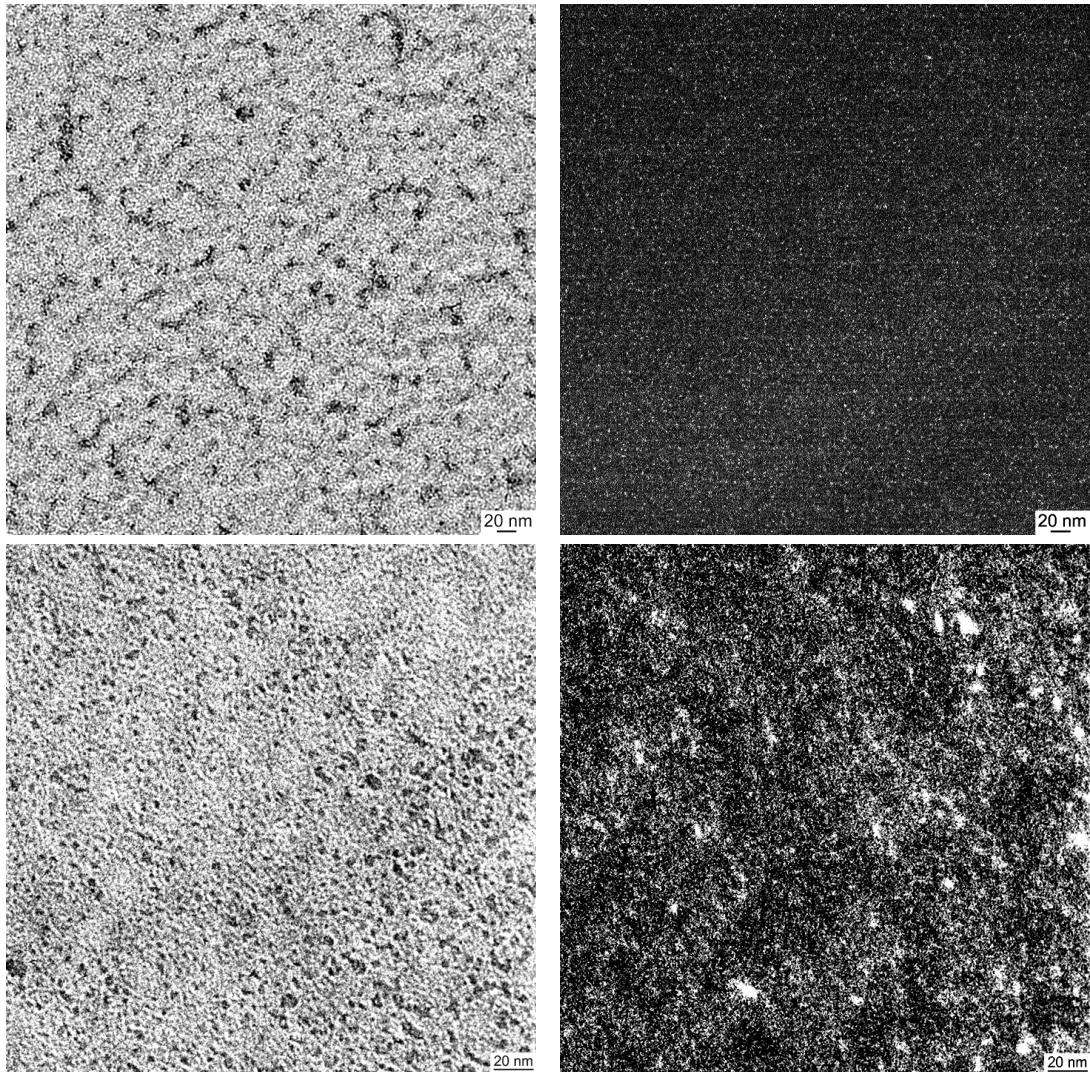


Abb. 2-5: Die oberen TEM-Aufnahmen stammen von einer Probe, die 20 Minuten nach Beginn des Teils C von einer Reaktion nach Abb. 2-1 entnommen wurde. Die unteren stammen von der gleichen Reaktion, wurden aber kurz vor der Trübung aufgenommen. Die Bilder links sind Hellfeldaufnahmen mit deutlich sichtbaren Partikeln (schwarz). Bei den Dunkelfeldbildern rechts sind nur auf dem unteren Kontrastunterschiede (kristalline Bereiche) sichtbar.

nommen werden. Die darauf sichtbaren Beugungsringe konnten eindeutig der Rutilkristallstruktur zugeordnet werden. Eine detailliertere Auswertung dieser Beugungsringe nach kristallographischen Gesichtspunkten ist weiter unten in Tab. 2-8 gegeben.

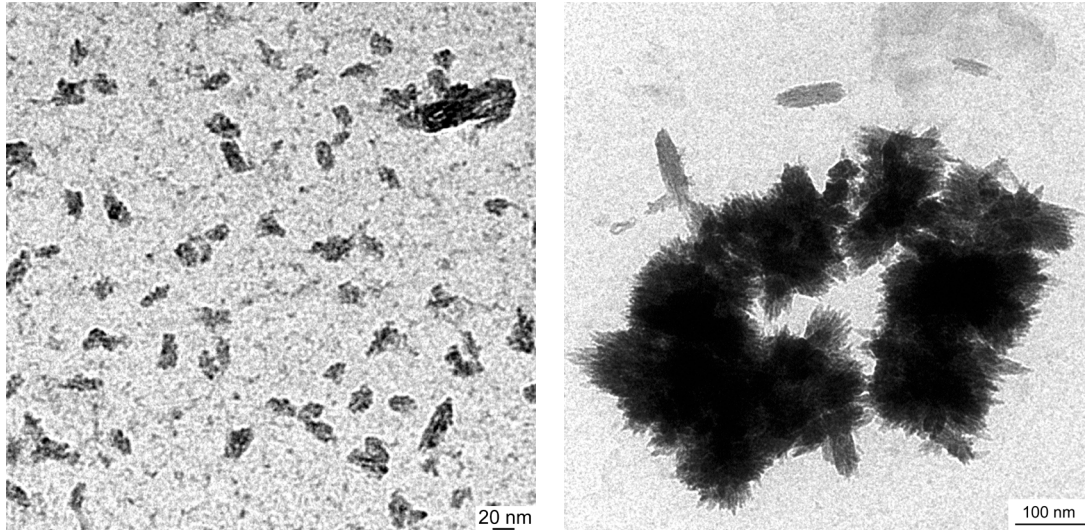


Abb. 2-6: Links ist eine TEM-Aufnahme von Rutilpartikeln (schwarz) der Reaktion gemäss Abb. 2-1 15 Minuten nach dem Trübungspunkt zu sehen. Die Rutilnadeln (rechtes Bild) stammen aus einer Probe von sedimentiertem TiO_2 .

In der Abbildung 2-6 links sind die Partikel (schwarz) 15 Minuten nach dem Trübungspunkt zu sehen, als die Dispersion bereits weiss war. Bei diesen Partikeln konnte mittels Elektronenbeugung wiederum – erwartungsgemäss – Rutilstruktur festgestellt werden. Diese Partikel, wie aus Abbildung 2-6 leicht ersichtlich ist, waren sehr heterogen in Grösse und Form. Diese Heterogenität im Partikeldurchmesser von 2 bis 50 nm ist, wie noch dargelegt wird, auf eine beginnende Agglomeration zurückzuführen. Nach weiteren 48 Stunden in der sauren Lösung (Abb. 2-6) scheinen die Partikel zu relativ einheitlichen Rutilnadeln mit einer Grösse von ca. $100 \cdot 20$ nm gewachsen bzw. agglomeriert zu sein, die wiederum zu Verbunden im Mikrometerbereich weiter agglomeriert waren. Von den, durch Abdestillieren der wässrigen Phase gewonnenen Pulvern (48 Stunden nach der Trübung) wurden noch Röntgengbeugungs-Spektren aufgezeichnet und ausgewertet (siehe auch Kapitel 2.5.2). An einem Beispiel gemäss Abbildung 2-1 ist in Abbildung 2-11 oben ersichtlich, das im Vergleich mit Literaturdaten eindeutig Rutilkristallstruktur zeigt. Der Primärpartikeldurchmesser wurde zu 7 ± 1 nm bestimmt (siehe Kapitel 2.5.2). Daraus folgt, dass vom Zeitpunkt der Trübung an bis zu den 48 Stunden gealterten Partikel höchstens eine Verdoppelung des Durchmesseress stattfand. Nun ist es auch so, dass aus Röntgenspektren grössere Partikeldurchmesser resultieren, da ihre Intensitäten volumenabhängig sind [6]. Die Partikel sind also nicht zu Rutilnadel von $100 \cdot 20$ nm gewachsen, sondern agglomeriert.

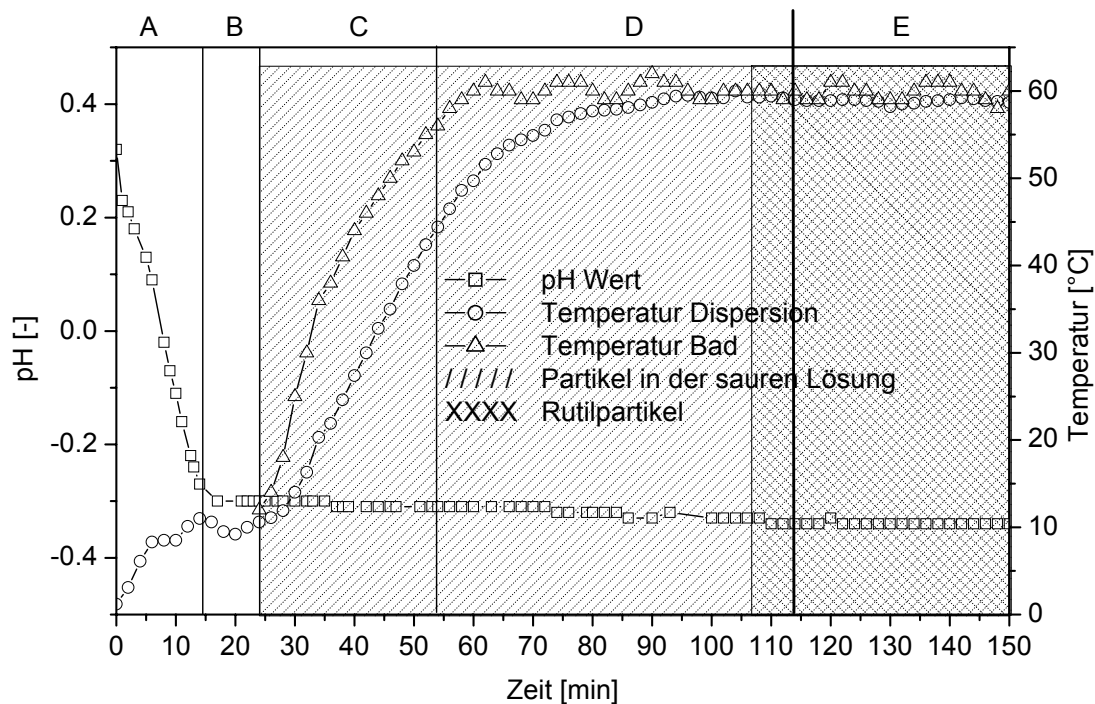


Abb. 2-7: Zeitaufgelöste Synthese der Rutildispersion gemäss Abb. 2-1 mit den verschiedenen Reaktionsschritten. A) Zugabe des $TiCl_4$, B) Umbau der Reaktionsapparatur, C) Aufheizperiode zur finalen Reaktionstemperatur, D) Periode mit transparenter Dispersion und konstanter Badtemperatur, E) Trübung der Dispersion. In den Bereichen A - D ist die Dispersion transparent, im Bereich E weiss. Die /// - Schraffierung zeigt den Zeitraum, in welchem Partikel detektiert wurden, die XXX - Schraffierung zeigt den Zeitraum, in welchem Rutilpartikel detektiert wurden.

Zusammen mit den Ergebnissen der TEM-Untersuchungen kann der Syntheseverlauf aus Abbildung 2-1 nun um die Kristallstruktur erweitert dargestellt werden (Abb. 2-7). Kurz nach der Zugabe des $TiCl_4$ müssen die ersten polynuklearen Komplexe gebildet worden sein. Das wird einerseits durch TEM-Aufnahmen und UV-Spektren verdeutlicht und steht im Einklang mit den in der Einleitung diskutierten Reaktionsgleichgewichten (Kapitel 1.2.3). Auch die Kondensation dieser polynuklearen Titanhydroxy-Komplexe zu Rutil lässt sich mit diesen Reaktionsgleichgewichten erklären. Die Rutilbildung geht durch die, durch die Kondensation, bedingte Reduktion der Oberflächenladung einher mit der Agglomeration der Rutilpartikel. Daher tritt die Trübung der Dispersion durch Agglomeration kurz nach Beginn der Bildung von Rutil ein. Die Ausbeute an Rutilnanopartikeln konnte nicht quantifiziert werden. Einerseits war

die Rutilbildung zum Zeitpunkt der Trübung noch nicht abgeschlossen und andererseits war es nicht möglich, mittels der Elektronenmikroskopie eine Aussage zu treffen welcher Anteil (der wiederum nur ein sehr kleiner Ausschnitt eines Ansatzes war) auf dem Netzchen Rutilstruktur besitzt und welcher allenfalls amorphe Strukturen aufweist.

2.2 Einfluss der Syntheseparameter auf den Trübungspunkt

Im weiteren wurde nun untersucht, wie die in der Einleitung (siehe Kapitel 1.2.3) diskutierten möglichen Einflussgrößen wie das Verhältnis der Edukte, die Temperatur der Dispersion, die Rührgeschwindigkeit oder die Zugabegeschwindigkeit des TiCl_4 sich auf den Syntheseverlauf (Trübungspunkt) auswirken. Der Einfluss dieser Parameter auf den Trübungspunkt wird anhand ausgewählter Beispiele beschrieben. Es sei bereits vorweggenommen, dass bei Variation dieser Parameter zum Trübungszeitpunkt jeweils ein durchschnittlicher, mittlerer Partikeldurchmesser um 3 nm durch Auswertung von TEM-Aufnahmen ermittelt wurde. Dieser entspricht demjenigen der vorher ausführlich beschriebenen Reaktion. Die Auswertung der Partikeldurchmesser von ausgefallenen Pulvern (48 Stunden nach dem Trübungspunkt) mittels Röntgenbeugung (Kapitel 2.5.2) führte zu Partikeldurchmessern in einem Bereich von 7 ± 1 nm. Der gegenüber demjenigen des TEM grössere Durchmesser resultiert einerseits daraus, dass mittels XRD ein Volumenmittel erhalten wird, das grössere Partikel stärker gewichtet [6], und andererseits könnten die Partikel nach dem Trübungspunkt aber auch, sei es durch Atomanlagerung oder Ostwald-Reifung [4][26], noch etwas gewachsen sein. Partikel mit Primärpartikeldurchmessern von 14 nm waren gemäss Literatur durch Hydrolyse von TiCl_4 nur bei Temperaturen über 200 °C und im Autoklaven zu erzeugen [7], was darauf hindeutet, dass ohne Kalzination keine wesentlich grösseren TiO_2 -Partikel (Rutil oder Anatas) als die hier gefundenen hergestellt werden können.

2.2.1 Variation des Verhältnisses der Edukte

HCl-Vorlage: Das Weglassen der HCl-Vorlage führte nicht zu einer signifikanten Verschiebung des Trübungspunktes der Dispersion. Hingegen konnte zum Zeitpunkt der Trübung ohne HCl-Vorlage keine Kristallstruktur detektiert werden. Damit

sind die Resultate aus der Literatur von anderen Synthesen bestätigt, wonach die Absenkung des pH-Wertes durch die Zugabe von HCl notwendig ist, um Rutil und nicht amorphes TiO_2 zu erhalten [1][8]. Wie in Kapitel 1.2.3 diskutiert, wirkt eine HCl-Vorlage als Puffer, der die Hydrolyse des TiCl_4 etwas verlangsamt und somit zum thermodynamisch stabileren Rutil führt. Aus den Elektronenmikroskop-Untersuchungen der oben beschriebenen Synthesen liess sich schliessen, dass die Trübung der Dispersion durch eine Agglomeration verursacht wurde. Bei einem tieferen pH-Wert ist die Stabilisation der Partikel durch die elektrochemische Doppelschicht ausgeprägter, wegen der dadurch erhöhten positiven Oberflächenladung der Teilchen (Gl. 1-9 und 1-10). Je weiter der pH-Wert der Dispersion vom isoelektrischen Punkt des Kolloides, d. h. der Punkt auf einer pH-Skala, bei dem die Teilchen keine Oberflächenladung besitzen (pH 4 - 5 bei Rutil [9]), entfernt ist, desto grösser ist die Oberflächenladung und damit auch die Abstossung der einzelnen Teilchen [10][11] (siehe auch Kapitel 1.1). Dem entsprechend erhöht sich die Oberflächenladung bei deutlicher Erhöhung der Konzentration der HCl-Vorlage auf 4.83 mol/l. Dies erhöht die Abstossung der Partikel untereinander und die Abstossung zwischen Partikeln und mononuklearen Titan-Komplexen, die bei den tiefen pH-Werten positiv geladen sind (siehe Kapitel 1.2.3). Deshalb verlangsamt sich das Wachstum und die Agglomerationsgeschwindigkeit der Partikel. Der Trübungspunkt trat daher wie erwartet bedeutend später ein als bei tieferen HCl-Konzentrationen (Tab. 2-2). Unterstützt werden diese Ausführungen dadurch, dass bei einer HCl-Vorlage von 4.83 mol/l mittels Elektronenmikroskopie Partikel schon Stunden vor der Trübung, die nach 15 Stunden auftrat, detektiert werden konnten. Offensichtlich agglomerierten die Partikel nur langsam. Erstmals, wenn auch nur diffus, konnte Rutilstruktur 2 Stunden nach der TiCl_4 -Zugabe detektiert werden.

Durch eine Erniedrigung des pH-Werts wird hier also die Agglomeration der Partikel behindert und Rutil bevorzugt gebildet. Die künstliche Erhöhung des pH-Wertes der wässrigen Lösung vor oder nach der Zugabe von TiCl_4 führt gemäss Literatur zu Anatas [7][8][12]. Wird nun nach der Zugabe des TiCl_4 und Abbau der Destillationsapparatur (Abb. 2-1, Teil C) anstelle des Aufheizens eine langsame, tropfenweise Titration mit Natriumhydrogenkarbonat durchgeführt, so lassen sich einerseits die Literaturergebnisse, die die bei diesen Bedingungen bevorzugte Bildung von Anatas schildern [7][8][12], wie auch die Theorie [10][11] bestätigen (siehe auch Kapitel 1.2.3). Es

wurde in der Tat auch bei unseren Experimenten Anatas erhalten und der Trübungsbeginn wurde bei einem pH-Wert von 3.1 und ca. 5 °C beobachtet.

Tabelle 2-2: Einfluss der Konzentration der HCl-Vorlage auf den Trübungspunkt (TiCl₄-Konzentration 0.351 mol/l, Temperatur 60 °C, Rührgeschwindigkeit 1200 U/min, Zugabegeschwindigkeit TiCl₄ 2 ml/min).

HCl-Konzentration	Kristallstruktur (TEM)	Trübungspunkt (UV/vis, Auge)
0 mol/l	keine detektiert	85 ± 5 min
0.483 mol/l	Rutil	90 ± 5 min
4.83 mol/l	Rutil	ca. 15 h

Tabelle 2-3: Einfluss der TiCl₄-Konzentration auf den Trübungspunkt (HCl-Konzentration 0.48 mol/l, Temperatur 60 °C, Rührgeschwindigkeit 1200 U/min, Zugabegeschwindigkeit TiCl₄ 2 ml/min).

TiCl ₄ -Konzentration	Kristallstruktur (TEM)	Trübungspunkt (UV/vis, Auge)
0.351 mol/l	Rutil	90 ± 5 min
0.877 mol/l	nicht untersucht	120 ± 5 min
1.754 mol/l	Rutil	ca. 24 h ^a

a. Umschlag von transparenter zu gelblicher Färbung der Dispersion

TiCl₄-Vorlage: Eine starke Erhöhung der Konzentration an TiCl₄ führte zu einer deutlichen Erniedrigung des pH-Wertes (Gl. 1-3, 1-5, 1-6 und 1-8). Aus den obigen Ausführungen geht hervor, dass damit der Trübungspunkt später eintreten sollte, was auch zutraf (Tab. 2-3). Die Farbe beim Trübungspunkt wechselte allerdings bei einer TiCl₄-Konzentration von 1.82 mol/l nicht wie sonst von transparent-bläulich zu weiss, sondern von transparent zu transparent-gelb. Eine mit einer Änderung der TiCl₄-Konzentration einhergehenden Kristallstrukturänderung wurde nicht erwartet und auch nicht beobachtet. Auch hier wurde kurz vor Trübungsbeginn Rutil detektiert.

2.2.2 Variation der Reaktionstemperatur

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur der eisgekühlten Dispersion auf Raumtemperatur führte zu einem insbesondere zwischen 28 °C und 60 °C stark verzögerten Trübungspunkt (Tab. 2-4). Bei beiden Reaktionstypen, 28 °C und 60 °C, wurde jeweils Rutil vor der Trübung detektiert. Bei Erwärmen der Dispersion von 60 °C auf 90 °C trat der Trübungspunkt nochmals signifikant schneller ein, bei 90 °C wurde aber durch den, durch die erhöhte Energiezufuhr bedingten, beschleunigten Reaktionsablauf auch Anatas zum Zeitpunkt der Trübung gefunden. Die Erhöhung der Temperatur verschob also den Ablauf der Reaktion zugunsten kinetisch bevorzugter Produkte, favorisierte damit die Bildung von Anatas. Auch dieses Verhalten lässt sich wiederum anhand des Reaktionswegs C (Kapitel 1.2.3) erklären: Bei tieferer Reaktionstemperatur wird der Reaktionsablauf verlangsamt und der thermodynamisch stabile Rutil gebildet. Diese Ergebnisse stehen im Einklang anderen Synthesewegen von TiO₂ durch Hydrolyse von TiCl₄, die in der Literatur beschrieben sind [7][13][14].

Tabelle 2-4: Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Trübungspunkt (HCl-Konzentration 0.48 mol/l, TiCl₄-Konzentration 0.351 mol/l, Rührgeschwindigkeit 1200 U/min, Zugabegeschw. TiCl₄ 2 ml/min).

Reaktionstemperatur	Kristallstruktur (TEM)	Trübungspunkt (UV/vis, Auge)
28 °C	Rutil	ca. 2.5 d
60 °C	Rutil	90 ± 5 min
90 °C	Anatas und Rutil	37 ± 3 min

2.2.3 Variation der Rührgeschwindigkeit

Die Trübung der Dispersion erfolgte früher, wenn diese nicht gerührt wurde (Tab. 2-5). Die Begründung für den etwas früheren Trübungszeitpunkt ist hier mit grosser Wahrscheinlichkeit nicht bei einer Veränderung des Gleichgewichtes der Reaktion (Gl. 2-1) zu finden, sondern darin, dass die gebildeten Rutilpartikel ungestört agglomerieren konnten, weil sie durch die durch das Rühren verursachten Scherkräfte nicht wieder auseinander gerissen wurden. Die Partikel hatten also in Abwesenheit der Rühr-

rung weniger der Agglomeration abträgliche Kräfte zu überwinden. Bei allen Rührgeschwindigkeiten wurde Rutil als einzige Kristallstruktur detektiert. Dies überrascht nicht, da die in Kapitel 1.2.3 aufgeführten Hydrolyse- und Kondensationsgleichgewichte durch die Rührgeschwindigkeit nicht wesentlich beeinflusst werden sollten.

Tabelle 2-5: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf den Trübungspunkt (HCl-Konzentration 0.48 mol/l, TiCl₄-Konzentration 0.351 mol/l, Temperatur 60 °C, Zugabegeschwindigkeit TiCl₄ 2 ml/min).

Rührgeschwindigkeit	Kristallstruktur (TEM)	Trübungspunkt (UV/vis, Auge)
0 U/min	Rutil	75 ± 5 min
750 U/min	Rutil	85 ± 5 min
1200 U/min	Rutil	90 ± 5 min

2.2.4 Variation der Zugabegeschwindigkeit von TiCl₄

Die Zugabegeschwindigkeit des TiCl₄ zur sauren Lösung ist insofern von Bedeutung, als dass die Gesamtreaktion (Gl. 1-2) exotherm verläuft, wie aus Abbildung 1-2 durch den Temperaturverlauf klar ersichtlich wird, und von ihr somit ein wesentlicher Einfluss auf den kinetischen Ablauf der Reaktion erwartet wurde. Eine Erhöhung dieser Geschwindigkeit signifikant über 2 ml/min (Tab. 2-5) auf 4 ml/min führte zur sofortigen Trübung der Dispersion. Beim Weiterführen der Reaktionen wurde bei einer Temperatur (Bad) von ca. 40 °C die Dispersion langsam wieder transparent. Ein zweiter Trübungspunkt trat 30 bis 60 Minuten nach Heizbeginn auf und konnte jeweils nicht reproduziert werden. Auch wurde bei diesem zweiten Trübungspunkt nur Anatas detektiert. Die Art und Weise, wie die wässrige Lösung und das TiCl₄ zusammengeführt werden, scheint demnach ein wichtiger Punkt in der Synthese von Rutilnanopartikeln zu sein. Auch von anderen Experimenten ist bekannt, dass durch schnelle Zugabe von TiCl₄ zur wässrigen Lösung Anatas erhalten wird [15]. Der Grund für die Bildung von Anatas lag mit grosser Wahrscheinlichkeit darin, dass durch die ungenügende Abfuhr von Reaktionswärme die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufs erhöht und somit die kinetisch bevorzugte Kristallmodifikation, Anatas, gebildet wurde (Kapitel 1.2.3). Das Ergebnis kann also nicht als unerwartet bezeichnet werden.

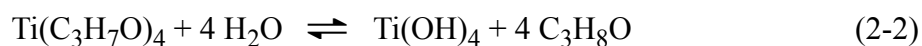
Tabelle 2-6: Einfluss der Zugabegeschwindigkeit des $TiCl_4$ auf den Trübungspunkt (HCl-Konzentration 0.48 mol/l, $TiCl_4$ -Konzentration 0.351 mol/l, Temperatur 60 °C, Rührgeschwindigkeit 1200 U/min).

$TiCl_4$ -Zugabegeschw.	Kristallstruktur (TEM)	Trübungspunkt (UV/vis, Auge)
1 ml/min	Rutil	90 ± 5 min
2 ml/min	Rutil	90 ± 5 min
4 ml/min	Anatas	sofort ^a

a. kein reproduzierbarer Trübungspunkt

2.2.5 Synthese von TiO_2 -Kolloiden durch Hydrolyse von Tetraisopropylorthotitanat (TIPOT)

TIPOT lässt sich hydrolysieren wie $TiCl_4$ auch, reagiert aber bedeutend langsamer mit Luftfeuchtigkeit oder Wasser als $TiCl_4$. Daher erschien es sinnvoll, die in Kapitel 2.5.1 erwähnte Hydrolyse auch mit TIPOT durchzuführen, in der Erwartung, Rutil zu erhalten. Der Vorteil einer erfolgreichen Rutilsynthese mit TIPOT würde darin bestehen, dass TIPOT wesentlich einfacher zu handhaben ist als $TiCl_4$. In der Literatur wurde Rutil aus TIPOT hergestellt, allerdings unter anderen als den hier verwendeten Synthesebedingungen (Autoklav) und als ausgefälltes weisses Pulver [14][16]. Als vereinfachter Reaktionsmechanismus wurden folgende Schritte angenommen [14][17], die sich in eine Hydrolyse (Gl. 2-2) und eine Kondensation (Gl. 2-3) gliedern.



Unter den in Kapitel 2.5.1 erwähnten Bedingungen (langsame Hydrolyse in saurer Lösung) wurde ein Trübungsbeginn von 90 ± 4 Minuten festgestellt, der dem Bereich der Reaktion in Kapitel 2.5.1 mit $TiCl_4$ entsprach (Abb. 2-8). Eine vorgängige Destillation des TIPOT war hinsichtlich einer reproduzierbaren Trübung nicht erforder-

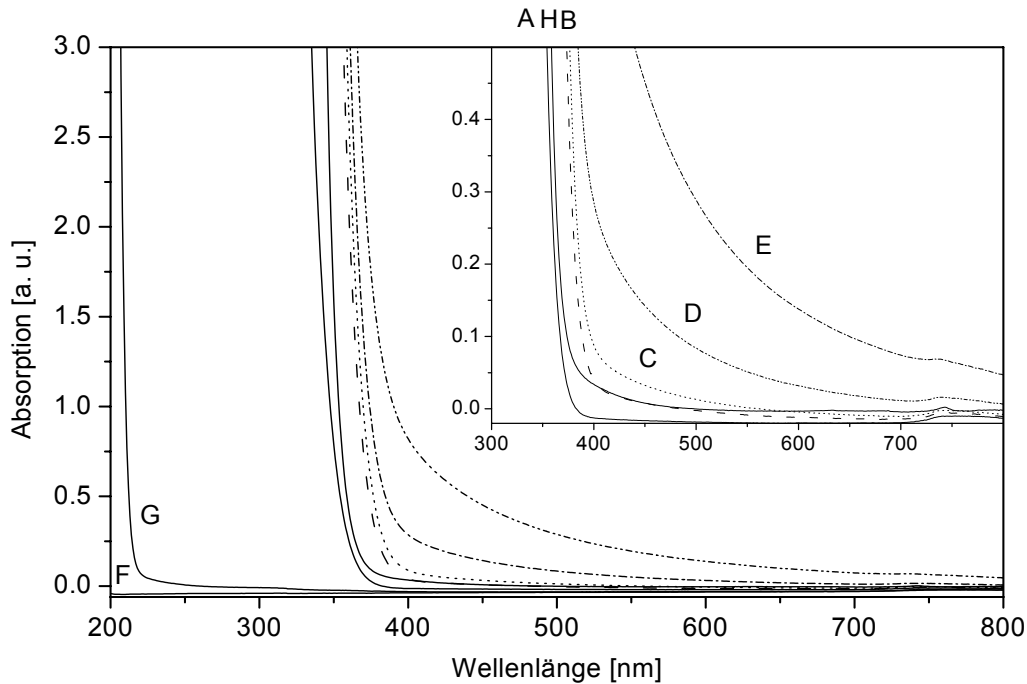


Abb. 2-8: UV/vis-Absorptionsspektren von den Edukten sowie von Reaktionsdispersionen während der Synthese von TiO_2 -Kolloid mit TIPOT nach der Prozedur von Abbildung 2-1 und Tab. 2-1. Rechts oben wird ein vergrößerter Ausschnitt gezeigt (die angegebenen Zeitpunkte beziehen sich auf den Beginn der Aufheizperiode). A) 5 Minuten, B) 70 Minuten, C) 90 Minuten, D) 110 Minuten, E) 130 Minuten. F) deionisiertes Wasser, G) HCl 37% w/w, H) reines TIPOT.

lich. Beim Eintropfen (2 ml/min) von TIPOT bildeten sich aber weisse Flocken, die sich nach ca. 10 Minuten wieder auflösten, sodass die Dispersion dann transparent erschien (Abb. 2-8). Wie ein Vergleich der UV/vis-Spektren der Dispersionen von TiCl_4 (Abb. 2-2) und TIPOT (Abb. 2-8) zeigt, war die Absorption der Dispersionen ausgehend von mit TIPOT weniger gleichmässig über den sichtbaren Wellenlängenbereich verteilt wie bei der entsprechenden Dispersion, die auf Basis von TiCl_4 hergestellt worden war. Auch lag bei Dispersionen auf der Basis von TIPOT die Bandkante der Absorption etwas höher. Beide Dispersionstypen erschienen nach 100 Minuten weiss.

Mittels Elektronenbeugung wurde bei der Dispersion auf Basis von TIPOT Anatas kurz vor der Trübung festgestellt (Abb. 2-9). Die Anatasbildung ist eventuell darauf zurückzuführen, dass die Hydrolyse oder die Kondensation unter diesen Bedin-

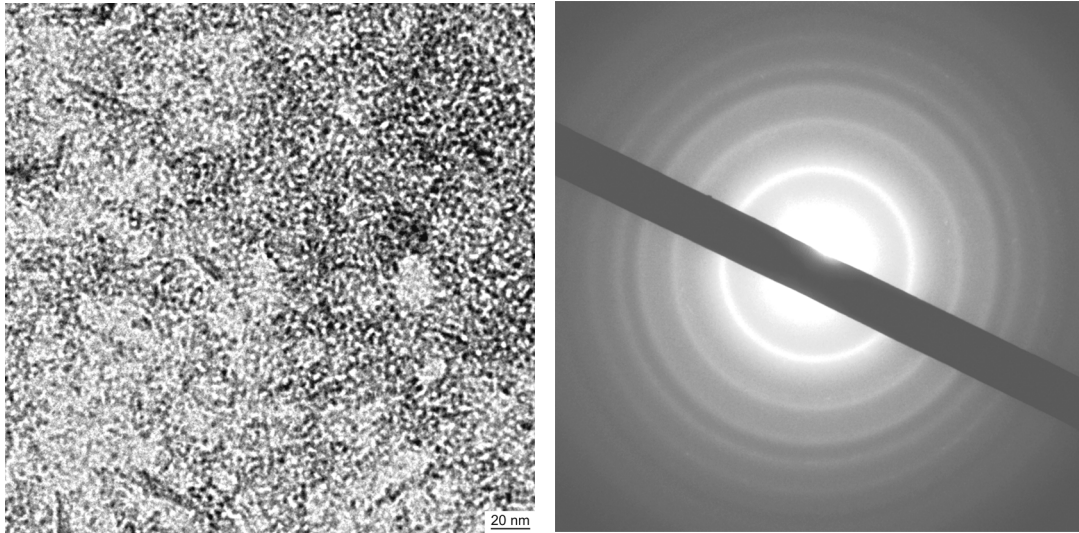


Abb. 2-9: Auf dem TEM-Bild links sind die TiO_2 -Partikel aus der Synthese mit TIPOT 10 Minuten vor dem Trübungspunkt zu sehen. Die Auswertung des Elektronenbeugungsbildes rechts ergab Anatas.

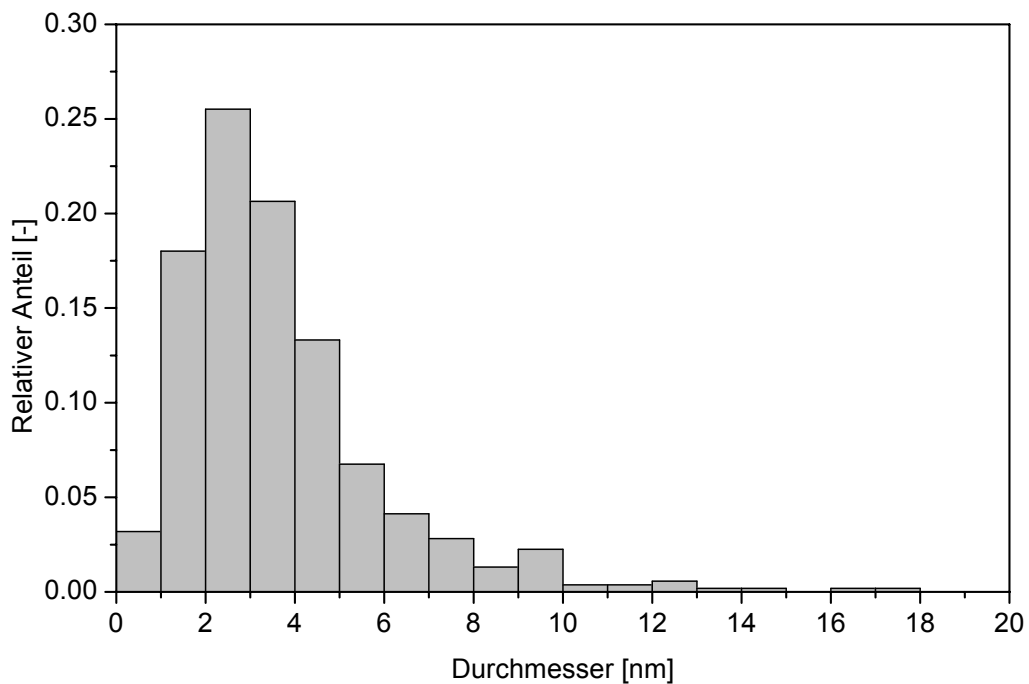


Abb. 2-10: Partikelgrössenauswertung des Bildes 2-9 links (eines Ansatzes mit TIPOT gemäss Abbildung 2-1) mit einem mittleren Durchmesser von 3.9 nm.

gungen zu schnell abließ sodass keine ausreichende Wärmeabfuhr stattfand. Auch ist der pH höher, da bei der Kondensation Ethanol entsteht und nicht HCl womit auch wieder die Bildung von Anatas bevorzugt wäre (Kapitel 1.2.3). Sichtbar wurde das durch anfängliche weisse Trübung, wie sie auch bei der Hydrolyse von TiCl_4 bei Zugabegeschwindigkeiten von 4 ml/min beobachtet wurde. Die Trübung ist wahrscheinlich auf die Bildung grösserer Titanhydroxy-Komplexe zurückzuführen, die sich entweder verdichteten (Wasserabspaltung), bis sie nicht mehr zu sehen waren, oder sich wieder auflösten. Nicht auszuschliessen ist, dass durch die Isopropoxidreste Anatasbildung bevorzugt wird. In der Literatur wurde allerdings beobachtet, dass bei Zugabe von Ethanol oder ev. Propanol die Rutilbildung bevorzugt wird [16]. Da nicht die TiO_2 -Bildung ausgehend von TIPOT das Thema dieser Arbeit ist, wird das entsprechende Kristallisationsverhalten nicht mehr weiter behandelt. Die gemessenen Partikelgrößen bewegten sich, mit einem mittleren Durchmesser von 3.9 nm, in der Größenordnung der ausgehend von TiCl_4 erhaltenen Partikel. Die Partikelgrößenverteilung der Abbildung 2-10 links zeigt aber eine breitere Verteilung der Durchmesser bei Verwendung von TIPOT. Es sind deutlich mehr Partikel mit mittleren Durchmessern von 4 - 10 nm vorhanden als bei Reaktionen ausgehend von TiCl_4 (Abb. 2-4).

Die XRD-Analyse eines während einer Woche sedimentiertem und im Rotationsverdampfer während mehreren Stunden bei 50 °C und 30 mbar getrockneten Syntheseprodukts ausgehend von TIPOT ergab Anatas mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 5.9 nm.

2.2.6 Raman-Spektroskopie von kolloidalem Rutil

Raman-Spektroskopie wurde verschiedentlich zur Charakterisierung von TiO_2 verwendet (Tab. 2-7) [18]-[25]. Die beiden Kristallmodifikationen konnten mit dieser Technik gut unterschieden werden. Doch wurden diese Untersuchungen jeweils an ausgefallten Pulvern und nicht an kolloidalen Systemen vorgenommen.

Unter den vorgängig beschriebenen Reaktionsbedingungen (Abbildung 2-1, Tab. 2-1 und Kapitel 2.5.1) wurde TiCl_4 in saurer Lösung hydrolysiert. Anstatt dass nun der Rundkolben mit der Dispersion aufgeheizt wurde, wurde eine Probenzelle (siehe

Experimentelles im Kapitel 2.5.2) mit ca. 1 ml in -situ hergestellter Dispersion gefüllt. Diese Probenzelle wurde mit ca. 1.8 U/min gedreht und mit einer Heizrate von 50 °C/min auf 60 °C aufgeheizt. Im Unterschied zur oben erwähnten Synthese wurde für die Raman-Untersuchungen, experimentell bedingt, eine bedeutend höhere Heizrate verwendet und auch das Verhältnis Oberfläche zu Volumen der Reaktionsmischung war bedeutend grösser, da nur geringe Mengen Dispersion verwendet werden konnten. Da auch 90 Minuten nach Beginn des Heizens auf 60 °C keine von Auge erkennbare Trübung sichtbar wurde, wurde die Zelle auf 90 °C aufgeheizt. Nach weiteren 20 Minuten war immer noch keine Trübung erkennbar und die Apparatur wurde in Betrieb gelassen, ohne weitere Daten aufzuzeichnen. 17 Stunden später wurde eine weisse Dispersion in der Zelle festgestellt, von welcher ein Ramanspektrum mit Intensitätsmaxima bei 425 und 602 cm^{-1} aufgenommen werden konnte. Das Intensitätsmaximum bei 425 cm^{-1} erschien sehr breit und war mit grosser Wahrscheinlichkeit von einem Intensitätsmaximum bei ca. 437 cm^{-1} überlagert. Durch Vergleich mit Literaturwerten (Tab. 2-7) [18]-[25] konnten diese Intensitätsmaxima Rutil zugeordnet werden. Da die Partikel sehr

Tabelle 2-7: Raman-Intensitätsmaxima aus Literatur und Experimenten. Die angegebenen Werte entsprechen Wellenzahlen [cm^{-1}].

TiO ₂ exp. (Ansatz 1)	TiO ₂ exp. (Ansatz 2)	Rutil [18]	Rutil [21]	Rutil [22]	Rutil [23]	Anatas [18]	Anatas [21]	Anatas [23]	amorphes TiO ₂ [22]	amorphes TiO ₂ [23]	nicht stöchiometrisches TiO ₂ (O - Defizit) [22]
426	425	446	436	440	434	395	399	398	440	430	420
437	437				448						
607	602	611	612	610	612	511	518	515	600	600	610
					615						
						634	640	640			
						795					

klein waren und somit eine grosse Oberfläche im Vergleich zum Volumen besaßen, erstaunt es nicht, dass das Intensitätsmaximum bei $425 - 437 \text{ cm}^{-1}$ einerseits sehr breit war und andererseits Ähnlichkeit mit TiO_2 mit Sauerstoffdefizit aufwies. Leider war das kolloidale TiO_2 nicht in genügender Konzentration in der transparenten Dispersion vorhanden, als dass zu einem früheren Reaktionszeitpunkt seine Kristallstruktur mit Raman-Spektroskopie hätte bestimmt werden können. Ein zweiter Ansatz zeigte keine signifikante Abweichung in den Ergebnissen.

2.3 Schlussfolgerungen

Transparente Dispersionen, die Rutilpartikel enthalten und durch einen reproduzierbaren Trübungspunkt gekennzeichnet sind, können durch Hydrolyse von TiCl_4 in stark sauren Lösungen hergestellt werden. Dazu haben sich die folgenden Reaktionsparameter vom Zeit- und Energieaufwand her als geeignet herausgestellt: Destillation von TiCl_4 unter Argon unmittelbar vor Reaktionsbeginn, Verhältnis der Edukte $\text{H}_2\text{O} : \text{HCl } 37\% \text{ w/w} : \text{TiCl}_4$ mit Mengen von $700 : 28 : 28 \text{ ml}$ bei 2 ml/min Zugabegeschwindigkeit und $60 \text{ }^\circ\text{C}$ Reaktionstemperatur. Die saure HCl-Vorlage ist dabei ein notwendiger Teil, damit bevorzugt Rutil und nicht der kinetisch begünstigte Anatas (durch schnelleren Ablauf der TiCl_4 -Hydrolyse oder schnellere Kondensation polynuklearer Spezies zu TiO_2) gebildet wird. Bei Variation von Konzentration der Edukte, Temperatur, Rührgeschwindigkeit oder Zugabegeschwindigkeit von TiCl_4 wurde bei Weglassen der HCl-Vorlage, Erhöhung der Temperatur oder Zugabegeschwindigkeit von TiCl_4 eine von Rutil abweichende Kristallstruktur detektiert. Dieses Verhalten lässt sich mit den in der Einleitung diskutierten Gleichung 1-8 bis 1-11 erklären. Obwohl unter den eingangs erwähnten Bedingungen mittels Elektronenmikroskopie ca. 5 Minuten nach TiCl_4 -Zugabe Partikel detektiert werden konnten, zeigten diese in den Elektronenbeugungs-Experimenten keine Kristallstruktur. Diese konnte jeweils erst ca. 10 Minuten vor dem Trübungsbeginn detektiert werden. Daraus wird geschlossen, dass unter diesen Bedingungen die Bildung von Rutil mit der Trübung zusammenhängt. Durch die Rutilbildung wird die Oberflächenladung der Partikel herabgesetzt und durch die damit fehlende Abstossung beginnen die Partikel zu agglomerieren. Dieser Sachverhalt wurde in der Einleitung (Kapitel 1.2.3) hergeleitet.

Der nach der Kristallmodifikation wichtigste Aspekt des kolloidalen Titan-dioxis zur Verwendung in transparenten Nanoverbundwerkstoffen, der Trübungspunkt der Dispersion, war von mehreren Parametern abhängig. Der Trübungspunkt konnte entweder mittels UV/vis-Spektroskopie oder mit sehr guter Übereinstimmung von Auge beobachtet werden. Eine Erhöhung der Konzentration an HCl oder TiCl₄ führte zu einer bis zu mehrere Stunden später eintretenden Trübung, und eine Erniedrigung umgekehrt zu einer Beschleunigung der Trübung. Wie in der Einleitung (Kapitel 1.2.3) diskutiert, geht eine Erhöhung der Protonenkonzentration durch HCl oder TiCl₄ mit einer Erhöhung der Oberflächenladung einher, welche die Agglomeration der Partikel behindert. Bei einer Erniedrigung der Protonenkonzentration der Dispersion wird umgekehrt die Agglomeration beschleunigt. Bei tiefer Reaktionstemperatur verzögerte sich, im Gegensatz zu höheren Reaktionstemperaturen, welche beschleunigend wirkten, das Eintreten der Trübung. Bei tieferer Reaktionstemperatur wird also der Reaktionsablauf (Gl. 1-8 bis 1-11) verlangsamt und somit die Agglomeration verzögert. Eine um einige Minuten früher eintretende Trübung wurde bei Weglassen des Rührens der Dispersion festgestellt, wobei – technisch bedingt – der Bereich nicht so stark variiert werden konnte wie bei den Konzentrations- oder Temperaturänderungen. Hier wird aber keine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts als Ursache für die frühere Trübung angenommen, sondern der Wegfall von Scherkräften. Diese behindern, wie die Protonenkonzentration der Dispersion auch, die Agglomeration der Partikel. Ein Einfluss auf die Trübung wurde nur bei vergleichsweise hoher Zugabegeschwindigkeit festgestellt. Dann wurde die Trübung schon während des Eintropfens beobachtet und auch kein Rutil mehr detektiert.

Die aus TEM-Aufnahmen am Trübungsbeginn gewonnenen Partikelgrößenverteilungen zeigten nur vereinzelte Partikel mit mittleren Durchmesser über 10 nm. 95% der Partikel waren kleiner als 5 nm und der mittlere Durchmesser über alle Synthesen (auch bei Variation der Syntheseparameter) lag bei 3 ± 1 nm. Von ausgefällten Pulvern mit Rutilkristallstruktur wurde mit XRD-Analyse ein mittlerer Primärpartikeldurchmesser von 7 ± 1 nm berechnet. Dieser etwas grössere Durchmesser ist auf geringes Partikelwachstum und unterschiedliche Bestimmungsmethoden zurückzuführen. In die Partikeldurchmesser-Bestimmung mittels XRD fließt im Gegensatz zu derjenigen mittels TEM das Volumen mit ein [6] und führt dadurch zu grösseren Durchmessern. Das

bedeutet, dass durch Variation der oben beschriebenen Parameter der Partikeldurchmesser nicht signifikant beeinflusst werden konnte. In der Literatur finden sich nur selten Beschreibungen von grösseren Primärpartikeldurchmessern (maximal 14 nm) aus Synthesen, die von einer TiCl_4 -Hydrolyse ausgehen, die aber im Autoklaven bei Temperaturen über 200 °C vorgenommen wurden [7]. Aus der Differenz der Partikeldurchmesser von TEM- und XRD-Untersuchungen (beim Trübungspunkt und 48 Stunden gealtert) lässt sich schliessen, dass das Partikelwachstum nicht durch Ostwald-Reifung (Atomanlagerung [4][26]), sondern durch Agglomeration verursacht wurde. Diese Vermutung wurde erhärtet durch das Aussehen der Partikel bzw. der Agglomerate, herrührend von TEM-Aufnahmen nach verschiedenen Reaktionszeiten. Vor der Trübung lag der Durchmesser bei ca. 3 nm, 20 min nach der Trübung waren Partikel mit einem Durchmesser von ca. 3 nm bis 50 nm vorhanden und 48 Stunden später lagen Rutilnadeln von $100 \cdot 20$ nm vor, die gemäss XRD-Auswertung aus 7 nm Kristalliten aufgebaut waren. Aus diesen und den vorhergehenden Ergebnissen, wie auch dem in der Einleitung beschriebenen Reaktionsablauf lässt sich schliessen, dass die Trübung der Dispersion durch Agglomeration verursacht wurde.

Bei Verwendung von TIPOT anstelle von TiCl_4 wurde, bei vergleichbaren Synthesebedingungen, bevorzugt Anatas gebildet. Die Reaktion mit TIPOT zeigt einen Beginn der Trübung, der äquivalent zu demjenigen der Synthese ausgehend von TiCl_4 unter gleichen Reaktionsbedingungen ist. Auch die Partikeldurchmesser weichen nicht signifikant von denjenigen die durch TiCl_4 -Hydrolyse gebildet wurden ab.

2.4 Kristallographische Daten

Tabelle 2-8: Zusammenstellung kristallographischer Daten von Rutil [27] und Anatas [28] aus der Literatur mit einem Vergleich zu Auswertungen von Elektronenbeugungsbildern. V1 entspricht einer Reaktion unter den in Abbildung 2-1 und Tab. 2-1 beschriebenen Bedingungen (Abb. 2-3), V2 bezieht sich auf eine Reaktion mit TIPOT (Abb. 2-9). (h k l) bezeichnet die Netzebenen, 2Θ bezeichnet die Winkel der Reflexionen, d bezeichnet die Netzebenenabstände, I bezeichnet die relative Intensität und V bezeichnet das Verhältnis der Netzebenen zur (110)-Ebene [(1 1 0) / (h k l)].

Rutil [27]					Messwerte		Anatas [28]				
(h k l)	r. I [%]	2Θ [°]	d [Å]	V	V1	V2	V	2Θ [°]	d [Å]	r. I [%]	(h k l)
110	100	27.45	3.247	1	1	1	1	25.28	3.52	100	101
101	50	36.09	2.487	0.77	0.76	0.69	0.69	36.95	2.431	10	103
200	8	39.19	2.297	0.71		0.68	0.68	37.80	2.378	20	004
111	25	41.23	2.188	0.67	0.67	0.66	0.66	38.58	2.332	10	112
210	10	44.05	2.054	0.63	0.64	0.54	0.54	48.05	1.892	35	200
211	60	54.32	1.687	0.52	0.52	0.48	0.48	53.89	1.6999	20	105
220	20	56.64	1.624	0.50	0.50	0.48	0.47	55.06	1.667	20	211
002	10	62.74	1.480	0.46	0.45	0.42	0.42	62.12	1.493	4	213
310	10	64.04	1.453	0.45	0.45	0.42	0.42	62.69	1.481	14	204
221	2	65.48	1.424	0.44	0.45	0.39	0.39	68.76	1.364	6	116
301	20	69.01	1.360	0.42	0.41	0.39	0.38	70.31	1.338	6	220
112	12	69.79	1.347	0.41	0.41	0.41	0.37	75.03	1.296	10	215

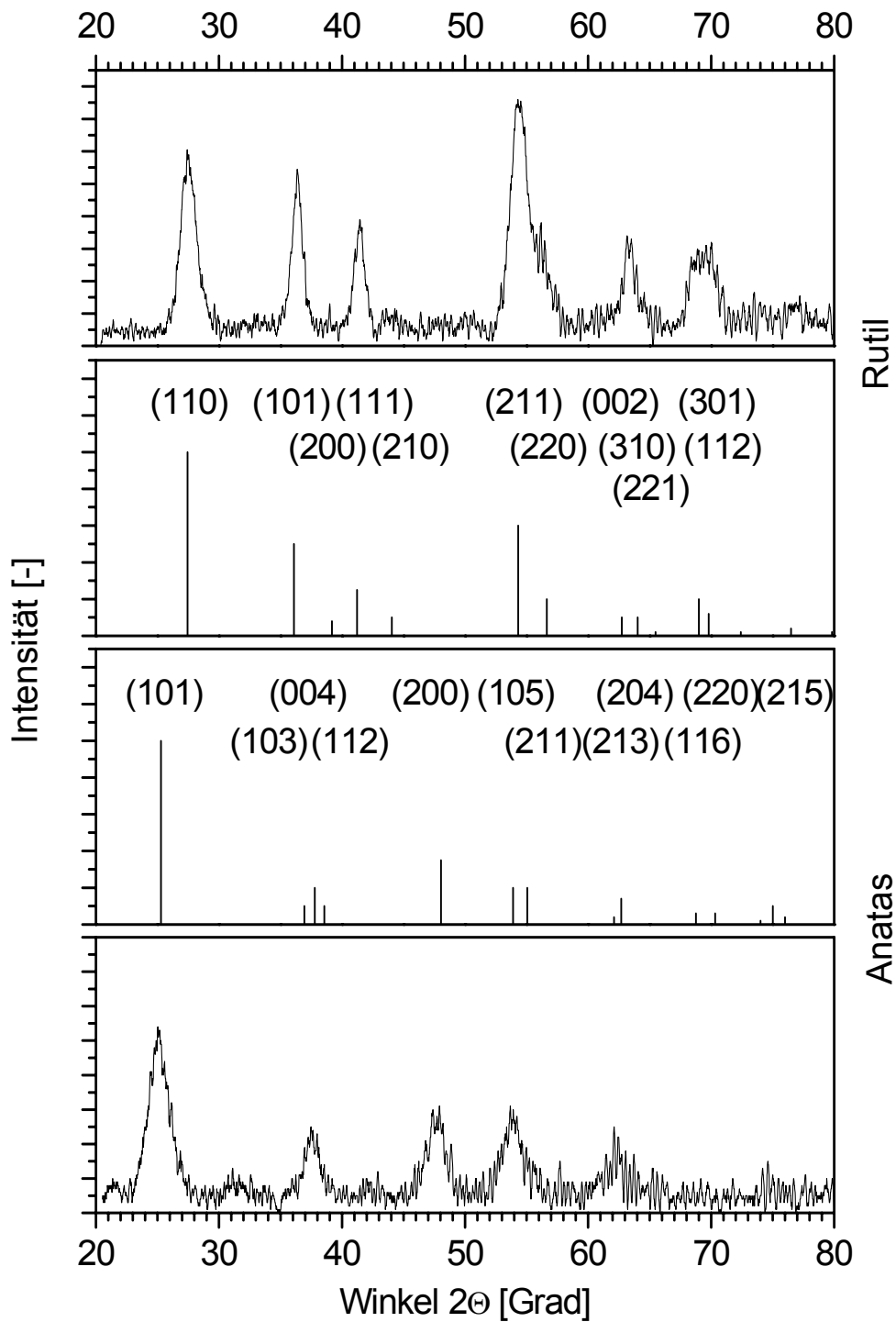


Abb. 2-11: Vergleich gemessener XRD-Spektren mit kristallographischen Literaturwerten (von oben): 48 Stunden gealterter Rutil einer Reaktion nach Bedingungen gemäss Abbildung 2-1 und Tab. 2-1, kristallographische Literaturwerte von Rutil [27], kristallographische Literaturwerte von Anatas [28] und 48 Stunden gealterter und ausgefällter Anatas einer Reaktion mit TIPOT.

2.5 Experimenteller Teil

Table 2-9: Liste der benutzten Reagenzien.

Abkürzungen	Chemikalien	Bezugsquelle	M [g/mol]
TIPOT	Titantetrachlorid (TiCl_4)	Fluka, Buchs CH	189.69
	Tetraisopropylorthotitanat ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$)	Fluka, Buchs CH	284.26
	Salzsäure 37% (HCl)	Fluka, Buchs CH	36.46
	Wasser, deionisiert (H_2O)	Labor	18.02
	Natriumhydrogenkarbonat (NaHCO_3)	Merck, Darmstadt D	84.01

2.5.1 Synthesen und Auswertungen

Die übliche Prozedur, um eine transparente Lösung mit kolloidalen Rutilpartikeln zu erhalten, war folgende: 700 ml H_2O (deionisiert) und 28 ml HCl (37%) wurden in einem 2 Hals-Rundkolben auf Eiswassertemperatur (ca. 1 - 2 °C) abgekühlt. 50 ml TiCl_4 wurden unter Vakuum (< 2 mbar) bei 80 °C in einen kalibrierten Eintropftrichter destilliert. Die ersten ca. 10 ml wurden zum Reinigen des Systems von Vakuumfett in einen Blindkolben abgelassen. Von den restlichen ca. 40 ml wurden nochmals ca. 4 ml unmittelbar vor dem Eintropfen in eine eiskalte Lösung aus 700 ml H_2O und 28 ml HCl, in den Blindkolben getropft. Das Vakuum wurde durch einen leichten Überdruck aus Argon (mit Druckausgleich) ersetzt und der Blindkolben durch den 2 Halskolben mit 728 ml saurer Lösung (pH 0.3) ausgetauscht. 28 ml TiCl_4 wurden mit 2 ml/min in die Lösung im Eiswasserbad eingetropft, was einer Konzentration von 0.37 mol/l entsprach. Dies unter ständigem Rühren mit einem elliptischen 38 • 16 mm Magnetrührstab (neoLab, Heidelberg, D) bei eingestellten 1200 U/min (während der ganzen Prozedur). Der Tropftrichter und die Destillationsapparatur wurde durch einen Rückflusskühler und das Eisbad durch ein Ölbad ersetzt, sodass der Rundkolben 2 cm Abstand von der Heizplatte (Heidolph MR 3001) hatte. 10 Minuten nach Beendigung der Zugabe des TiCl_4 wurde die Temperatur an der Heizplatte auf 60 °C eingestellt.

Die Ansätze zu den Untersuchungen der Syntheseparameter wurden zweimal angesetzt.

Die drei Synthesenansätze mit TIPOT anstelle von TiCl_4 wurden ohne Destillation durchgeführt: 700 ml H_2O (deionisiert) und 28 ml HCl (37%) wurden in einem 2 Hals-Rundkolben auf Eiswassertemperatur (ca. 1 - 2 °C) abgekühlt. 35 ml TIPOT wurden in einen kalibrierten Eintropftrichter gegeben und 28 ml davon (0.35 M) wurden mit 2 ml/min in die 728 ml saure Lösung im Eiswasserbad eingetropft. Dies unter ständigem Rühren mit einem elliptischem 38 • 16 mm Magnetührstab (neoLab, Heidelberg, D) bei eingestellten 1200 U/min (während der ganzen Prozedur). Der Tropftrichter wurde durch einen Rückflusskühler und das Eisbad durch ein Ölbad ersetzt, sodass der Rundkolben 2 cm Abstand von der Heizplatte (Heidolph MR 3001) hatte. 10 Minuten nach Beendigung der Zugabe des TIPOT wurde die Temperatur an der Heizplatte auf 60 °C eingestellt. Die Synthese wurde während 120 min weitergeführt.

Partikelgrößenverteilung. Die durchschnittlichen Partikeldurchmesser V_{avg} wurden einerseits mit dem arithmetischen Mittel (Gl. 2-4) [29] und andererseits mit dem quadratischen Mittel (RMS, Gl. 2-5) [30] berechnet. Die Anzahl der ausgewerteten Partikel n lag je nach Photo und Probe zwischen 400 und 1400. Y bezeichnet den Durchmesser der einzelnen Partikel. Zur Auswertung wurde die Image-Prozedur von IgorPro [5] verwendet. Es wurde kein signifikanter Unterschied zur Handauszählung festgestellt, ausser dass die mit dem Programm erzielte Auflösung der Partikeldurchmesser bedeutend besser war.

$$V_{avg} = \frac{1}{n} \sum_0^n Y \quad (2-4)$$

$$V_{avg} = \frac{1}{n} \sum_0^n Y^2 \quad (2-5)$$

2.5.2 Analysemethoden

Photometrie: Die Absorptions-Spektren wurden mittels eines Lambda 900 Spektrometers (Perkin Elmer) erhalten. Sie wurden im Bereich von 200 - 800 nm mit einer Abtastgeschwindigkeit von 375 nm/min und einer Spaltweite von 1 nm aufgezeichnet. Die Grundlinie wurde mit einer 1 cm dicken Quarzglaszelle im Probenstrahl und Luft im Referenzstrahl aufgezeichnet.

Messungen von pH-Werten: Benutzt wurde ein Multilab 540 (WTW, Weilheim D) mit einer SenTix pH-Elektrode zur Bestimmung der pH-Werte und der Temperatur der kolloidalen Dispersion.

Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM): Für die visuelle Darstellung der TiO₂-Partikel und der Bestimmung ihres Kristallgitters durch Elektronenstrahlbeugung wurde ein Zeiss EM 912 Omega mit "ProScan slow scan CCD camera" benutzt (LEO Elektronenmikroskopie GmbH, Oberkochen D). Das Mikroskop besitzt eine Beschleunigungsspannung von 100 kV. Für die Probenherstellung wurden, mit einem Kohlenstofffilm beschichtete, 400 mesh Goldnetzchen benutzt. Während der Experimente hat sich herausgestellt, dass die anfangs benutzten Netzchen von EMS (Fort Washington PA, USA) eine gröbere Struktur des Kohlefilms aufwiesen als die später benutzten von Plano (Wetzlar D). Von den Dispersionen wurde nach dem Zusammenbringen der Edukte alle 10 Minuten mit einer Glaspipette ein Tropfen der Dispersion auf ein, in eine Dumont Antikapillar-Pinzette, eingespanntes Netzchen gegeben. Um das Mikroskop von den auf dem Netz vorhandenen Chlorionen zu schützen, wurde nach 10 Minuten das Netzchen mit dem Dispersionstropfen auf einen Wassertropfen gegeben und nach 2 Minuten für weitere 2 Minuten auf einen anderen Wassertropfen und dann auf einem Filterpapier getrocknet [31]. Es wurde festgestellt, dass nach einigen Synthesen die Spitze der Antikapillar-Pinzette korrodiert war. Selten vorkommende, nicht mit Titandioxid-Modifikationen übereinstimmende Beugungsbilder wurden Korrosionsprodukten der Pinzette zugeordnet. Nach Feststellung dieser Tatsache wurde jeweils ein Netzchen auf die Rückseite einer Polystyrol-Petrischale gegeben und mit 5 Tropfen der kolloidalen Dispersion mittels einer Pasteur Pipette bedeckt. Nach 10 Minuten wurde der oben beschriebene Reinigungsvorgang durchgeführt. Die Beugungsbilder von Rutil [27] wurden mit der

(111) Netzebene von Gold [32] geeicht. Danach wurden die relativen Positionen der Beugungslinien zu der intensivsten Linie zur Identifikation von Rutil verwendet [33][34] (Tab. 2-8).

Röntgenbeugung (XRD): Nachdem die Dispersionen sich weiss verfärbten, wurden sie auf Zimmertemperatur (ca. 22 °C) abgekühlt und für 48 Stunden stehen gelassen. Danach wurde bei 30 mbar und 40 °C während mehrerer Stunden im Rotationsverdampfer die saure Lösung vollständig abdestilliert, bis ein weisses Pulver erhalten wurde. Die XRD Messungen wurden mit einem Diffraktometer D5000 (Siemens D) standardmässig über einen Bereich von 20° bis 80° in Schritten von 0.020° mit einer Messzeit von 4 s bei Zimmertemperatur (~ 23 °C) vorgenommen. Der Durchmesser (aus dem Volumenmittel) D_m der Körner wurde mit der Scherrer-Gleichung aus dem ersten Maximum (110) berechnet [35][36]:

$$D_m = \frac{K \cdot \lambda \cdot 180}{\beta \cdot \cos\theta \cdot \pi} \quad (2-6)$$

K = Geometriefaktor von 0.9 - 1.1, hier wurde 1 verwendet

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, hier $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 Å)

β = Aufweitung des Scheitelpunkts auf halber Höhe, in Grad

θ = Winkel des Scheitelpunktes relativer 100% Intensität, in Grad

Raman-Spektroskopie: Ramanspektren wurden mit einem Jasco K500 Raman Spektrophotometer und einem externen Messkopf im Bereich von 150 - 4000 cm^{-1} aufgezeichnet. Als Anregungsquelle diente ein Argon-Ionen-Laser mit einer Energie von 100 mW bei 488 nm. Die Spaltweite beim Eintreten des Strahls betrug 380 μm , die Messgeschwindigkeit war auf 5 cm/s mit einer Zeitkonstante von 0.5 s eingestellt. Der Probenhalter [37] aus Messing zur Aufnahme der kolloidalen Dispersion wurde freundlicherweise von C. Houssin (TU Eindhoven NL) zur Verfügung gestellt. Er war elektrisch mit einer Heizrate von 50 °C/min heizbar und um die kolloidale Dispersion

homogen zu halten, wurde der innere Teil der Zelle mit ca. 1.8 U/min rotiert. Als Fenster wurden zwei transparente Glimmer-Scheiben (Attwater and Sons, Prexston UK) benutzt und durch einen Teflonring mit einer Dicke von 100 μm getrennt. Die saure Dispersion kam zu keiner Zeit in Berührung mit dem Messing.

2.6 Literaturnachweis

- [1] M. Anpo, T. Shima, S. Kdama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4305.
- [2] D. Myers, "*Surfaces, Interfaces and Colloids*", VCH Publishers, New York 1991.
- [3] E. Hecht, "*Optik*", 2nd ed., R. Oldenbourg Verlag, München 1999.
- [4] G. Gottstein, "*Physikalische Grundlagen der Materialkunde*", Springer-Verlag, Berlin 1998.
- [5] IgorPro 4.0.7.0, Wavemetrics Inc., Lake Oswego OR, USA.
- [6] C. E. Krill, R. Birringer, *Phil. Magazine A* **1998**, *77*, 621.
- [7] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 663.
- [8] H. B. Weiser, W. O. Milligan, E. L. Cook, *J. Phys. Chem.* **1941**, *45*, 1227.
- [9] J. S. Reed, "Ceramics Processing", 2nd ed., John Wiley and Sons, New York 1995.
- [10] B. V. Deryagin, L. D. Landau, *Acta Physicochim. U.R.S.S* **1941**, *14*, 633, translation in: "*Collected papers of L. D. Landau*", D. ter Haar, Ed., Gordon and Breach, New York 1967, p. 331.
- [11] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, "*Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*", Elsevier, New York 1948.
- [12] J. Sun, L. Gao, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 2382.
- [13] S.-J. Kim, E. G. Lee, S. D. Park, C. J. Jeon, Y. H. Cho, C. K. Rhee, W. W. Kim, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2001**, *22*, 63.
- [14] S. Yin, R. Li, Q. He, T. Sato, *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *75*, 76.
- [15] Q.-H. Zhang, L. Gao, J.-K. Guo, *Nanostruct. Mater.* **1999**, *11*, 1293.
- [16] R. R. Basca, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 2185.
- [17] E. A. Barringer, H. K. Brown, *Langmuir* **1985**, *1*, 414.
- [18] "*The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts, Vol. 2*", R. A. Nyquist, C. L. Putzig, M. A. Leugers, Eds., Academic Press, San Diego 1997.
- [19] C. A. Melendres, A. Narayanasamy, V. A. Maroni, R. W. Siegel, *J. Mater. Res.* **1989**, *4*, 1246.
- [20] D. M. Carey, G. M. Korenowski, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2669.

- [21] P. J. Huang, H. Chang, C. T. Yeh, C. W. Tsai, *Thermochim. Acta* **1997**, *297*, 85.
- [22] G. J. Exarhos, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1986**, *4*, 2962.
- [23] M. Ocaña, J. V. Garcia-Ramos, C. J. Serna, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 2010.
- [24] J. Slunencko, M. Kosec, J. Holc, G. Drazic, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 1121.
- [25] Q. Zhang, L. Gao, H. Xie, *Mater. Sci. Eng. A* **2003**, *343*, 22.
- [26] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, “*Introduction to Ceramics*”, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York 1976.
- [27] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Version 1.13c, PDF card 21–1276, Pennsylvania 1996.
- [28] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Version 1.13c, PDF card 21–1272, Pennsylvania 1996.
- [29] E. Kreszig, “*Statistische Methoden und ihre Anwendungen*”, 7th ed., Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1991, p. 37.
- [30] DMK/DPK, “*Formeln und Tafeln*”, 4th ed., Orell Füssli, Zürich 1988, p. 14.
- [31] H. Chanzy, CNRS Grenoble, Personal communication.
- [32] JCPDS - International Centre for Diffraction Data, Version 1.13c, PDF card 4-784, Pennsylvania, 1996.
- [33] A. W. Agar, R. H. Alderson, D. Chescoe, “*Principles and Practice of Electron Microscope Operation*”, 6th ed., North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1987.
- [34] D. L. Misel, “*Image Analysis Enhancement and Interpretation*”, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1978.
- [35] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, “*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*”, Plenum Publishing, New York 1984.
- [36] E. P. Bertin, “*Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis*”, Plenum Publishing, New York 1978.
- [37] P.-P. E. A. de Moor, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, L. W. Beck, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7600.

3 Zeitaufgelöste in-situ SAXS-Analyse

Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) ist eine klassische Technik, von der man quantitative Daten über die Verteilung von sehr kleinen Objekten in der Grössenordnung von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlen (1 - 2 Å) bis ca. 100 nm in einer Matrix erhalten kann. Als Vorteile dieser Technik gegenüber anderen Analysemethoden, wie zum Beispiel der Transmissionselektronen-Mikroskopie, werden in der Literatur unter anderem die folgenden Punkte erwähnt: Durch das grössere durchstrahlte Volumen, das von der Wellenlänge, dem Material und der Fokussierung abhängig ist und sich normalerweise im Bereich von 10^5 bis $10^7 \mu\text{m}^3$ bewegt, wird in die Daten eine grössere Anzahl Partikel miteinbezogen, was zu einer verbesserten Statistik führt. Es sind aber auch in-situ Experimente möglich, das heisst die Probengrösse und die Messzeiten erlauben kontinuierliche Studien bei gleichzeitigem Erwärmen oder Deformieren der Probe. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass Informationen über Ausfällungsvorgänge oder Phasenänderungen erhalten werden können. SAXS-Messungen werden im allgemeinen für die Charakterisierung von Ausscheidungen in Legierungen oder für die Verteilung von Kristalliten in teilkristallinen Polymeren angewendet [1]-[5].

In der Literatur wurde bis anhin das zeitaufgelöste Partikelwachstum von TiO_2 (in-situ Experimente) nicht beschrieben, es sind nur SAXS-Daten über TiO_2 aus statischen Experimenten verfügbar [6]-[10]. Aber auch von anderen Systemen sind nur wenige Daten über zeitaufgelöste in-situ SAXS Experimente verfügbar [5][11]-[23]. Es wird nun erwartet, dass mit den im folgenden beschriebenen in-situ Experimenten zur Rutilsynthese Partikeldurchmesser mit einer verbesserten Statistik, wie auch, im Vergleich zu den im Kapitel 2 beschriebenen TEM-Experimenten, neue Erkenntnisse über die Rutil-Partikelbildung bei verschiedenen Temperaturen und von verschiedenen alten Rutildispersionen erhalten werden können.

3.1 Theoretischer Hintergrund

Abgeleitet von einer – von A. Guinier hergeleiteten – Gesetzmässigkeit, lässt sich der Partikeldurchmesser (D) aus dem Trägheitsradius (R_g ; Gl. 3-2) berechnen. Letzterer wird aus der Steigung von $\ln(I)$ gegen q^2 bestimmt (Gl. 3-1) [3][11]. I bezeich-

net die Intensität der gemessenen Daten, herrührend von Unterschieden in der Elektrodichteverteilung, und q [\AA^{-1}] steht in Beziehung mit der Bragg'schen Bedingung (Gl. 3-3), wobei d dem Netzebenenabstand von kristallinen Materialien entspricht (φ = Glanzwinkel, λ = Wellenlänge) [34]. Die Konstante C entspricht dem weiter unten behandelten Parameter $I(q = 0)$.

$$I(q) = C e^{\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right)} \quad \text{mit} \quad q = \frac{2\pi}{d} \quad (3-1)$$

$$R_g = \left(\frac{3}{5}\right)^{0.5} \frac{D}{2} \quad (3-2)$$

$$2d \sin(\varphi) = n\lambda \quad \text{mit} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3-3)$$

Prinzipiell gilt Gleichung 3-1 nur für monodisperse, sphärische Geometrien und kleine Streuwinkel. Dies gilt ebenso für die Gleichung 3-2. Für von sphärischen abweichende Geometrien sollten andere Relationen von R_g zu D verwendet werden [3][11][24]. In Abbildung 3-1 ist ein Beispiel einer Auftragung von $\ln(I)$ gegen q^2 (der sogenannte Guinier-Plot) von für diese Arbeit typischen experimentellen Daten dargestellt (Messkurve des 90 °C Experiments nach 80 Minuten Messzeit).

Die Extrapolation der Gleichung 3-1 von $I(q)$ auf $I(q = 0)$ kann benutzt werden, um die zeitliche Entwicklung der Anzahl Partikel in der Dispersion zu beschreiben ($I(0)$ ist nicht messbar, da dieser Bereich zum Schutz des Detektors abgedeckt wird) Dazu werden die Gleichungen 3-4 und 3-5 benutzt, die wiederum mit Einschränkungen zu verwenden sind. Sie wurden für monodisperse Partikel hergeleitet (Abweichungen des Partikeldurchmessers von maximal 10% wären tolerierbar).

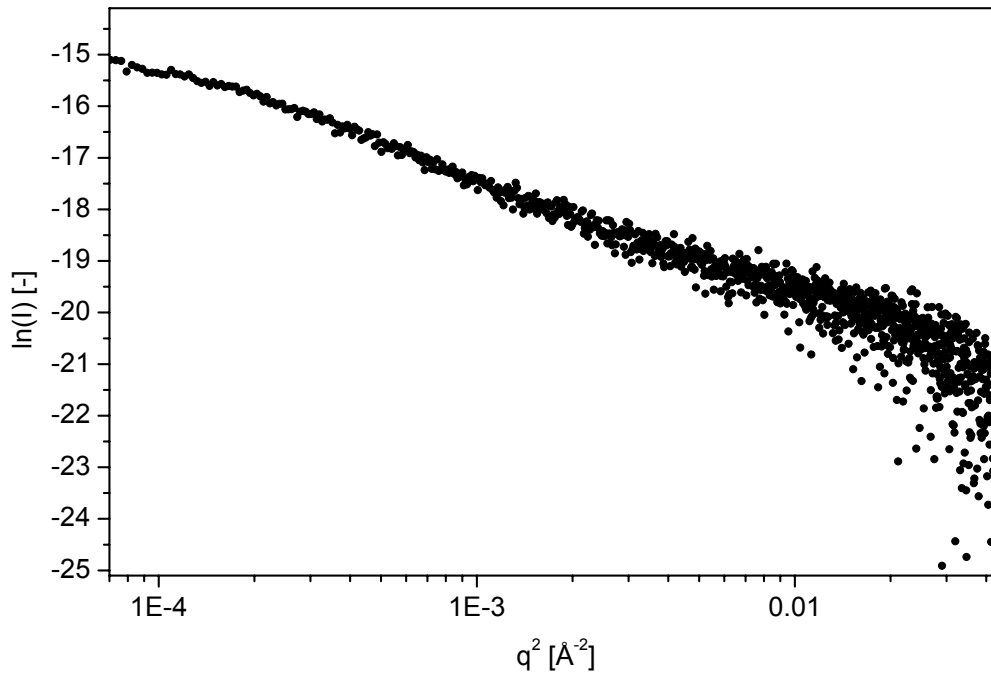


Abb. 3-1: Typischer Guinier-Plot von der letzten Messkurve (80 Minuten nach Messbeginn) eines Experiments bei dem die Probe auf 90 °C aufgeheizt und mittels des 1D-Detektors (vergleiche Kapitel 3.4.2) aufgezeichnet wurde.

$$I(0) = k \frac{N_p V_p^2}{N} (\Delta\rho)^2 \quad (3-4)$$

$$I(0) \propto N_p (\Delta\rho)^2 R_g^6 \quad (3-5)$$

Die Parameter dieser Formeln (Gl. 3-4, 3-5) werden wie folgt beschrieben: k entspricht einer Skalierungskonstanten, N entspricht der Anzahl Atome im bestrahlten Volumen, N_p entspricht der Anzahl Streuzentren, V_p entspricht dem Volumen von jedem streuenden Partikel (für sphärische Partikel: $V_p = 4\pi(R_g)^3/3$), R_g entspricht dem Trägheitsradius (wurde schon in den Gl. 3-1 und 3-2 verwendet) und schliesslich entspricht $\Delta\rho$ der Elektronendichtedifferenz zwischen zwei Phasen [11]. Aus dem Ver-

hältnis $I(0) : (R_g)^6$ kann nun die Änderung der Elektronendichteunterschiede kombiniert mit der Anzahl Streuzentren oder, bei angenommenem konstanten Elektronendichteunterschied, der zeitliche Verlauf der Anzahl Streuzentren beurteilt werden.

Die bisherigen Berechnungen und Gleichungen gelten für kleine q -Werte, wobei der Begriff "kleine q -Werte" nicht genau definiert ist, aber eine Abhängigkeit vom untersuchten Material zeigt. Das gleiche gilt für Bereiche die zu grösseren Winkeln gestreut werden. Sie können mit der Gleichung 3-6 beschrieben werden [11][5]. In dieser Gleichung entspricht K_1 dem thermischen Hintergrund, K_2 der Porod Konstante und n einem Parameter der von der Oberflächenrauigkeit der Streupartikel und deren Dimensionalität abhängt. Aus der Invariante Q (Gl. 3-7) und K_2 (von Gl. 3-6) kann über die Gleichung 3-8 das Oberfläche- zu Volumenverhältniss, bzw. der Partikelradius, berechnet werden [11].

$$I(q) = K_1 + \frac{K_2}{q^n} \quad (3-6)$$

$$Q(t) = \int_{q=0}^{q=\infty} q^2 I(q, t) dq \quad (3-7)$$

$$\frac{K_2}{Q} = \frac{1}{\pi} \frac{S}{V} = \frac{3}{\pi R} \quad (3-8)$$

Zu den obigen Ausführungen bleibt anzumerken, das der Partikelradius von der Guinier Approximation (Gl. 3-1) grosse Partikel überbewertet, da er einem höheren Moment gemäss Gleichung 3-9 entspricht. Dies im Gegensatz zu dem Partikelradius aus Gleichung 3-8, der dem dritten Moment entspricht [25]-[27]. Für die

Berechnungen von z (entspricht dem mittleren Molekulargewicht bei Polymeren) wurde die Gleichung 3-11 verwendet, wobei $G1$ von den Primärpartikeln und $G2$ von Agglomeraten berechnet wurde [25]-[28].

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle R_g^8 \rangle}{\langle R_g^6 \rangle} \quad (3-9)$$

$$\langle R_g \rangle = \frac{\langle R_g^3 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle} \quad (3-10)$$

$$z = \frac{G2}{G1} \quad (3-11)$$

$$G1 = N_p \rho_p^2 V_p^2 \quad \text{und} \quad G2 = N_{agg} \rho_{agg}^2 V_{agg}^2 \quad (3-12)$$

3.2 Resultate – Diskussion

Während zweier Sessionen wurden Messungen durchgeführt: Einerseits mit einem installierten 2D-Detektor und andererseits mit einem 1D-Detektor (die Unterschiede dieser Detektoren, genauso wie die Messanordnung sind in Kapitel 3.4.2 beschrieben) [29]-[33]. Für diese SAXS-Experimente wurde das Augenmerk hauptsächlich auf zwei Punkte gelegt. Einerseits auf das zeitaufgelöste Partikelwachstum und andererseits auf das Verhalten von verschieden lange gealterten Rutildispersionen, das heisst von Dispersionen, die von Teil B an (nach der Zugabe von TiCl_4 zur sauren Lösung; vergleiche dazu Kapitel 2.1.1) verschieden lange gelagert wurden.

Die Auswertung des Partikeldurchmessers aller durchgeführten Experimente (Tab. 3-3) liess den Schluss zu, dass Messungen mit dem 2D-Detektor keine verbesserte Eigenschaften gegenüber Messungen mit dem 1D-Detektor zeigen. Im Gegenteil, die Auflösung war schlechter und die Auswertung um einiges aufwendiger, da sehr grosse Datensätze zu handhaben waren. Diese werden deshalb nicht mehr weiter besprochen. Von den Experimenten mit dem 1D-Detektor wird im folgenden der zeit-aufgelöste Partikelradius anhand eines Experiments bei 90 °C diskutiert.

3.2.1 Berechnung des Partikeldurchmessers

Nach der Normalisierung wurde ausgewählte Messkurven mit dem “Unified Fit Model” [40] ausgewertet. Es waren dies die Kurven nach 2, 10, 20, 50 und 80 Minuten (Abb. 3-2 - 3-6). Diese Kurven können in vier Teile unterteilt werden (Abb. 3-6) [27]: A - Ein Guinier Bereich der in diesen Messkurven Agglomerate beschreibt, B - ein Porod Bereich aus dem Daten zur Form der Agglomerate gewonnen werden können, C - wiederum ein Guinier Bereich, der aber die Primärpartikel beschreibt und D - der zweite Porod Bereich, der ebenfalls die Primärpartikel beschreibt. Von den Teilen A und B können die Parameter R_{g2} , $n2$, und $G2$ erhalten werden, von den Teilen C und D die Parameter R_{g1} , S/V , $n1$ und $G1$. Die vier Bereiche (A - D) können in allen Messkurven (Abb. 3-3 - 3-6) bis auf derjenigen, die kurz nach Messbeginn aufgenommen wurde (Abb. 3-2) gefunden werden. Die nach der erfolgreichen Passung der Messkurven mit dem “Unified Fit Model”, welche aus dem normalisierten Fehler der Fitfunktion in den Abb. 3-2 - 3-6 ersichtlich wird, erhaltenen Parameter sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Aus den daraus berechneten Partikeldurchmessern wird nun der oben beschriebene Sachverhalt ersichtlich, dass die Durchmesser von Gleichung 3-9 nur etwa der Hälfte derjenigen entspricht, die mit Gleichung 3-10 erhalten wurden. Sie bewegen sich auch in den erwarteten Grössenregionen. Von getrocknetem und gewaschenem Rutil (allerdings einer 60 °C Reaktion) wurde mit Hilfe von BET-Messungen ein durchschnittlicher Partikeldurchmesser von ca. 5 nm erhalten. Durch das Waschen können durchaus kleinere Partikel weggeschwämmt und so der mittlere Durchmesser zu grösseren Werten verschoben worden sein. Der Parameter $n1$ mit einem Wert von 4 beschreibt die Primärpartikel als sphärisch und glatt. $D2$ beschreibt den Durchmesser von Agglomeraten, die einerseits auch auf den TEM Bildern in Kapitel 2.1.2 ersichtlich sind und die mit

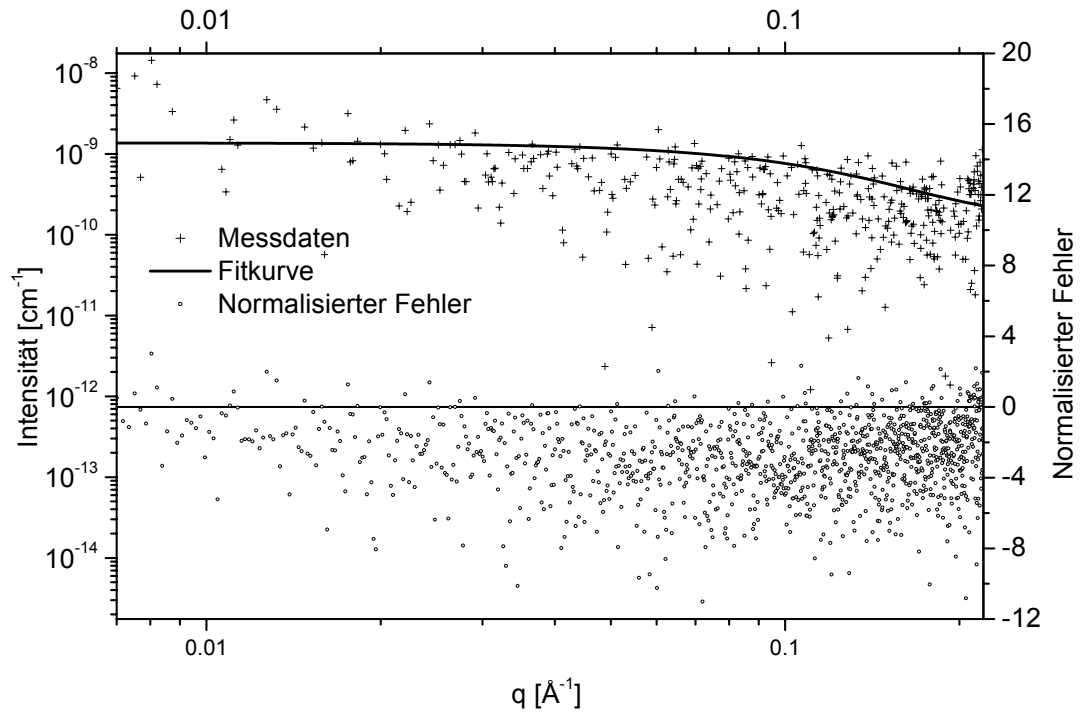


Abb. 3-2: *Fitkurve eines 90 °C Experiments mit dazugehörigem Fehler nach 2 Minuten Messzeit.*

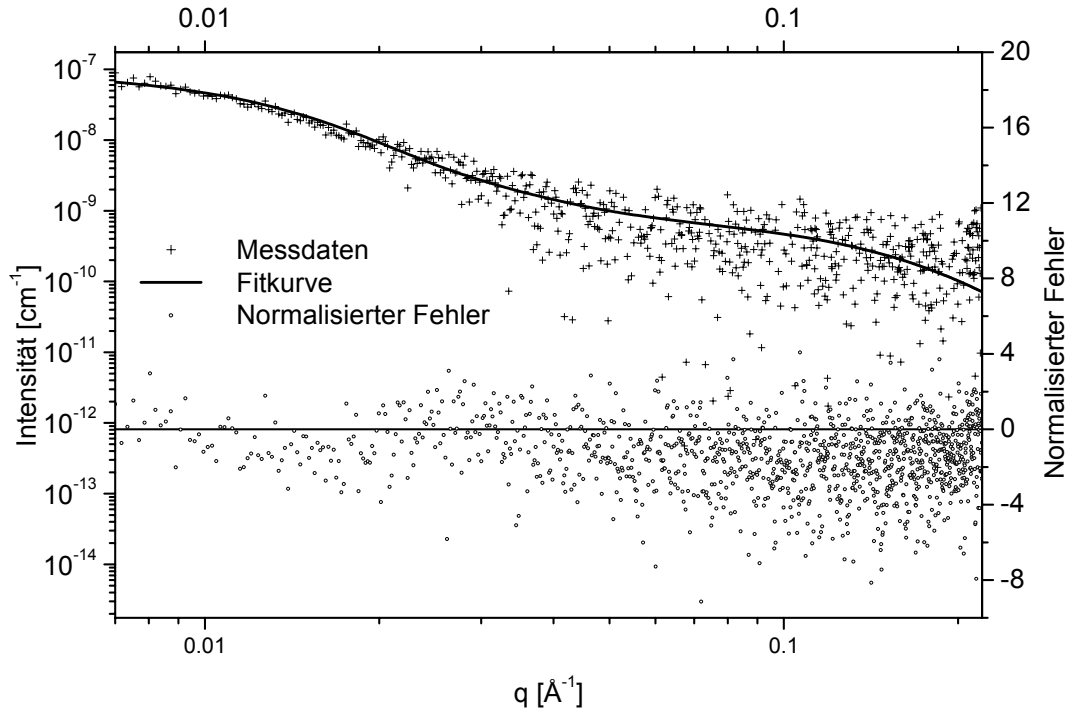


Abb. 3-3: *Fitkurve eines 90 °C Experiments mit dazugehörigem Fehler nach 10 Minuten Messzeit.*

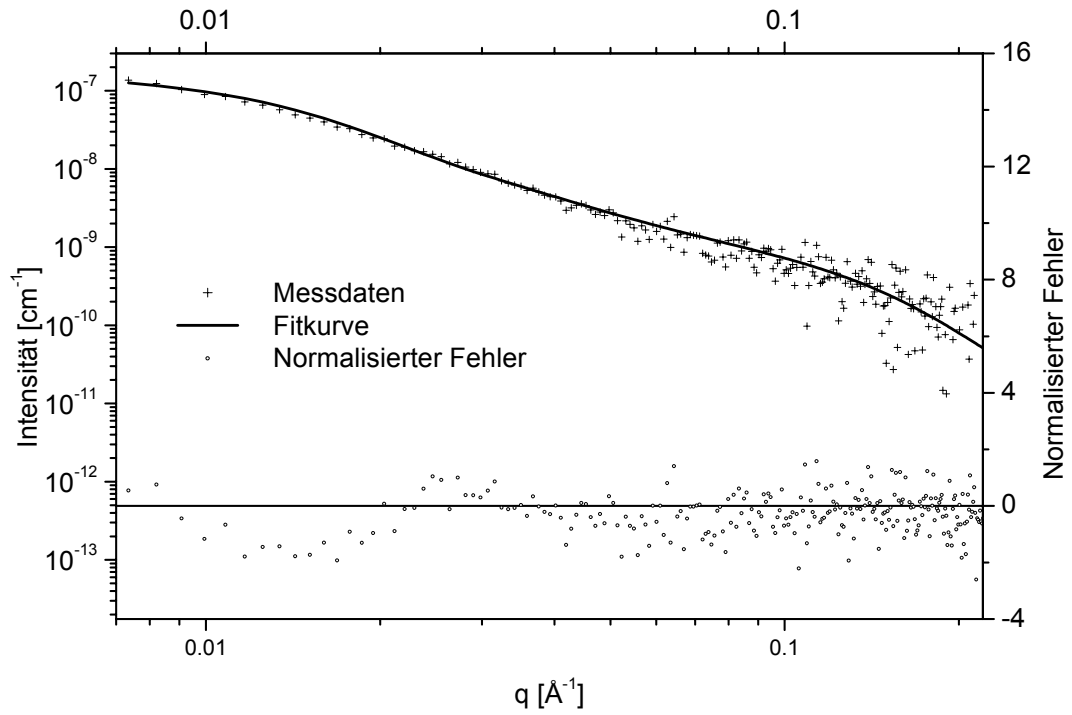


Abb. 3-4: *Fitkurve eines 90 °C Experiments mit dazugehörigem Fehler nach 20 Minuten Messzeit.*

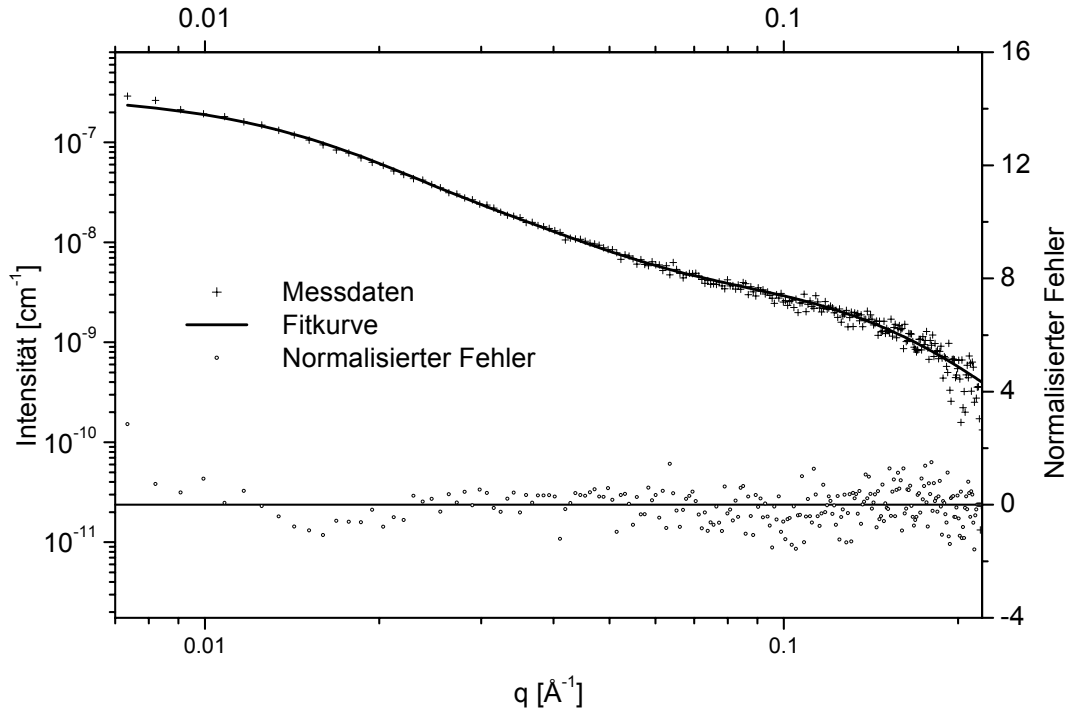


Abb. 3-5: *Fitkurve eines 90 °C Experiments mit dazugehörigem Fehler nach 50 Minuten Messzeit.*

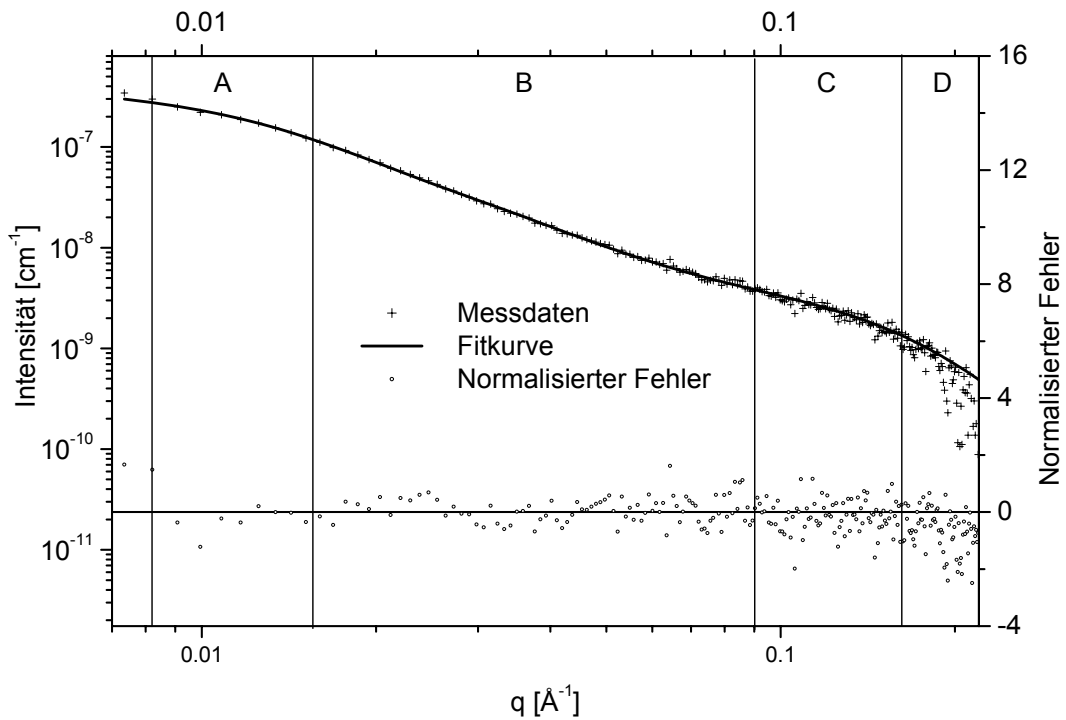


Abb. 3-6: Fitkurve eines 90 °C Experiments mit dazugehörigem Fehler nach 80 Minuten Messzeit.

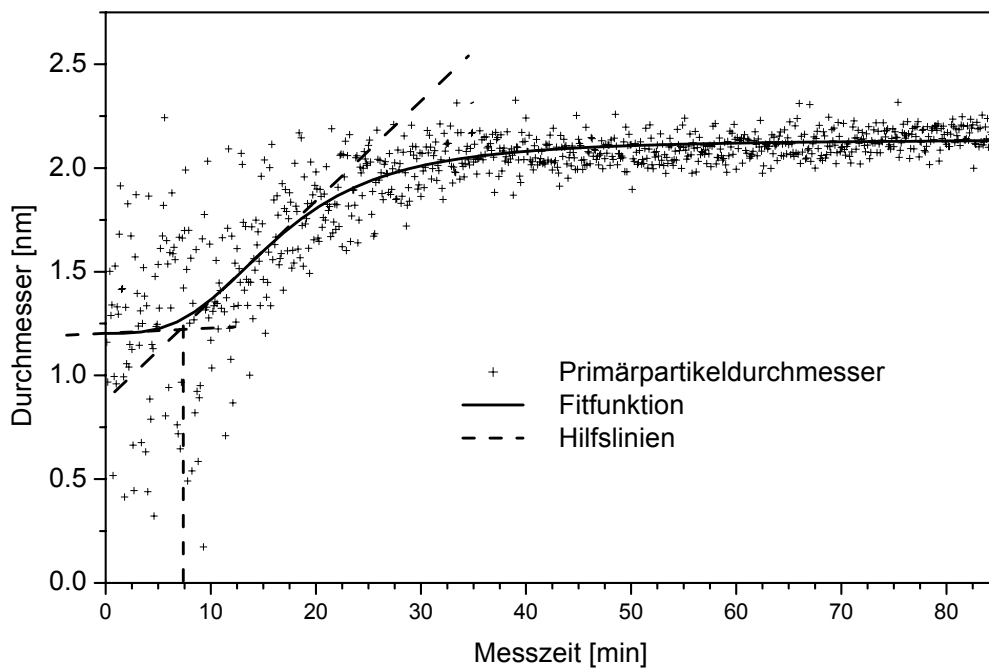


Abb. 3-7: Verlauf des Primärpartikelwachstums bei konstantem Guinier Bereich, hier von der Abb. 3-6 nach 80 min (6 Messungen pro Minute).

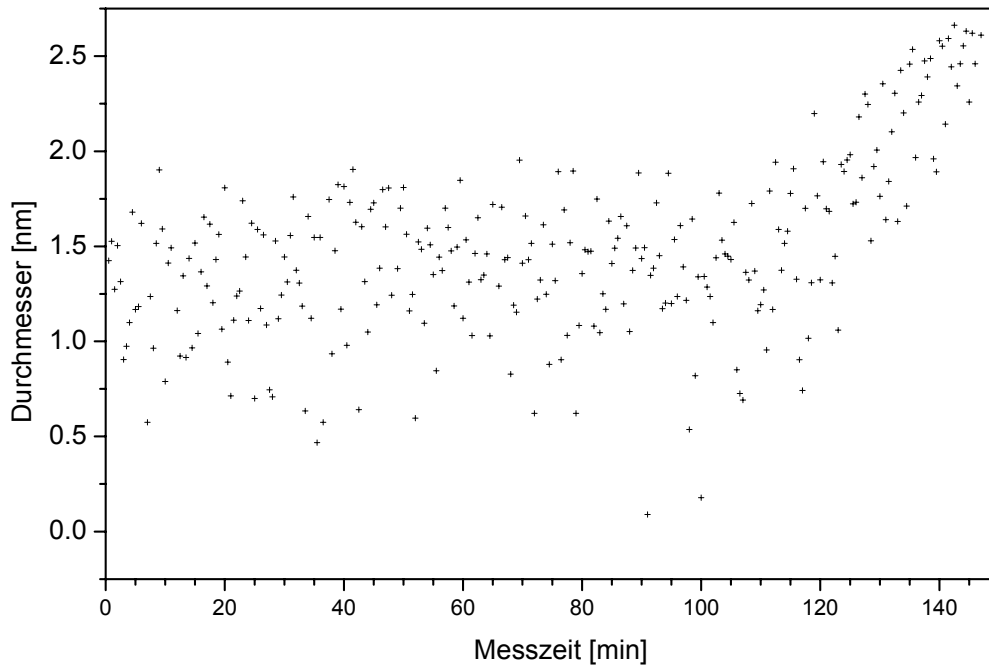


Abb. 3-8: Verlauf des Primärpartikelwachstums bei konstantem Guinier Bereich, hier von demjenigen nach 150 Minuten (2 Messungen pro Minute).

grosser Wahrscheinlichkeit teilweise aus den in der Einleitung beschriebenen polynuklearen TiO-Komplexen bestehen. Diese Agglomerate besitzen eine sehr rauhe Oberfläche und sind nicht sphärisch, wie aus Parameter n_2 hervorgeht.

Der Verlauf der Agglomeratbildung wird durch z beschrieben. Aus den erhaltenen Werten wird nun gefolgert, dass nach zehn Minuten sehr viele kleine Partikel vorhanden sind, die zu grösseren wachsen und agglomerieren. Dies ist aber mit einer Abnahme der Anzahl Partikel verbunden wie aus z nach 20 und 50 Minuten sichtbar wird. Nach 80 Minuten Messzeit sind viele grosse Partikel (Streuzentren) vorhanden. Diese Ergebnisse entsprechen den Erwartungen und wurden auch bei anderen Systemen beobachtet [27].

Wird nun der Primärpartikel-Guinier-Bereich der Messkurve nach 80 Minuten als fix angenommen und die Durchmesser sämtlicher Messkurven aus diesem Bereich berechnet, so erhält man einen zeitaufgelösten Verlauf des Primärpartikeldurchmessers (Abb. 3-7). Aus diesem Verlauf wird ersichtlich, dass schon zu Beginn der Messung (15 Minuten nach dem Zusammenführen der Edukte) Partikel vorhanden sind,

Tabelle 3-1: Gemessene und berechnete Parameter des 90 °C Experiments (Abb. 3-2 - 3-6)

Parameter	2 min Messzeit	10 min Messzeit	20 min Messzeit	50 min Messzeit	80 min Messzeit
S/V [m ² /cm ³]		3331	2140	3353	3080
D1 [nm]		1.8	2.8	1.8	2.0
R_g1 [Å]	15	13	16	14	13
D2 [nm]	3.9	3.4	4	3.6	3.3
R_g2 [Å]		147	136	128	140
D3 [nm]		38.0	35.4	33.1	36.2
$n1$		3.95	4	4	4
$n2$		3.06	2.5	2.2	2.3
$G1$		$8.0 \cdot 10^{-10}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$	$5.4 \cdot 10^{-9}$	$5.58 \cdot 10^{-9}$
$G2$		$9.2 \cdot 10^{-8}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$3.1 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$
z		402'223	18'575	6'919	14'842

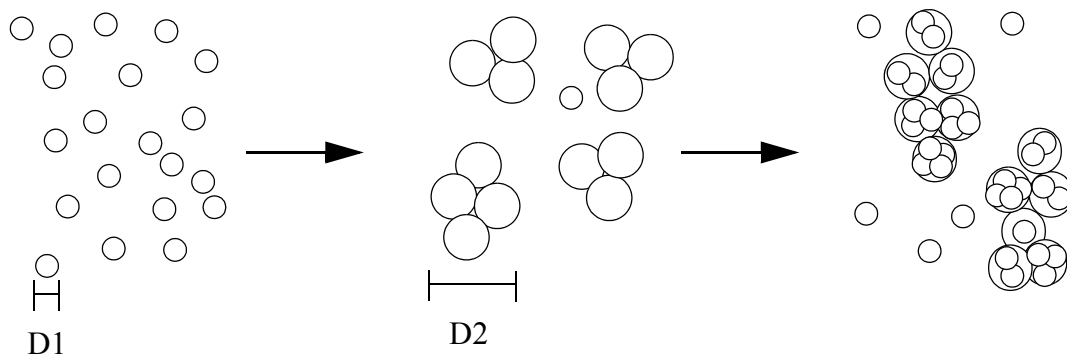


Abb. 3-9: Entwicklung der Anzahl an Streuzentren N_p (Primärpartikel und Agglomerate).

die auch den entsprechenden Durchmesser haben. Die starken Schwankungen des Durchmessers in den ersten 10 Minuten Messzeit deuten darauf hin, dass in diesem Zeitraum immer noch Keimbildungs- und Auflösungsreaktionen stattfinden. Die Messkurve kann mit dem "LogistikFitModel" [39] gefittet werden. Mit der in der Abbildung gezeichneten Konstruktion (Hilfslinien, Abb. 3-7) kann eine Übereinstimmung (± 1 min)

zum beobachteten Trübungspunkt (Schwarzweisskamera) gefunden werden. Dieser stimmt aber, verursacht durch unterschiedliche Synthesebedingungen nicht mit denjenigen in Kapitel 2 beobachteten, überein. Leider liess sich der zeitliche Verlauf des Partikeldurchmessers der 60 °C Reaktion (Abb. 3-8) nicht fitten, weil dazu ein konstanter oberer Bereich bei längeren Messzeiten fehlte. Trotzdem lässt sich auch aus diesem Verlauf folgern, dass schon von Beginn der Messung an Partikel vorhanden waren. Der Trübungspunkt wurde bei diesem Experiment leider nicht beobachtet, aber am Ende des Experiments waren von Auge weisse Agglomerate, wie bei den anderen Messungen, sichtbar.

Mittels dieser Experimente konnten die Resultate aus Kapitel 2 bestätigt werden. Das bezieht sich einerseits auf die Partikeldurchmesser, aber auch die Trübungspunkte der Dispersion und die Morphologie der Partikel. Dies obwohl, messtechnisch bedingt, andere Synthesebedingungen vorlagen. Diese Experimente erlauben die in-situ Beobachtung eines Teils des Partikelwachstums und der Agglomeration. Auch zeigten diese Messungen zu den aus den TEM Bildern erhaltenen Partikeldurchmessern vergleichbare Werte, aber mit einer deutlich verbesserten Statistik. Leider genügte die Konzentration an TiO₂ in der Dispersion nicht, um gleichzeitig Untersuchungen mittels Weitwinkel-Röntgenstreuexperimente (WAXS) zur gleichzeitigen Kristallstrukturbestimmung durchzuführen.

Es wurde kein eindeutiges Resultat bzw. keine eindeutige Linearität bei der Auftragung von R^6 gegen $I(0)$, R^2 gegen t und R^3 gegen t gefunden. Damit kann auch nichts darüber ausgesagt werden, ob das Partikelwachstum diffusionskontrolliert (R^2 gegen t) ist oder durch Ostwald-Reifung stattfindet (R^3 gegen t) [11].

3.2.2 Experimente mit Glaskapillaren

Zusätzlich zu obigen in-situ SAXS-Experimenten mit der Rotationszelle wurden noch Experimente in zylindrischen Glaskapillaren durchgeführt. Eine frisch synthetisierte Dispersion wurde 15 Minuten nach Beendigung der Synthese auf 60 °C aufgeheizt. Von Beginn des Aufheizens an wurden während 140 Minuten jeweils sieben Minuten je vier Kapillaren gefüllt. Eine wurde sofort gemessen (1 Minute statisch), die

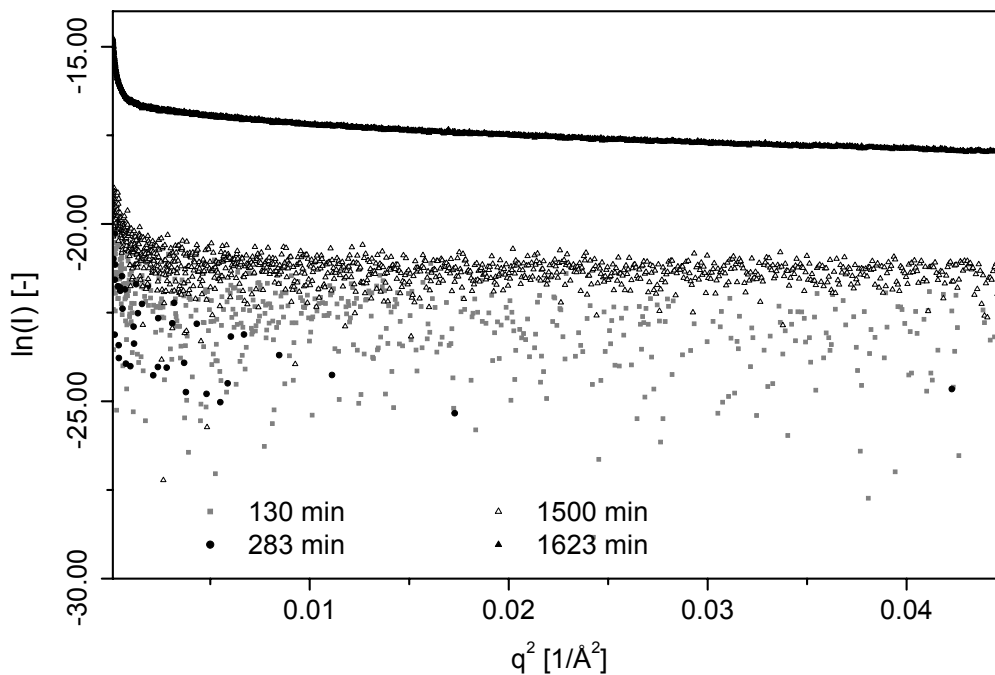


Abb. 3-10: Guinier Graph der letzten (und ersten) Messkurve der drei Serien mit den Kapillaren.

zweite nach 150 Minuten, die dritte nach 1500 Minuten und die vierte diente als Reserve. Wie von den korrigierten Daten dieser Messserien ersichtlich ist, war kein signifikanter Anstieg der Intensität bei kleinen q -Werten vorhanden. Ein sinnvoller Partikelradius konnte aber nicht berechnet werden. Bemerkenswert ist die Verdichtung mit der Kurven mit der Zeit. Da die Kapillaren bei Raumtemperatur gelagert wurden, bestätigt dieses Experiment die Resultate aus Kapitel 2, von Experimenten die bei 30 °C durchgeführt wurden. Diese Messungen widersprechen den obigen Resultaten nicht, dass die Dispersion bei Raumtemperatur mindestens 24 Stunden und bei Aufbewahrung im Kühlschrank (ca. 4 °C) mindestens eine Woche haltbar sind, ohne dass signifikante Änderungen im Trübungsverhalten stattfanden.

Auch von diesen Messungen konnten keine verwertbaren WAXS-Daten gewonnen werden. Einigermassen aussagekräftige Daten konnten nur aufgezeichnet werden, nachdem die trübe Dispersion auf Raumtemperatur abgekühlt und für zwei Tage stehengelassen wurde. Die Auswertung dieser Kurve zeigte Intensitäten die Rutil zugeordnet werden konnten. Anatas-Intensitäten wurden nicht gefunden.

3.3 Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen an verschiedenen alten Dispersionen bei Temperaturen von 60 bis 90 °C haben gezeigt, dass die Synthesen durchaus reproduzierbar sind. Durch die geringere Menge und der grösseren Heizrate zeigten die in diesem Kapitel beschriebenen synthetisierten Dispersionen nicht genau das gleiche Trübungsverhalten wie die in Kapitel 2 beschriebenen. Die mit dem Kapillar-Experiment gefundene Verdichtung der Messkurven konnte mit Messungen in der Zelle nicht bestätigt werden. Das führt zu der Aussage, dass nach der Synthese die Dispersionen mindestens 24 Stunden bei Raumtemperatur und sieben Tage bei 4 °C ohne signifikante Beeinflussung des Trübungspunkts bzw. des Partikelwachstums aufbewahrt werden können. Die Auswertungen zeigten weiter, dass zusätzliche Untersuchungen der Partikel am TEM oder XRD (ev. BET) sinnvoll sind um die Messdaten zu interpretieren. Es ist aber durch diese zeit-aufgelösten in-situ SAXS-Experimente möglich, das Wachstum der Partikel wie auch ihre Agglomeration direkt zu beobachten. Neben dem Partikelradius (R) erwiesen sich n (Oberflächenrauigkeit und Dimensionalität) sowie z (Anzahl Streuzentren) als wichtigste Parameter.

Diese Messungen bzw. Auswertungen zeigten aber auch, dass der 1D-Detektor mit genügender Aufzeichnungsrate von 4 - 6 Kurven pro Minute am besten für diese Art Analyse geeignet ist. Zwei Kurven pro Minute sind nicht genügend um detaillierte Aussagen treffen zu können. Die Auswertung der Daten des 1D-Detektors war ebenfalls bedeutend einfacher, da die nachträgliche Integration der Messdaten wegfällt und wesentlich kleinere Datensätze zu handhaben waren.

3.4 Experimenteller Teil

Table 3-2: Liste der benutzten Reagenzien.

Chemikalien	Bezugsquelle	M_w [g/mol]
Titantetrachlorid ($TiCl_4$)	Fluka, Buchs CH	189.69
Salzsäure 37% (HCl)	Fluka, Buchs CH	36.46
Wasser, deionisiert (H_2O)	Labor	1.0

3.4.1 Synthesen

Es wurde derselbe Aufbau der Apparatur benutzt wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben. Diese wurde nach zweimaligem Fluten mit Argon und anschliessendem Evakuieren unter einen leichten Argonüberdruck gesetzt. Die 50 ml $TiCl_4$ wurden in die Destillationsapparatur gespritzt, dann wurde ein Vakuum von ca. 55 mbar angelegt und auf 60 °C aufgeheizt. Die anderen Parameter entsprachen der obigen Vorschrift.

3.4.2 Probenpräparation und Analysemethoden

SAXS/WAXS (Small/Wide angle X-ray scattering): Um in-situ Experimente durchführen zu können, wurde eine elektrisch geheizte Messinghalterung mit einer rotierenden, runden Probenzelle benutzt. Diese wurde uns freundlicherweise von C. Houssin zur Verfügung gestellt [16]. Langsame Rotation (~ 1.8 U/min) der Probenzelle war notwendig, um einerseits die kolloidale Dispersion (Herstellung siehe unten, Kapitel 2.5.1) homogen (gerührt) zu halten, andererseits um zu verhindern, dass der leicht aussermittig positionierte Röntgenstrahl während der Messzeit immer an die gleiche Stelle brennt und das Messresultat eventuell negativ beeinflusst. Als Fenster für die Probenzelle wurden Glimmerscheiben (R. Jahre GmbH, Willhelshaven D) mit einer Dicke von 25 - 30 μm eingesetzt. Ein 0.5 mm dicker Teflonring, auf dessen Aussenseite sehr wenig Fett (Borer Chemie, Zuchwil CH) gegeben wurde, wurde als Distanzring verwen-

det. Messungen mit und ohne Fett zeigten keine Unterschiede. Die Heizrate des Probenhalters betrug 50 °C/min. Während der gesamten Probenherstellung wurde jeder Kontakt der kolloidalen Dispersion mit dem Messing vermieden. Die Transferzeit dieser Dispersion von der Synthese bis zum Messbeginn betrug 15 Minuten. Für andere Experimente wurde ebenfalls TiO₂ gemäss untenstehendem Beschrieb synthetisiert. 15 Minuten nach der Synthese wurden während 90 Minuten alle 7 Minuten drei Glaskapillaren (Hilgenberg, Malsfeld D) mit einem Aussendurchmesser von 0.7 mm ca. 1.5 cm hoch gefüllt und mittels einer Flamme verschlossen. Die restliche Dispersion wurde 24 Stunden gelagert und dann bei einer Temperatur von 90 °C an ein Wasserstrahl-Vakuum angeschlossen. Nach 48 Stunden wurde nochmals eine Kapillare gefüllt.

Durchgeführt wurden die kombinierten SAXS/WAXS-Messungen an der Beamline ID 26 (DUBBLE) am ESRF in Grenoble (F) [29]-[33]. Gemessen wurde bei einer Wellenlänge von 1 Å und einer Kammerlänge von 4 m. Die SAXS-Daten wurden durch einen Flächendetektor (2D multiwire gas-filled) oder einen linearen Detektor (1D quadrant gas filled) erfasst und die WAXS-Daten mittels eines “microstrip gas chamber detector”. Die Unterschiede dieser beiden Detektoren liegen in folgenden Punkten: Die Auswertung der mit 2D-Detektor aufgenommenen Daten verlangte eine Integration über seine Fläche, das heisst die gewonnenen Daten sollten von besserer Auflösung der Intensität (y-Achse) sein wie diejenigen, die mit dem 1D-Detektor aufgenommen wurden. Dieser besitzt aber einen grösseren q-Bereich und erlaubte höhere Aufzeichnungsraten von bis zu 1024 Bildern pro Experiment (bessere Auflösung der x-Achse) als der 2D-Detektor (max. 256 Bilder pro Experiment) und generierte, was nicht zu unterschätzen ist, bedeutend kleinere Datensätze von ca. 1 MB (bis zu 256 MB mit dem 2D-Detektor). Die Parameter der Messungen sind in Tabelle 3-3 gegeben. Die Streuung einer Wasser - HCl (37%) Mischung (25 : 1) bei der jeweiligen Reaktionstemperatur wurde jeweils als Hintergrundprofil verwendet. Vor der Hintergrundkorrektur wurden die Daten normalisiert, und zwar in Bezug auf die Intensität des Röntgenstrahls, sowie auf die Detektorsensibilität korrigiert. Kalibriert wurden die SAXS-Profile mittels eines orientierten trockenen Rattenschwanz-Kollagens und die WAXS-Daten mittels Literaturwerten der Gitterkonstanten von Rutil und Anatas [36][37].

Normalisierung und Korrektur der Rohdaten: Die Normalisierung und Korrektur der Daten mit 2D-Detektor wurde von J. G. P. Goossens (TU Eindhoven, NL) und P. M. Kristiansen (ETH Zürich, CH) vorgenommen. Beim Abzug der Hintergrunddaten wurde ein Faktor von 0.9 - 1 verrechnet um die Probandaten auf Intensität 0 im hohen q-Bereich einzustellen, und die Messdaten wurden ausserdem ausgedünnt. Dies im Gegensatz zu den Daten, die mit dem 1D-Detektor aufgezeichnet wurden. Die Korrektur der mit dem 1D-Detektor aufgezeichneten Daten wurde folgendermassen vorgenommen: Die Datensätze wurden durch die Ionisierung und anschliessend durch das Detektoransprechverhalten geteilt. Anschliessend wurde die erste Messkurve ($t = 0$) eines Datensatzes von den weiteren Messkurven abgezogen (damit wurde die Streuung von Chlor eliminiert). Um einige Datensätze besser darstellen zu können wurden diese teilweise noch gemittelt. Einerseites über die Zeitachse, wo sechs Messkurven pro Minute auf eine pro Minute gemittelt wurden. Andererseits über die q-Achse, wo bei diesen Messkurven fünf Datenpunkte zu einem zusammengefasst wurden.

Die Datenkorrektur und Analyse der zeitaufgelösten Daten mit dem 1D-Detektor wurde mit am Institut entwickelter IgorPro [38] Prozeduren, Origin v6.1 [39], sowie dem "Unified Fit Model" (IgorPro Prozeduren von G. Beaucage) [40] vorgenommen. Die mit dem 2D-Detektor aufgezeichneten Daten wurden von H. Goossens mit von ihm geschriebenen MatLab Prozeduren korrigiert und normalisiert, die Analyse erfolgte ebenfalls mit am Institut entwickelter IgorPro Prozeduren und dem "Unified Fit Model".

Tabelle 3-3: Zusammenstellung der Experimente an der DUBBLE Beamline am ESRF in Grenoble.

		Temperatur [°C] (Zeitpunkt Messung)	Detektor	Aufzeichnungszeit [s/Punkt]	Messzeit [min]
A	Rotationszelle	90 (15 min)	2D	30	125
B	Rotationszelle	90 (90 min)	2D	30	67
C	Rotationszelle	90 (7 Tage)	2D	30	52
D	Rotationszelle	90 (15 min)	1D	6	100
E	Rotationszelle	90 (90 min)	1D	30	43
F	Rotationszelle	80 (90 min)	2D	30	125
G	Rotationszelle	80 (7 Tage)	2D	30	100
H	Rotationszelle	60	1D	30	150
	Rotationszelle	60	2D	30	125
	Rotationszelle	30	1D	30	150
	Glaskapillaren	~ 24	1D	180	3
	Kapillare	~ 24	1D	120	2

3.4.3 Literaturnachweis

- [1] “*Handbook on Synchrotron Radiation, Vol. 3*”, G. S. Brown, D. E. Moncton, Eds., North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1991.
- [2] P. J. Duke, “*Synchrotron Radiation*”, Oxford University Press, Oxford 2000.
- [3] “*Applications of Synchrotron Radiation to Material Analysis*”, H. Saisho, Y. Gohshi, Eds., Elsevier, Amsterdam 1996.
- [4] “*Synchrotron Radiation Techniques in Industrial, Chemical and Materials Science*”, K. L. D’Amico, L. J. Terminello, D. K. Shuh, Eds., Plenum Press, New York 1996.
- [5] A. Deschamps, L. David, M. Nicolas, F. Bley, F. Livet, R. Séguéla, J.-P. Simon, G. Vigier, J. C. Werenskiold, *Adv. Eng. Mater.* **2001**, 3, 579.
- [6] J. Hyeon-Lee, G. Beaucage, S. E. Pratsinis, S. Vemury, *Langmuir* **1998**, 14, 5751.
- [7] L. E. Depero, L. Sangaletti, B. Allieri, E. Bontempi, A. Marino, M. Zocchi, *J. Cryst. Growth* **1999**, 198/199, 516.
- [8] A. Turkovic, *Mater. Sci. Eng. B* **2000**, 75, 85.
- [9] A. Turkovic, M. Ivanda, S. Popovic, A. Tonejc, M. Gotic, P. Dubcek, S. Music, *J. Mol. Struct.* **1997**, 410/411, 271.
- [10] M. L. Lavcevic, A. Turkovic, *Scripta Mater.* **2002**, 46, 501.
- [11] G. N. Greaves, W. Bras, M. Oversluizen, S. M. Clark, *Faraday Discuss.* **2002**, 122, 299.
- [12] D. Pontoni, T. Narayanan, A. R. Rennie, *Langmuir* **2002**, 18, 56.
- [13] R. I. Walton, A. Norquist, R. I. Smith, D. O’Hare, *Faraday Discuss.* **2002**, 122, 331.
- [14] A. Martorana, G. Deganello, A. Longo, F. Deganello, L. Liotta, A. Macaluso, G. Pantaleo, A. Balerna, C. Meneghini, S. Mobilio, *J. Synchr. Rad.* **2003**, 10, 177.
- [15] J. Bolze, B. Peng, N. Dingenouts, P. Panine, T. Narayanan, M. Ballauff, *Langmuir* **2002**, 18, 8364.
- [16] P.-P. E. A. de Moor, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, L. W. Beck, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 7600.

- [17] P. W. J. G. Wijnen, T. P. M. Beelen, K. P. J. Rummens, H. C. P. L. Saeijs, R. A. van Santen, *J. Appl. Cryst.* **1991**, *24*, 759.
- [18] W. H. Dokter, T. P. M. Beelen, H. F. van Garderen, R. A. van Santen, W. Bras, G. E. Derbyshire, G. R. Mant, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 901.
- [19] J. Möller, R. Kranold, J. Schmelzer, U. Lembke, *J. Appl. Cryst.* **1995**, *28*, 553.
- [20] A. F. Craievich, O. L. Alves, L. C. Barbosa, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 623.
- [21] D. R. dos Santos, I. L. Torriani, F. C. S. Silva, M. Knobel, *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 473.
- [22] L. A. Chiavacci, C. Bourgaux, V. Briois, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 592.
- [23] L. R. B. dos Santos, A. F. Craievich, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 609.
- [24] O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* **1977**, *10*, 415.
- [25] G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.* **1995**, *28*, 717.
- [26] J. Hyeon-Lee, G. Beaucage, S. E. Pratsinis, S. Vemury, *Langmuir*, **1998**, *14* 5751.
- [27] G. Beaucage, UCC Cincinnati, Personal communication.
- [28] G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.* **1996**, *29*, 134.
- [29] W. Bras, *J. Macromol. Sci. Phys. B* **1998**, *37*, 557.
- [30] W. Bras, A. J. Ryan, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 816.
- [31] M. Borsboom, W. Bras, I. Cerjak, D. Detollenaere, D. Glastra van Loon, P. Goedtkindt, M. Konijnenburg, P. Lassing, Y. K. Levine, B. Munneke, M. Oversluizen, R. van Tol, E. Vlieg, *J. Synchr. Rad.* **1998**, *5*, 518.
- [32] E. Homan, M. Konijnenburg, C. Ferrero, R. E. Ghosh, I. P. Dolbnya, W. Bras, *J. Appl. Cryst.* **2001**, *34*, 519.
- [33] V. Zhukov, F. Udo, O. Marchena, F. G. Hartjes, F. D. van den Berg, W. Bras, E. Vlieg, *NIM A* **1997**, *392*, 83.
- [34] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, “*Physik für Ingenieure*”, 4th ed., VDI-Verlag, Düsseldorf 1992, p. 464.
- [35] W. Bras, ESRF Grenoble, Personal communication.
- [36] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Version 1.13c, PDF card 21–1276, Pennsylvania 1996.

- [37] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Version 1.13c, PDF card 21–1272, Pennsylvania 1996.
- [38] IgorPro 4.0.7.0, Wavemetrics Inc., Lake Oswego OR USA.
- [39] OriginLab Corporation, Northhampton MA USA.
- [40] Irena 1 package for IgorPro 4

4 Transparente UV-Filter aus Polymer-Rutil-Nanoverbundwerkstoffen

Heutzutage werden in transparenten Polymeren organische UV-Absorber wie zum Beispiel o-Hydroxybenzophenon, 2-(2-Hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazin oder Salicylate und weitere verwendet [1]-[5]. Diese organischen UV-Absorber sind aber relativ teuer, bei höheren Wellenlängen (ca. 200 - 280 nm) nicht immer sehr effizient und auch nicht stabil über längere Zeiträume. Deshalb widmet sich das folgende Kapitel der Herstellung von Nanoverbundwerkstoffen mit den in Kapitel 2 und 3 beschriebenen und nach Kapitel 2.5.1 hergestellten, kolloidalen Rutilpartikeln und (wasserlöslichen) Polymeren. Es wurde erwartet, dass mit diesen Komponenten transparente Verbundwerkstoffe hergestellt werden können, die einerseits das UV-Licht absorbieren (UV-Filter) [6][7] und andererseits eine gegenüber der Matrix signifikant erhöhte Brechzahl aufweisen (Kapitel 7) [8][9].

Als Matrixpolymere wurden Polyvinylalkohol (PVAL) mit verschiedenen Molekulargewichten, Polyvinylacetat (PVAC), Polyvinylpyrrolidon (PVPO) und Poly-4-vinylpyridin (PVPY) verwendet. PVAC ist das Ausgangsprodukt für die Herstellung von PVAL und kann in unterschiedlichen Graden verseift werden, das heisst das Verhältnis der Carboxyl- und Hydroxylgruppen ist im resultierenden Produkt in bestimmten Bereichen variabel. PVAL ist durch die vielen Hydroxylgruppen ein stark polares Polymer und bekannt als Stabilisator von Kolloiden [10]. PVAL und PVAC werden auch zur Beschichtung von Oberflächen eingesetzt [11], was auch eine deutliche Wechselwirkung zwischen diesen Polymeren und Titandioxidpartikeln erhoffen lässt. Das ebenfalls wasserlösliche, aber weniger polare PVPO findet Anwendungen in der Kosmetikindustrie, zum Beispiel als Haarlackzusatz [12]. PVPY wird erst mit Zugabe von Säure in bedeutendem Ausmass wasserlöslich und besitzt in diesem Milieu als Folge der Protonierung des Pyridinrings ionischen Charakter [13].

4.1 Resultate – Diskussion

Verschiedene Mengen der transparenten Rutildispersion wurden in Polyvinylalkohol-Lösungen (PVAL) gegeben. Dabei wurde PVAL mit zwei unterschiedlichen

mittleren Molekulargewichten (M_w , Gewichtsmittel) verwendet, und zwar mit ca. 20'000 und 120'000 g/mol. Als Alternative zu PVAL wurde die Dispersion auch zu wässrigen Lösungen der obgenannten Polymere PVAC, PVPO und PVPY gegeben. Um die Säure aus den Polymer-Rutil-Mischungen zu entfernen, wurden einige dieser Mischungen neutralisiert und dialysiert. Die dialysierten und undialysierten Dispersionen wurden hauptsächlich durch Giessen in Petrischalen und anschliessendes Verdunsten bzw. Abdampfen von Wasser zu Filmen verarbeitet.

4.1.1 Allgemeine Charakterisierung der Nanoverbundwerkstoffe

Der Gehalt an anorganischem Material in den Nanoverbundstoffen wurde standardmässig mit der, mittels TGA (thermogravimetrische Analyse) gemessenen, Masse des Rückstandes bei 900 °C gleichgesetzt (siehe auch Kapitel 4.3.2, Abb. 4-1, Tab. 4-1). Die Resultate der TGA-Messungen waren mit $\pm 1\%$ w/w (maximal 20 mg Einwaage) reproduzierbar. Bei einigen Proben wurden die dadurch ermittelten TiO_2 -Gehalte mittels Titananalyse (siehe auch Kapitel 4.3.2) verifiziert (Tab. 4-1). Die geringe Diskrepanz der berechneten TiO_2 -Gehalte (siehe auch Kapitel 4.3.2) zu den gemessenen lässt sich vor allem dadurch erklären, dass die kolloidalen Dispersionen, die zur Herstellung der Nanoverbundwerkstoff-Filme verwendet wurden, noch während mindestens drei Wochen dialysiert worden waren, wodurch sich der Gehalt an TiO_2 verringern konnte. Die ersten Ableitungen der von TGA-Messungen erhaltenen Kurven der PVAL- und PVAC-Nanoverbundstoffe zeigten einen starken Gewichtsverlust um 180 - ca. 600 °C, der dem thermischen Abbau der Polymere entspricht und auch mit Werten aus der Literatur übereinstimmt [14]. Die verschiedenen PVAL- und PVAC- TiO_2 -Proben zeigten keinen prinzipiellen Unterschied im Verlauf der Degradation. Bei Nanoverbundwerkstoffen auf der Basis von PVPY und vor allem PVPO begann der thermische Abbau bei wesentlich höheren Temperaturen von ca. 250 bzw. 350 °C, sie sind damit thermisch stabiler als die Verbundstoffe mit PVAL- oder PVAC-Matrix.

Während des Experimentierens wurde festgestellt, dass die Oberflächenqualität der getrockneten Filme von der Art der Trocknung abhing. Die Dispersionen trockneten bei dynamischem Vakuum (ca. 200 mbar, 40 °C) ca. sieben Tage schneller als unter statischem Vakuum (ca. 1 mbar, 40 °C). Allerdings bildeten sich beim Trocknen

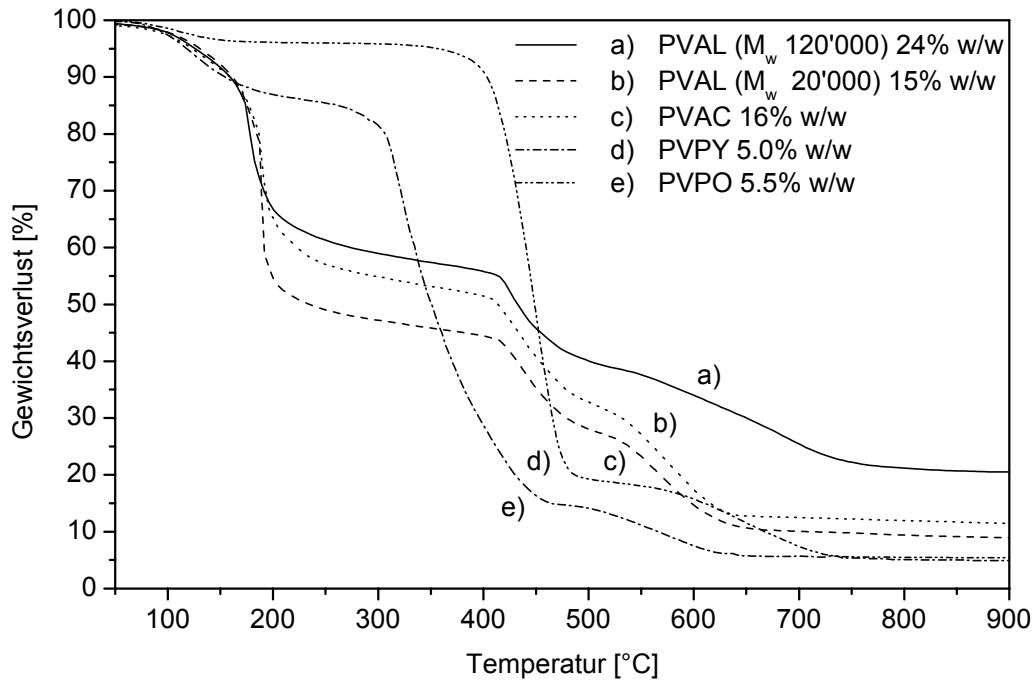


Abb. 4-1: Beispiele von thermogravimetrischen Analysen verschiedener Verbundstoffe.

Tabelle 4-1: Ein Vergleich der TiO_2 -Anteile in den Verbundwerkstoffen, die mit verschiedenen Methoden analysiert wurden, wie auch der Natriumgehalt in ausgewählten Proben.

Matrixmaterial	TGA [% w/w TiO_2]	Titananalyse [% w/w TiO_2]	Natriumanalyse [% w/w Na]	Berechnet ^a [% w/w TiO_2]
PVAL	14 - 16	15.2	0.21	17.5
PVAL	14 - 16	15.8		17.6
PVPO	1.4	1.5	0.014	1.4
PVPO	3.5	2.8		2.8

a. siehe Kapitel 4.3.2

mit dynamischem Vakuum, verursacht durch die schnellere Trocknung, Blasen auf der Oberfläche der Filme. Vorgängig dialysierte Filme waren stärker von der Blasenbildung betroffen als undialysierte, vermutlich weil durch das Giessen eingebrachte Luft durch die gelartige Konsistenz der dialysierten Dispersionen auch im Vakuum nur langsam entwich und eine sehr unregelmässige Oberflächenstruktur zurückliess. Wurde zur schnelleren Trocknung der Rutildispersionen zusätzlich Phosphorpentoxid (P_2O_5) in den

Trockenraum zum statischem Vakuum gegeben, so wurde eine relativ glatte Oberfläche der resultierenden Filme erhalten. Aber nach ca. 10 Tagen traten starke schwarz-rot-braune Verfärbungen in den ansonsten transparenten PVAL- oder PVAC-Rutil-Nanoverbundstoffen auf. Diese Verfärbungen konnten auf Bildung von C-C-Doppelbindungen zurückgeführt werden [15][16], die durch Wasserabspaltung in Gegenwart von starken Säuren entstanden sein könnten (hier aus Wasser und P_2O_5 gebildete Phosphorsäure H_3PO_4 , die im Vakuum ein Gleichgewicht zwischen flüssiger und Gas-Phase ausbildet). Auf Filme mit PVPO oder PVPY als Matrixmaterial wurde hingegen kein Einfluss von P_2O_5 auf die Farbe der resultierenden Materialien festgestellt. Als langwierig, aber mit dem in Bezug auf die Oberflächenqualität und Verfärbung besten Resultat, erwies sich die langsame Trocknung unter statischem Vakuum (10 mbar) bei 40 °C oder im mit Proben gefüllten Exsikkator über Silikagel mit 10 mbar Druck und bei Temperaturen von 20 - 25 °C.

Mittels Elektronenbeugung an Ultradünnschnitten konnte als kristalliner Anteil Rutil in den Proben nachgewiesen werden (Abb. 4-2). XRD-Messungen der PVAL-Nanoverbundwerkstoffe zeigten – auch bei sehr hohen Füllraten von bis zu 47% w/w TiO_2 – keine Rutil-Reflexe, die signifikant das amorphe Halo [24][25] überragten und auch keine weiteren Reflexe bzw. kristalline Anteile. Das wurde aber aufgrund der Tatsache erwartet, dass in der Polymermatrix maximal 20% v/v TiO_2 enthalten waren, deren Partikel einen durchschnittlichen mittleren Durchmesser von 3 nm (Kapitel 2) besaßen und deren Orientierung der Kristallgitter zufällig im Volumen verteilt war. Das heisst, auch wenn kristalline Anteile vorhanden wären, reichte ihre Menge nicht aus, damit die entsprechenden Intensitätsmaxima das amorphe Halo überragten.

4.1.2 Matrixmaterial: PVAL ($M_w \approx 120'000$ g/mol)

Die mit einem Mikrometer gemessene Dicke der PVAL- TiO_2 -Verbundstoffe betrug 80 - 120 μm . Mit diesem Polymer als Matrixmaterial konnten transparente Filme mit einem Füllungsgrad von bis zu 31% w/w TiO_2 hergestellt werden. Bei Füllungsgraden von 31 - 35% w/w erschienen die Verbundwerkstoffe leicht gelblich. Von Proben mit Rutilgehalt über 40% w/w wurden keine Filme, sondern grobkörnige, gelb-beige Pulver erhalten.

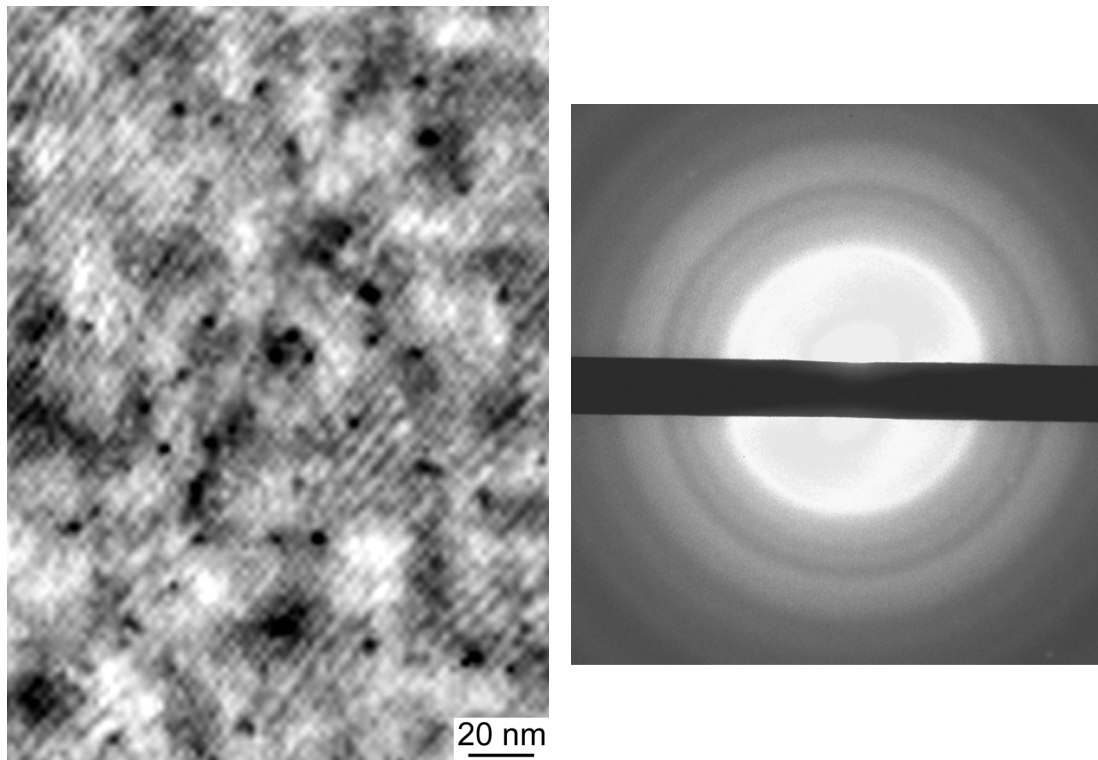


Abb. 4-2: Links ist ein Ultradünnschnitt eines Films aus PVAL mit 11% w/w (ca. 3.2% v/v) Rutil (schwarz) zu sehen, der aus einer neutralisierten und dialysierten Dispersion hergestellt worden ist. Rechts ist ein Elektronenbeugungsbild der Probe des linken Bildes abgebildet.

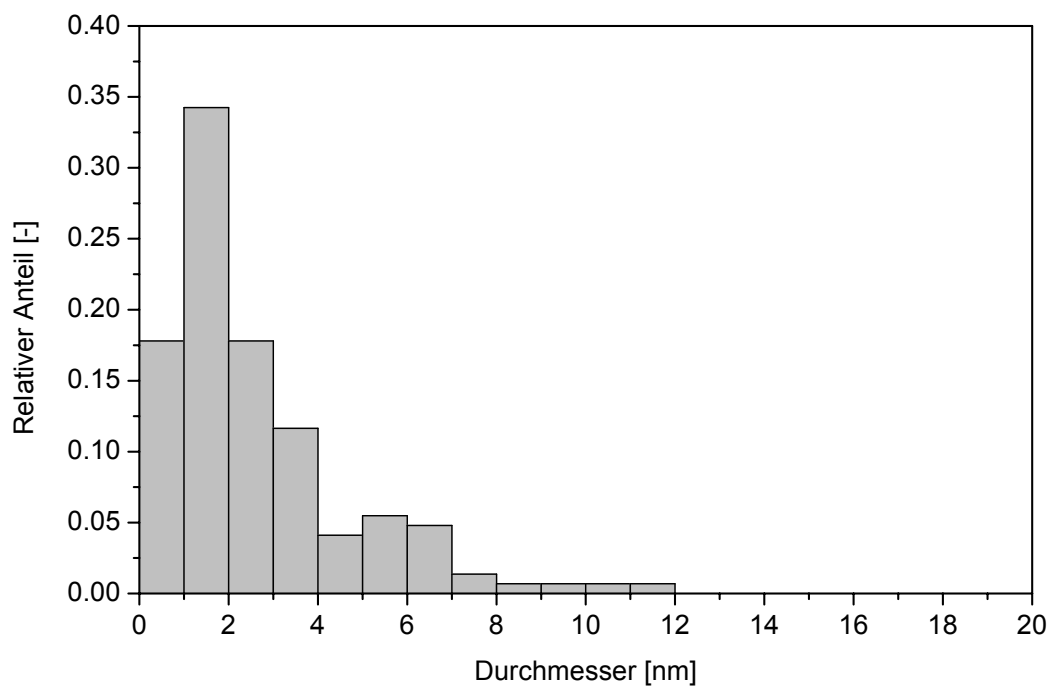


Abb. 4-3: Partikelgrössenauswertung des Bildes 4-2 links, mittlerer Durchmesser der TiO_2 -Partikel von 2.7 nm.

Bei Umgebungsbedingungen konnte von Auge nach ca. 15 Tagen eine beginnende Vergilbung der Verbundstoffe mit PVAL-Matrix festgestellt werden. Die Verfärbungen könnten auf Zersetzungsreaktionen des Polymers (Elimination von Wasser), verursacht durch Säure, oder Reaktionsnebenprodukte der Rutilsynthese, zurückgeführt werden. Bei höheren Füllgraden war sie intensiver. Entsprechend der Vermutung, dass die Verfärbung durch Säure indiziert wurde, trat die Verfärbung wesentlich später auf, wenn die Dispersionen, die zur Herstellung der Nanoverbundstoff-Filme verwendet wurden, vor dem Trocknen mit Natriumkarbonat (Na_2CO_3)-Lösung oder Ammoniak-Lösung (28% w/w) neutralisiert und anschliessend dialysiert wurden, um gelöste Salze (zum Beispiel Natriumsalze aus der Neutralisation mit Na_2CO_3) zu entfernen. In diesen Fällen konnte wochenlang keine Verfärbung festgestellt werden. Dabei wurde kein signifikanter Unterschied festgestellt zwischen mit Na_2CO_3 -Lösung oder Ammoniak-Lösung neutralisierten Dispersionen. Die Natriumsgehaltsanalyse einiger Proben ergab einen Natriumgehalt, der im Promillebereich lag (Tab. 4-1). Dieser Gehalt an Natrium wurde als vernachlässigbar eingestuft, d. h. das Natrium wurde durch die Dialyse wirkungsvoll entfernt.

Von transparenten Nanoverbundstoffen mit 11% w/w Rutilgehalt wurden ca. 60 - 100 nm dicke Ultradünnschnitte angefertigt. TEM-Bilder von solchen Schnitten zeigen, dass die TiO_2 -Partikel gut in der Matrix dispergiert waren (Abb. 4-2). Die "Wolken" sind auf Dickenunterschiede im Film und die erkennbaren Linien mit grosser Wahrscheinlichkeit auf Kerben im Messer zurückzuführen. Weitere mögliche Faktoren wie Dichteunterschiede in der Matrix, der Kohleträgerfilm oder der CCD-Detektor spielen mit grosser Wahrscheinlichkeit eine untergeordnete Rolle. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser betrug dabei ca. 3 nm und wie aus der Partikelgrössenverteilung (Abb. 4-3) ersichtlich ist, gab es keinen signifikanten Anteil von Partikeln mit einem Durchmesser, der grösser als 10 nm war. Diese Resultate stimmen auch mit den Partikelgrössen überein, die in den wässrigen Rutil-Dispersionen (vergleiche Kapitel 2 und 3) gefunden wurden. Folglich ändern sich die Partikelgrössen durch den Einbau in Polymere nicht wesentlich. Gleichzeitig zeigt die Auswertung der Elektronenbeugung kristalline Anteile (Abb. 4-2), wobei es jeweils schwierig war, eine Stelle zu finden, die ein aussagekräftiges Elektronenbeugungsbild zeigte. Das Ausmessen der Ringe und das Vergleichen mit einem Elektronenbeugungsbild von reinem Koh-

lenstoff sowie der Literaturwerte für TiO_2 -Kristallmodifikationen [17][18] führten zu der Aussage, dass die Probe Rutil enthielt. Der Ring mit relativer 100%-Intensität [(110)-Netzebene] ist allerdings von demjenigen von Kohlenstoff überlagert. Intensitäten, die von Anatas stammen könnten, wurden hingegen nicht detektiert.

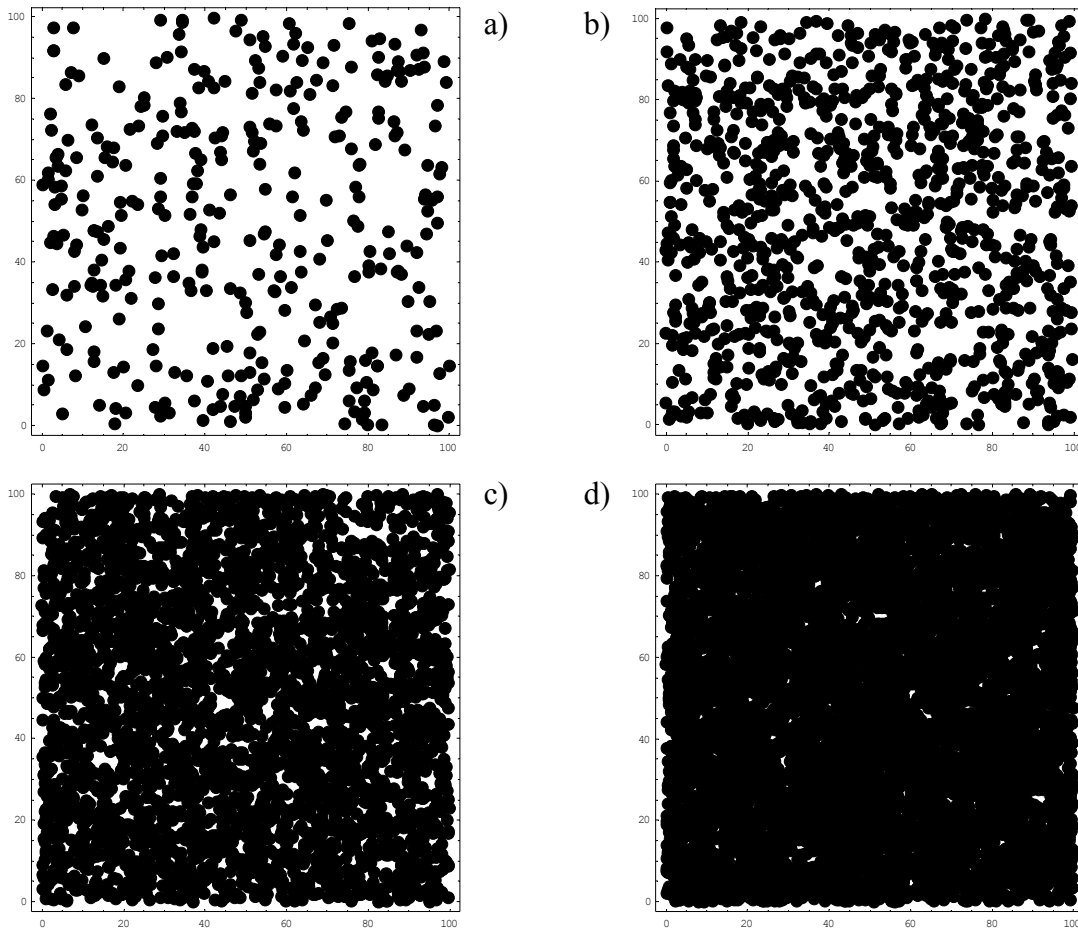


Abb. 4-4: Die vier Bilder zeigen die Aufsicht einer Simulation, bei der sphärische Partikel mit einem Durchmesser von 3 nm zufällig in einer Matrix verteilt wurden. Der Füllgehalt entspricht bei a) 1% v/v, bei b) 3% v/v und bei c) 10% v/v bei einer Matrixdicke von 50 nm. Bild d entspricht einem Volumengehalt von 10% bei einer Schichtdicke von 100 nm.

Nach Betrachtung der Dünnschnitte (zum Beispiel Abb. 4-2 links) stellt sich die Frage, wie hoch der Füllungsgrad sein muss, damit in der Projektions-Fläche einer TEM-Aufnahme nur noch Rutil gesehen wird. Diese Frage kann mittels einer Mathematica-Prozedur [19][20] beantwortet werden. Damit lässt sich die zufällige Verteilung von sphärischen Partikeln mit uniformem Durchmesser in einem Volumen

modellieren. In Abbildung 4-4 sind einige Beispiele gegeben, wobei, um die Rechenzeit zu verkürzen, Partikel in einer Matrix von $100 \cdot 100 \cdot 100$ nm Seitenlänge (Abb. 4-4 a - c) bzw. $100 \cdot 100 \cdot 10$ nm (Abb. 4-4 d) vorgegeben wurden. Der Partikeldurchmesser betrug 3 nm. Dabei zeigte sich, dass bei einer Aufsicht schon bei 100 nm Dicke mit einem Gehalt von 10% v/v eine fast 100% Flächenbedeckung mit dem Füllmaterial vorhanden ist. Daraus lässt sich nun schliessen (und bei genügender Rechenkapazität auch beweisen), dass bei den typischerweise erhaltenen Filmdicken von 100 μm und einem TiO_2 -Gehalt von 3% v/v die einfallend Strahlung an jeder Stelle der Probe auf TiO_2 trifft. Dies gilt nicht nur für Elektronenstrahlen, sondern auch für sichtbares Licht, daher kann diese Modellierung als eine Visualisierung des Lambert-Beerschen Gesetzes (Gl. 4-1) verstanden werden, bei dem die Absorption (A) eines Füllstoffes, in Abhängigkeit von der Wellenlänge (λ), proportional zur Schichtdicke (d), zur Konzentration (c) und zum Extinktionskoeffizienten (ϵ) ist [10][26].

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (4-1)$$

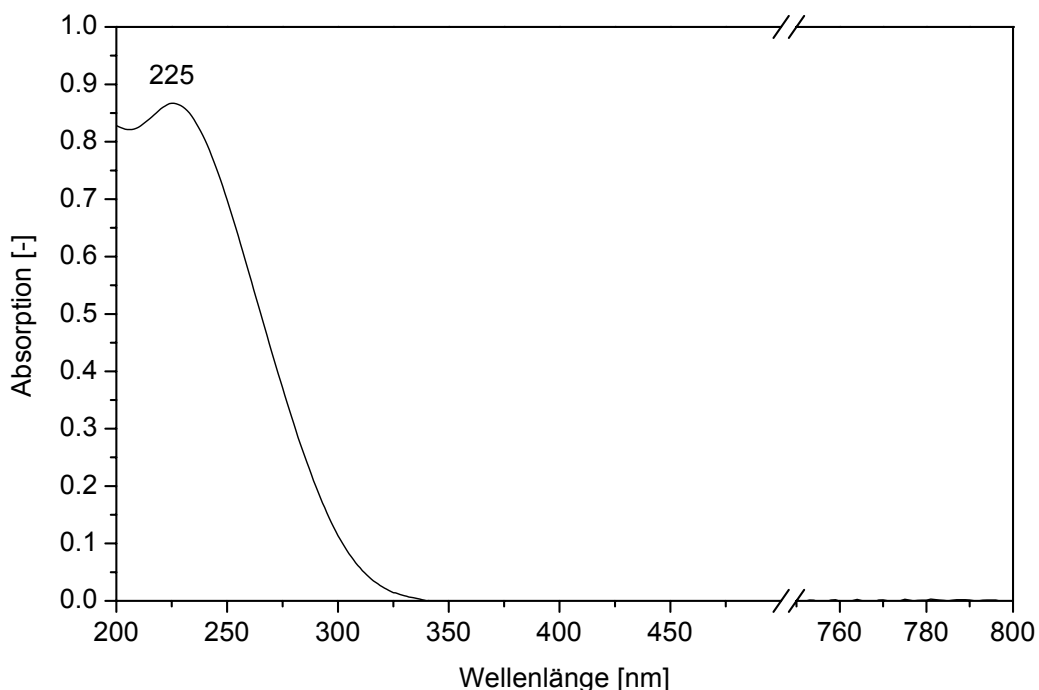


Abb. 4-5: *UV/vis-Spektrum eines auf 100 μm genormten PVAL-Filmes mit 0.062% w/w Rutil. Die kleine Absorption des PVAL wurde subtrahiert. Das Absorptionsmaximum der Rutilpartikel liegt bei 225 nm.*

Im Hinblick auf eine Anwendung als UV-Filter sind UV/vis-Spektren von besonderem Interesse. Solche Spektren von PVAL-Rutil Filmen wurden innerhalb einer Woche nach dem Trocknen der Proben aufgenommen. Mit sehr kleinen Mengen Rutil in der PVAL-Matrix konnte ein Absorptionsmaximum des Rutils bei 225 nm bestimmt werden (Abb. 4-5). Nach Abzug der Absorption des PVAL betrug der mittels Lambert-Beerschen Gesetzes (Gl. 4-1) berechnete Extinktionskoeffizient bei dieser Wellenlänge $140'000 \text{ cm}^{-1}$ und die Breite auf halber Höhe 45 nm. Der Gehalt an Rutil wurde mittels Titangehaltsanalyse (0.037% w/w Titangehalt in dieser Probe) zu einem TiO_2 -Gehalt von 0.062% w/w berechnet.

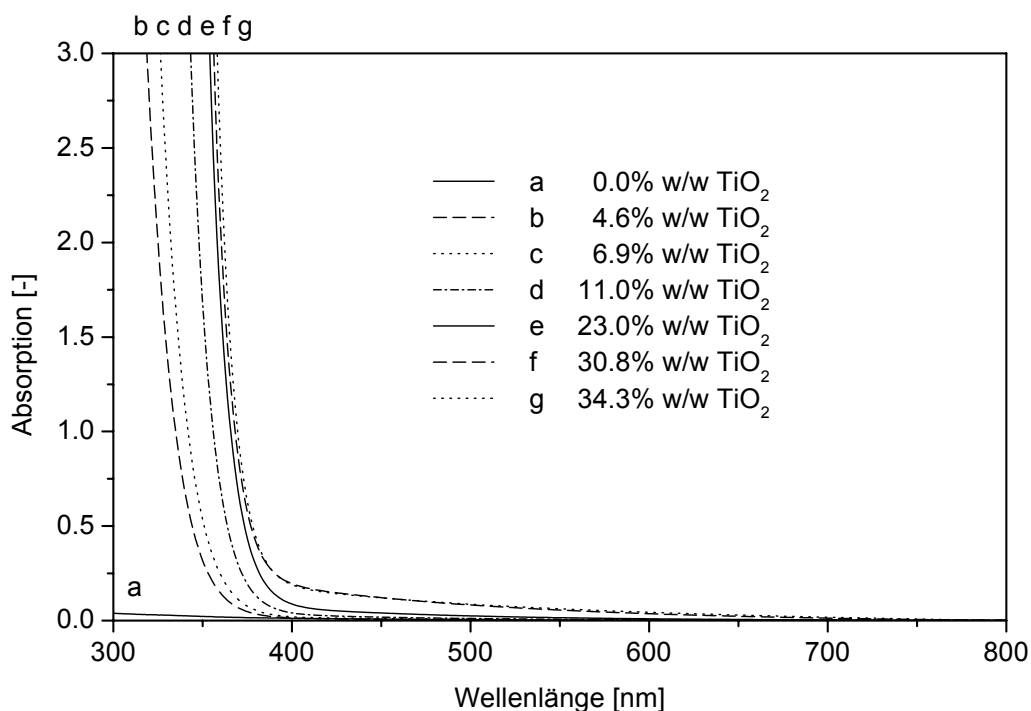


Abb. 4-6: Auf $100 \mu\text{m}$ Dicke normalisierte UV/vis-Spektren von Filmen mit Rutil in einer PVAL-Matrix ($M_w \approx 120'000 \text{ g/mol}$). Der 23.0% w/w Rutilgehalt der Kurve e entspricht einem Volumenanteil von ca. 7.8%.

Bei höheren TiO_2 -Konzentrationen bewirkt die breite Flanke des Absorptionsmaximums, dass auch bei Wellenlängen bis über 350 nm UV-Strahlung effizient absorbiert wird (Abb. 4-6), und zwar gemäss dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gl. 4-1), wobei allerdings auch zu berücksichtigen ist, dass gerade bei höheren Füllstoffgehalten Agglomeratbildung und damit verbunden eine Streuung von Licht zu einer zusätzlichen Absorption führen kann. Diese Spektren in Abbildung 4-6 zeigen eine klare Abhängig-

keit von der Konzentration des Füllstoffes, das heisst, eine Verschiebung der Absorptionsflanke zu höheren Wellenlängen bei höheren Konzentrationen. Im sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung wiesen die Nanoverbundwerkstoffe bis zu einem Füllgrad von 24% w/w eine sehr hohe Transparenz auf (Abb. 4-6). Bei höheren Füllgraden begann eine zuerst nur mit dem UV/vis-Spektrometer detektierbare Vergilbung, die bei Gehalten oberhalb ca. 35% w/w auch von Auge sichtbar wurde. Proben mit höherem Rutilgehalt zerfielen nach dem Trocknen zu gelblich-beigem Pulver. Bei Verwendung von PVPO und PVPY als Matrixmaterial (Kapitel 4.1.4) trat bei höheren TiO₂-Konzentrationen keine Vergilbung auf, sondern es folgte auf die Transparenz (< 5.5% w/w TiO₂) eine Weissfärbung (> 5.5% w/w TiO₂). Es scheint also, dass die Primärpartikel in diesen Fällen agglomerierten, wobei diese Agglomerate eine Grösse erreichten, die im Bereich vom sichtbaren Licht lag, welches deswegen an den Agglomeraten merklich gestreut wurde. Insgesamt lässt sich folglich sagen, dass sich die UV-Absorption nicht mehr wesentlich zu höheren Wellenlängen verschob, wenn der Füllgehalt 24% w/w überstieg (Tab. 4-2). Auch durch die Herstellungsmethoden (Neutralisieren, Dialysieren) der Dispersionen, die zur Herstellung der Filme dienten, wurde kein signifikanter Einfluss auf die UV-Absorptionseigenschaften festgestellt, mindestens wenn die UV/vis-Spektren der getrockneten Filme innerhalb von zehn Tagen gemessen wurden.

4.1.3 Matrixmaterialien: PVAL ($M_w \approx 20'000$ g/mol) und PVAC

Die mit diesen Matrixpolymeren und verschiedenen Herstellungsmethoden (ohne bzw. mit Neutralisieren und Dialysieren der wässrigen Rutildispersionen) erhaltenen Filme zeigten im Vergleich mit PVAL-Nanoverbundwerkstoffen von höherem Molekulargewicht ($M_w \approx 120'000$ g/mol) kein signifikant anderes Verhalten der UV-Absorption (Abb. 4-7), ausser bei undialysierten Nanoverbundwerkstoffen mit PVAC-Matrix, die gegenüber denjenigen mit PVAL-Matrix eine um einige Tage verzögerte Vergilbung aufwiesen.

4.1.4 Matrixmaterialien: PVPO und PVPY

Nanoverbundwerkstoffe mit diesen Matrixpolymeren zeigten ein deutlich anderes Verhalten der UV/vis-Absorption (Abb. 4-7) als die vorgängig besprochenen

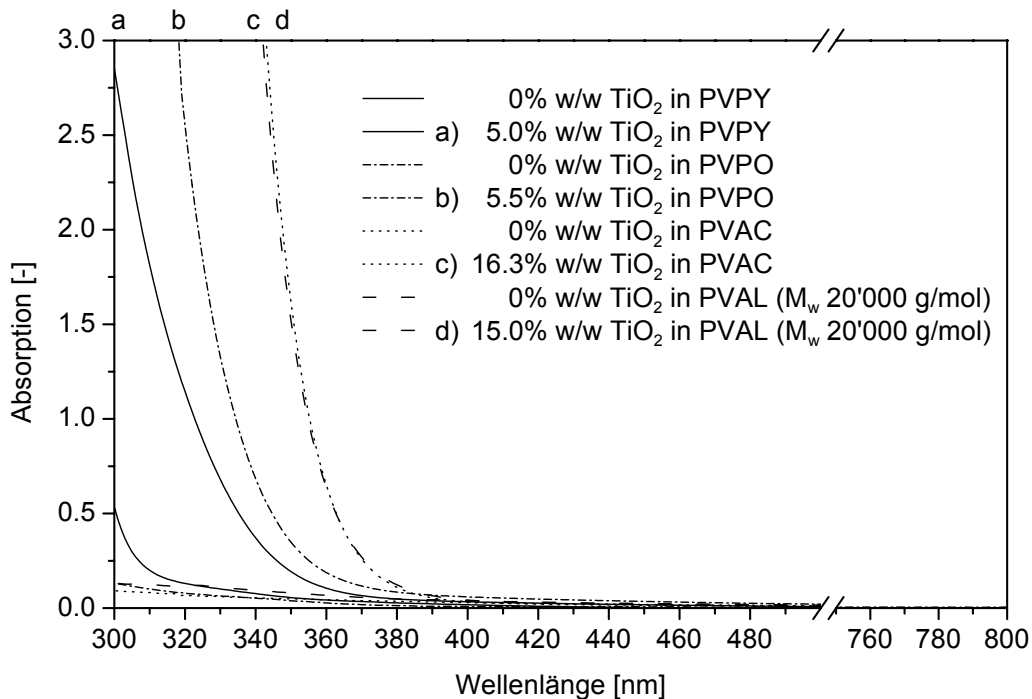


Abb. 4-7: UV/vis-Absorptionsspektren von auf 100 nm normierten rutilhaltigen Filmen, für die verschiedene Polymere als Matrixmaterialien verwendet wurden.

Materialien. Transparente Filme wurden nur erhalten, wenn nicht mehr als ca. 5% w/w Rutil eingebracht wurde. Das entspricht einem Maximum von ungefähr einem Volumenprozent. Bei höheren Mengen wurden zuerst weisse "Wolken" sichtbar und bei ca. 9% w/w Rutil waren die Filme komplett weiss. Die Verbundstoffe mit PVPO-Matrix wurden ebenfalls aus dialysierten, wässrigen Rutildispersionen hergestellt. Damit wurden bis zu 5.5% w/w TiO₂-Gehalt noch transparente Filme erhalten. Ohne Dialyse wurden transparente Filme bis zu einem maximalen Füllgehalt von 4.5% w/w erreicht. Der Unterschied im Titangehalt von dialysierten und undialysierten Proben ist allerdings im Bereich der Messgenauigkeit, also nicht signifikant. Bei den transparenten Filmen mit PVPO-Matrix stellte sich nach einigen Monaten im Exsikkator eine leichte Trübung ein. Die Filmdicken wurden mit einem Mikrometer in einem Bereich von 40 - 80 µm gemessen. Diese Verbundstoffe verhielten sich bei Umgebungsbedingungen spröder als diejenigen mit PVAL-Matrix.

Im Gegensatz zu den PVPO-Nanoverbundwerkstoffen stehen Filme mit PVPY-Matrix, bei denen durch Dialyse der Polymer-Rutil-Dispersion ein gelbliches Pul-

Tabelle 4-2: Tabellarische Zusammenfassung der optischen Eigenschaften der abgebildeten Nanoverbundwerkstoffe (Abb. 4-6 und 4-7), normiert auf eine Dicke von 100 μm . Der Anteil an Rutil ist mit f_{Rutil} bezeichnet, der Anteil an Rutildispersion, der zur Polymerlösung gegeben wurde, mit $f_{\text{Rutildispersion}}$, die Absorption bei 400 nm mit A_{400} , die Wellenlänge bei einer Absorption von 1 mit λ_1 und von 2 mit λ_2 .

	f_{Rutil} [% w/w]	$f_{\text{Rutildispersion}}$ [ml / 40 ml]	A_{400} [-]	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]
PVAL M_w 120000	0	0.0	0.012	-	-
PVAL M_w 120000	4.6	1.0	0.014	335	325
PVAL M_w 120000	6.9	2.0	0.021	342	332
PVAL M_w 120000	11	5.0	0.041	356	348
PVAL M_w 120000	23.9	10.0	0.088	366	358
PVAL M_w 120000	30.8	15.0	0.195	368	360
PVAL M_w 120000	34.3	20.0	0.190	369	362
PVAL M_w 20000	0	0.0	0.039	-	-
PVAL M_w 20000	4.7	1.0	0.021	332	323
PVAL M_w 20000	15	5.0	0.042	355	347
PVAC	0	0.0	0.029	-	-
PVAC	6.3	1.0	0.063	337	328
PVAC	16.3	5.0	0.033	355	348
PVPY	0	0	0.062	-	-
PVPY	3.4	0.5	0.071	319	304
PVPY	5	1.0	0.039	323	308
PVPO	0	0.0	0.008	-	-
PVPO	2.2	1.0	0.048	325	314
PVPO	5.5	2.0	0.061	334	324

ver ausfiel. Die Ursache dafür ist vermutlich darin zu finden, dass durch die mit der Dialyse verbundene Erhöhung des pH-Wertes, welche die Pyridinringe deprotoniert und damit die Löslichkeit von PVPY erniedrigt, das PVPY ausgefällt wird. Diese Verbundstoffe wurden also nur durch Mischen der wässrigen Rutildispersion und Polymerlösung mit anschließendem Trocknen hergestellt. Die Qualität der erhaltenen Filme war in Bezug auf die Handhabbarkeit (Sprödigkeit) die schlechteste der hier beschriebenen Matrixmaterialien. Die UV-Absorptionskante war im Vergleich zu obgenannten Matrixmaterialien – bei vergleichbaren TiO_2 -Gehalten – zu deutlich tieferen Wellenlängen verschoben (Abb. 4-7).

4.2 Schlussfolgerungen

Durch Mischen von in-situ hergestellten, sauren und wässrigen TiO_2 -Dispersionen (siehe Kapitel 2 und 3) mit Lösungen von wasserlöslichen Polymeren wie Polyvinylalkohol (PVAL), 88% hydrolysiertem Polyvinylacetat (PVAC), Polyvinylpyrrolidon (PVPO) und Poly-4-vinylpyridin (PVPY) gefolgt von anschließendem Abdampfen von Wasser (10 mbar, 40 °C) wurden transparente Nanoverbundstoff-Filme erhalten. Die Proben mit PVAL-Matrix verfärbten sich nach ca. 15 Tagen gelblich, verursacht durch die Degradation des Polymers, die durch Neben- und Abfallprodukte der Rutilsynthese eingeleitet wurde. Das Dialysieren und Neutralisieren der wässrigen Rutil-Dispersionen mit PVAL verlängerte die Zeitspanne, in der die resultierenden Filme transparent blieben durch die Entfernung von Reaktionsnebenprodukten, auf einige Wochen. Das beschleunigte Trocknen der wässrigen Dispersionen über P_2O_5 (10 mbar, 40 °C) hingegen führte zu keinen verbesserten Eigenschaften (Füllungsgrad, Oberflächenbeschaffenheit). Im Gegenteil, die Filme verfärbten sich einige Tage nach dem Trocknen stark [15][16], durch Phosphorsäure die sich aus H_2O und P_2O_5 bildete. Am besten geeignet für sehr gute Transparenz bei hohen Gehalten an TiO_2 erwiesen sich die Matrixpolymere PVAL und PVAC. Für das Auge transparente Filme mit einer Dicke von 100 μm und PVAL als Matrix konnten Filme mit bis zu 35% w/w (10.5% v/v) TiO_2 hergestellt werden, wobei im UV/vis-Spektrum etwas Streuung im sichtbaren Wellenlängenbereich erkennbar wurde. Mit relativ hohen Gehalten an TiO_2 (> 24% w/w) wurde die UV-Strahlung im Bereich bis von 200 nm bis 360 nm, der zum sichtbaren Licht hin begrenzenden Absorptionsflanke des TiO_2 bei gleichzeitiger Transparenz, so gut wie voll-

ständig absorbiert. Diese Absorption ist auf die TiO_2 -Partikel zurückzuführen, welche ein Absorptionsmaximum bei 225 nm mit einer Breite auf halber Höhe von 45 nm zeigten. Bei dieser Wellenlänge wurde ein Extinktionskoeffizient von $140'000 \text{ cm}^{-1}$ berechnet.

Mittels von Ultradünnschnitten aufgenommenen Elektronenbeugungsbildern konnte in den Nanoverbundwerkstoffen als einzige kristalline Verbindung Rutil detektiert werden, wobei nicht ausgeschlossen bleibt, dass noch amorphe, anorganische Anteile in den Filmen vorhanden waren. Der durchschnittliche Durchmesser der Partikel betrug ca. 3 nm. Damit wurde auch gezeigt, dass die Verteilung der Partikel in der Matrix durch die Herstellungsmethoden (Dialysieren, Giessen) nicht beeinflusst wurde. Prinzipiell können transparente PVAL-Rutil-Nanoverbundwerkstoffe hergestellt werden, wobei für eine kommerzielle Anwendung noch zeitaufwendige Anpassungen, speziell bei der Dialysezeit, vorgenommen werden müssten.

PVPO und PVPY scheinen als Matrixmaterialien für die Herstellung von UV-absorbierenden Filmen weniger geeignet, da nur transparente Filme mit bedeutend geringeren TiO_2 -Gehalten (bis 5% w/w) hergestellt werden konnten. Dadurch war auch die UV-Absorption zu tieferen Wellenlängen verschoben.

4.3 Experimenteller Teil

Tabelle 4-3: In der Arbeit verwendete Reagenzien.

Chemikalien	Bezugsquelle	M [g/mol]
Titantetrachlorid (TiCl ₄)	Fluka, Buchs CH	189.69
Salzsäure 37% (HCl)	Fluka, Buchs CH	36.46
Wasser, deionisiert (H ₂ O)	Labor	18.02
Phosphorpentoxid (P ₂ O ₅)	Fluka, Buchs CH	141.95
Natriumkarbonat (Na ₂ CO ₃)	Fluka, Buchs CH	105.99
Ammoniaklösung 28% (NH ₃ aq.)	Fluka, Buchs CH	17.03+aq.

Tabelle 4-4: Als Matrixmaterialien benutzte Polymere.

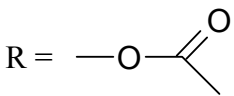
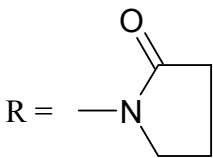
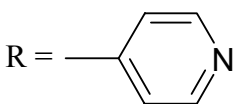
Abkürzung	Polymer $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right]_n$	Bezugsquelle	M _w [g/mol]
PVAL	Polyvinylalkohol 98 - 99% hydrolysiert R = —OH	Aldrich, Buchs CH	85 - 146•10 ³
PVAL	Polyvinylalkohol 98% hydrolysiert R = —OH	Aldrich, Buchs CH	13 - 23•10 ³
PVAC	Polyvinylacetat 88 mol% hydrolysiert R = 	Polysciences, Eppelheim D	125•10 ³

Tabelle 4-4: Als Matrixmaterialien benutzte Polymere.

Abkürzung	Polymer $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right]_n$	Bezugsquelle	M_w [g/mol]
PVPO	Polyvinylpyrrolidon 	Fluka, Buchs CH	$360 \cdot 10^3$
PVPY	Poly(4-vinylpyridin) 	Aldrich, Buchs CH	$160 \cdot 10^3$

4.3.1 Synthesen und Probenherstellung

Synthese: Die Herstellung der Rutildispersion wurde gemäss der Synthese von Kapitel 2.5.1 vorgenommen. Nachdem diese 60 Minuten (55 - 65 Minuten, je nachdem, wieviele Proben hergestellt wurden) auf 60 °C gehalten wurde, wurden verschiedenen Mengen der transparenten Rutildispersion zu den jeweiligen Polymerlösungen gegeben.

Filmherstellung mit PVAL M_w 120'000: Um den PVAL zu lösen, wurde eine Polymer/Wasser Mischung (2% w/w PVAL) mindestens 2 Stunden bei 90 °C unter Rückfluss gerührt. Mengen von 0.05 ml bis 40 ml der oben beschriebenen Rutildispersion (Kapitel 2.5.1) wurden mittels Einwegspritzen oder Messbecher zu jeweils 40 ml PVAL - Lösung gegeben. Nach 5 Minuten rühren wurde die Dispersion in eine Petrischale aus Polystyrol gegossen und im Vakuumtrockenschrank bei ca. 0.1 bar und 40 °C während mindestens einer Woche eingengt und getrocknet. Um den Trockenvorgang zu beschleunigen, wurde für eine Serie noch zusätzlich Phosphorpentoxid in den Vakuumtrockenschrank gegeben. Eine Serie der PVAL - TiO₂ Dispersionen wurde mit Na₂CO₃ (20% w/v Lösung) neutralisiert, eine andere mit Ammoniak-Lösung (28% w/w; es wurde jeweils das gleiche Volumen Base wie Rutildispersion vereinigt). Diese wurden

Tabelle 4-5: Zusammenstellung der Herstellungsbedingungen von Nanoverbundwerkstoffen bestehend aus wasserlöslichen Polymeren und Rutilnanopartikeln, wie sie in den Kapiteln 4, 5 und 7 beschrieben wurden. Von den Versuchen A - N wurden je zwei Ansätze durchgeführt.

Versuche	Polymerlösung [2% w/w, 40 ml]	Dispersion [ml]	Neutralisation	Dialyse	Trocknung [10 Tage]
A	PVAL M_w 120'000	0 - 40	Na ₂ CO ₃	x	10 mbar, 40 °C
B	PVAL M_w 120'000	0 - 20	NH ₃ aq.	x	10 mbar, 40 °C
C	PVAL M_w 120'000	0 - 20, 80	-	x	10 mbar, 40 °C
D	PVAL M_w 120'000	0 - 40, 80	-	-	10 mbar, 40 °C
E	PVAL M_w 120'000	0 - 40	Na ₂ CO ₃	x	10 mbar, 40 °C, P ₂ O ₅
F	PVAL M_w 120'000	0 - 20	-	-	100 mbar, 20°C, Exsikkator
G	PVAL M_w 120'000	0 - 20	Na ₂ CO ₃	x	200 mbar dyn., 40°C,
H	PVAL M_w 120'000	0 - 20	-	-	200 mbar dyn., 40°C,
I	PVAL M_w 20'000	0 - 20	-	-	10 mbar, 40 °C, P ₂ O ₅
J	PVAC	0 - 20	-	-	10 mbar, 40 °C, P ₂ O ₅
K	PVPY	0 - 10	-	x	10 mbar, 40 °C, P ₂ O ₅
L	PVPY	0 - 10	-	-	10 mbar, 40 °C
M	PVPO	0 - 10	Na ₂ CO ₃	x	10 mbar, 40 °C, P ₂ O ₅
N	PVPO	0 - 10	-	-	10 mbar, 40 °C

jeweils während 5 -10 Minuten gerührt und dann in Dialyseschläuche gefüllt. Eine weitere Serie wurde unneutralisiert in die Schläuche gefüllt. Diese Schläuche wurden jeweils während mindestens 3 Wochen in 2 l Bechergläsern mit Wasser belassen. Während der ersten Woche wurde das Wasser zweimal, dann einmal täglich gewechselt. Die Proben wurden in Petrischalen gegossen und wie oben beschrieben getrocknet, wenn die Leitfähigkeit des Wassers während 2 Tagen unterhalb von 1.8 mS/cm war.

Filmherstellung mit PVAL M_w 20'000 und PVAC: Für diese Filme wurden 0.5 - 20 ml Rutildispersion zu den 40 ml 2% w/w Polymerlösungen (Herstellung siehe oben bei Abschnitt Synthesen) gegeben und wie oben beschrieben weiterbehandelt, aber ohne Neutralisation und Dialyse. Diese Proben wurden allerdings stets mit Phosphorpentoxid in Vakuumschrank getrocknet (40°C, 100 mbar).

Filmherstellung mit PVPY: 0.8 g des Polymers wurde gelöst in einer Mischung aus 40 ml H₂O und 2 ml HCl 37% w/w. Zu jeweils 40 ml dieser Dispersion wurden 0.5 - 10 ml der transparenten Rutildispersion gegeben. Es wurden Serien mit und ohne Dialyse hergestellt. Getrocknet wurde, wie oben beschrieben, mit und ohne P₂O₅.

Filmherstellung mit PVPO: Auf jeweils 40 ml 2.5% w/v PVPO/H₂O Lösung wurden ebenfalls 0.5 -10 ml Rutildispersion dazugegeben. Die Dispersionen wurden wie bei PVPY beschrieben weiterbehandelt.

4.3.2 Analysemethoden und Probenvorbereitung

Dialyse: Dialysiert wurde in Schläuchen von Medicell (neoLab, Heidelberg, D) mit einem Durchmesser von ca. 32 mm und einer Porosität von 12'000 - 14'000 Dalton. Die vorgängig in Wasser eingeweichten Schläuche wurden mit Hilfe eines Trichters gefüllt und jeweils in 2 l Bechergläser gegeben. Sie wurden mit Hilfe einer 11 cm Kristallisationsschale festgeklemmt und die Bechergläser mit ca. 1.8 l Wasser (Leitfähigkeit: 1.5 - 1.6 mS/cm) gefüllt. Das Wasser wurde mindestens einmal täglich gewechselt. Dies während 3 - 4 Wochen, bis die Leitfähigkeit der Dialysierflüssigkeit unter 1.8 mS/cm sank.

Leitfähigkeit: Die Leitfähigkeit der Dialysierflüssigkeit wurde mit einem WTW Multilab 540 (WTW, Weilheim D) und einer TetraCon® 325/Pt Sonde gemessen (Gerber Instruments, Effretikon, CH).

Berechnung des anorganischen Anteils: Aus 28 ml TiCl_4 in 728 ml saurer Lösung wird für TiCl_4 eine Konzentration von 0.351 mol/l berechnet. Wird diese Konzentration mit der Konzentration an TiO_2 gleichgesetzt, so erhält man eine Menge von 28.045 g TiO_2 in einem Liter saurer Lösung und eine Menge von 0.14 g TiO_2 für 5 ml Lösung. In 40 ml 2% PVAL-Lösung sind 0.8 g PVAL enthalten. Das führt zu den in der Tab. 4-1 aufgeführten Konzentrationen an TiO_2 in PVAL von 17.5% w/w. Bei den PVPO-Nanoverbundstoffen wurde analog verfahren, wobei auf 1 g Polymer 0.014 g TiO_2 beziehungsweise 0.028 g TiO_2 gegeben wurde.

Thermogravimetrische Analyse (TGA): Die Bestimmung des Gewichtsanteils von anorganischem Material wurde mit einem Gerät der Firma Netzsch (Selb, D), einem TG 209, das mit einem TASC 414/3 Controller ausgerüstet war, durchgeführt. Es wurde mit 20 K/min unter Luftatmosphäre aufgeheizt.

Elementaranalyse: Die mikroelementare Analyse, um den Gehalt an Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Wasserstoff (H), Schwefel (S), Chlor (Cl) in den synthetisierten Nanoverbundwerkstoffe zu ermitteln, wurde vom Servicedienst des analytischen Labors für organische Chemie an der ETHZ durchgeführt.

Titananalyse: Der Titangehalt wurde bestimmt nach Auflösen der Nanoverbundwerkstoff-Proben in einer Mischung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid mittels induktiv gekoppelter, plasma-optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES). Diese Messungen wurden durchgeführt von Max Steidle (Peter Link AG, Ebnat-Kappel, CH).

UV/vis-Spektroskopie: Absorptions-Spektren wurden mittels eines Lambda 900 Spektrometers (Perkin Elmer) erhalten. Sie wurden im Bereich von 200 -

800 nm mit einer Abtastgeschwindigkeit von 375 nm/min und einer Spaltweite von 1 nm aufgezeichnet. Die Filme wurden zwischen zwei Quarzglasplatten Suprasil 1 (Wisag, Zürich, CH) geklemmt und gemessen, wobei die Grundlinie ebenfalls mit Luft im Referenzstrahl aufgenommen wurde. Bei den oben dargestellten Proben wurde die Absorption des reinen Polymers jeweils von den Nanoverbundwerkstoffen abgezogen.

Cryomicrotom: Um Ultra-Dünnschnitte der Polymer-Titandioxid Nanoverbundwerkstoffe zu schneiden, wurde ein Reichert (Leica Wien, A) Ultracut FCS mit einer Cryo-Kammer und einem Diatome (Biel, CH) Cryo 35° Messer verwendet. Die Schnitte wurden bei einer Geschwindigkeit von 0.5 mm/min bei Temperaturen von 20 °C und einer eingestellten Schnittdicke von 50 nm geschnitten. Mittels einer Wimper wurden die Schnitte vom Messer auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfer 400 mesh TEM-Netzchen (EMS, Fort Washington PA, USA) übertragen.

Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM): Für die visuelle Darstellung der TiO₂-Partikel und der Bestimmung ihres Kristallgitters durch Elektronenstrahlbeugung wurde ein Zeiss EM 912 Omega mit "ProScan slow scan CCD camera" benutzt (LEO Elektronenmikroskopie GmbH, Oberkochen, D). Das Mikroskop besitzt eine Beschleunigungsspannung von 100 kV. Die Beugungsbilder von Rutil [17] wurden mit der (111) Netzebene von Gold [21] geeicht. Danach wurden die relativen Positionen der Beugungslinien zu der intensivsten Linie zur Identifikation von Rutil verwendet [22][23].

Röntgenbeugung (XRD): XRD Messungen wurden mit einem Diffraktometer D5000 (Siemens, D) meist über einen Bereich von 20° bis 80° in Schritten von 0.020° mit einer Messzeit von 4 s bei Zimmertemperatur (~ 23 °C) vorgenommen. Einige hochgefüllte Proben wurden über einen Bereich von 20° bis 30° in Schritten von 0.020° mit einer Messzeit von 20 Sekunden gemessen [24][25].

4.4 Literaturnachweis

- [1] H. J. Heller, H. R. Blattmann, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 145.
- [2] J. E. A. Otterstedt, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5716.
- [3] H. E. A. Kramer, *Farbe Lack* **1986**, *92*, 919.
- [4] H. J. Heller, H. R. Blattmann, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *36*, 141.
- [5] J. Rieker, E. Lemmert-Schmitt, G. Goeller, M. Roessler, G. J. Stueber, H. Schettler, H. E. A. Kramer, J. J. Stezowski, H. Hoier, S. Henkel, A. Schmid, H. Port, M. Wiechmann, J. Rody, G. Rytz, M. Slongo, J. L. Birbaum, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10225.
- [6] J. G. Balfour, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* **1990**, *73*, 478.
- [7] P. A. Christensen, A. Dilks, T. A. Edgerton, J. Temperley, *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 5353.
- [8] J. C. Seferis, "Refractive Indices of Polymers", in: *Polymer Handbook*, 3rd ed., J. Brandrup, E. H. Immergut, Eds., John Wiley & Sons, New York 1989, p. VI/451.
- [9] "Handbook of Chemistry and Physics", 76th ed., D. R. Lide, Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida 1995.
- [10] J. Moser, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6547.
- [11] B. Lantelme, M. Dumon, C. Mai, J. P. Pascault, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *194*, 63.
- [12] P. Jones, J. A. Hockey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1971**, *67*, 2669.
- [13] P. Molyneux, "Water-Soluble Synthetic Polymers 2", CRC Press, Boca Raton, Florida 1984.
- [14] K. E. Strawhecker, E. Manias, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2943.
- [15] J. J. Cael, G. Trapani, *Macromol. Symp.* **2000**, *154*, 45.
- [16] K. Maruyama, K. Takeuchi, Y. Tanizaki, *Polymer* **1989**, *30*, 476.
- [17] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Version 1.13c, PDF card 21–1276, Pennsylvania 1996.
- [18] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Version 1.13c, PDF card 21–1272, Pennsylvania 1996.
- [19] T. A. Tervoort, ETH Zürich, CH, personall communication.
- [20] Wolfram Research Inc., Champaign IL, USA.

- [21] JCPDS - International Centre for Diffraction Data, Version 1.13c, PDF card 4-784, Pennsylvania, 1996.
- [22] A. W. Agar, R. H. Alderson, D. Chescoe, "*Principles and Practice of Electron Microscope Operation*", 6th ed., North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1987.
- [23] D. L. Misel, "*Image Analysis Enhancement and Interpretation*", North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1978.
- [24] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, "*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*", Plenum Publishing, New York 1984.
- [25] E. P. Bertin, "*Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis*", Plenum Publishing, New York 1978.
- [26] G. Wedler, "*Lehrbuch der Physikalischen Chemie*", 3rd ed., VCH, Weinheim 1987.

5 Blaufärbung von Polyvinylalkohol-Rutil-Verbindstoffen durch Licht

Reversible bläuliche Verfärbungen unter Einwirkung von Licht sind bei kolloidalen TiO_2 -Dispersionen (die Kristallstruktur des TiO_2 ist nicht näher bestimmt) seit langem bekannt. Schon 1921 wurde beschrieben, dass sich abgesetztes TiO_2 in Glycerin durch – von der Tessiner Sommersonne ausgehende – direkte oder indirekte Bestrahlung blaugrau verfärbte [1]. Durch längeres Stehenlassen im Dunkeln verblasste die Färbung. Die Verfärbungen wurden auch bei TiO_2 in wässrigen Dispersionen von Mannit oder Traubenzucker sowie etwas schwächer in einigen Kohlenwasserstoffen beobachtet. Die Bläulichfärbung wurde auf eine partielle Reduktion des TiO_2 zurückgeführt [1]. Später wurden Blaufärbungen von TiO_2 auch durch Belichtung bzw. Reduktion mittels UV/vis-Strahlung [2]-[5] erzeugt. Weitere Belichtungsexperimente an polykristallinem (80% Anatas) oder kolloidalem (keine weitere Spezifikation der Kristallstruktur) TiO_2 zeigten, dass in wässrigen oder essigsauren Dispersionen kolloidales TiO_2 reduziert werden konnte und somit eine Blaufärbung zeigte [4]. Nicht reduziert wurde hingegen amorphes TiO_2 , das auch keine Verfärbung zeigte [4]. Auch bei weiteren Experimenten zeigten Anatas und Rutil (verschiedene kommerzielle Produkte) bei UV-Belichtung unter verschiedenen Umgebungen (Wasser, verschiedene Alkohole) eine Blaufärbung [3]. Bei TiO_2 -Kristallen, welche im Vakuum stark erhitzt wurden (die TiO_2 -Kristalle besitzen demnach Rutilkristallstruktur), fand ein leichter Verlust von Sauerstoff statt – ein reversibler Wechsel zu $\text{TiO}_{1,97}$ –, welcher von einer stark blauen Verfärbung begleitet war [6][7].

Durch umfangreiche Studien mittels EPR (Electron Paramagnetic Resonance) von kolloidalen TiO_2 -Dispersionen wurde bestätigt, dass die Blaufärbung des TiO_2 auf eine Reduktion von $\text{Ti}^{\text{IV}+}$ zu $\text{Ti}^{\text{III}+}$ in Anwesenheit eines Lochfängers (PVAL) zurückzuführen ist, und nicht etwa auf Sauerstoffleerstellen oder freie Elektronen [2]. Es existieren zahlreiche weitere Publikationen die sich mit der Reduktion von TiO_2 , auch aus theoretischer Sicht, befassen [8]-[15]. Dass dieser Effekt reversibel ist, wurde durch die Oxidation des reduzierten, bläulichen TiO_2 gezeigt: Wurde blaues TiO_2 Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln ausgesetzt, so verschwand die blaue Färbung rasch [3]. Dieser Effekt trat verlangsamt auf, wenn das blaue TiO_2 unter Stickstoffatmosphäre im

Dunkeln stehengelassen wurde [3]. Andere Experimente mit blauem TiO₂ und Methanol haben gezeigt, dass das blaue TiO₂ durch den Alkohol zurückoxidiert wurde. Das drückte sich einerseits dadurch aus, dass die Blaufärbung verschwand und andererseits, dass Wasserstoff in der Gasphase detektiert wurde [3].

Im folgenden wird nun die Blaufärbung des TiO₂ in Verbundwerkstoffen mit PVAL-Matrix näher betrachtet. Gemäss Literatur sollten bei belichteten TiO₂-PVAL-Verbundstoffen durch die gebildeten, positiv geladenen Löcher Alkohole zu Ketonen oxidiert werden [16]-[18]. Das führte zu einer bläulichen Verfärbung der Verbundstoffe, die bis zu einem Tag stabil blieb [18]. In diesen Berichten wurde entweder TiO₂ (min. 65% Anatas) von Merck oder Degussa verwendet [16][18] oder aber das entsprechende TiO₂ (mit grosser Wahrscheinlichkeit Anatas) wurde synthetisiert, indem Tetraisopropylorthotitanat hydrolysiert wurde [17] und nicht etwa TiCl₄ wie bei den nachfolgend beschriebenen Experimenten. Zudem wurde die Teilchengrösse nicht spezifiziert. Es interessierte nun auch, im Hinblick auf eine Verwendung als UV-Sensor, ob mit den, im vorhergehenden Kapitel 4 beschriebenen, transparenten Rutil-PVAL-Nanoverbundwerkstoffen auch eine Blaufärbung durch Belichtung mit UV-Strahlung erreicht wird, wie lange diese eventuell anhält und ob sie reversibel ist.

5.1 Resultate – Diskussion

Nanoverbundwerkstoffe wurden hergestellt, indem kolloidale Rutilpartikel zu einer Polymerlösung (Polyvinylalkohol (PVAL) 1.6% w/w) gegeben und diese Mischung entweder mit einer Na₂CO₃-Lösung (6% w/v) oder mit einer Ammoniaklösung (28% w/w) neutralisiert wurde (siehe auch Kapitel 5.3.1). Von den Neutralisationsmitteln wurde jeweils das gleiche Volumen wie von der Rutildispersion dazugegeben. Anschliessend wurden die Dispersionen während 45 Minuten dreimal für 5 Minuten, mit jeweils 10 Minuten Pause, gerührt und dann in Dialyseschläuche gefüllt. Nach 3 - 4 Wochen Dialyse wurden die Proben in Petrischalen gegossen und für zehn Tage im Vakuumschrank bei 40 °C und ca. 200 mbar mit Luftfluss getrocknet. Es wurden Proben mit ca. 2, 8, 12 und 47% w/w TiO₂ hergestellt, wobei die Proben mit 2 bis 12% w/w TiO₂ als transparente Filme mit einer Dicke von 84 - 129 µm und diejenigen mit 47% w/w als grobes, gelbliches Pulver erhalten wurden. Der anorganische Gewichtsanteil wurde mittels TGA (Thermogravimetrische Analyse, vergleiche Kapitel 5.3.2) ermittelt.

5.1.1 Hochgefüllte PVAL-Rutil-Verbundwerkstoffe

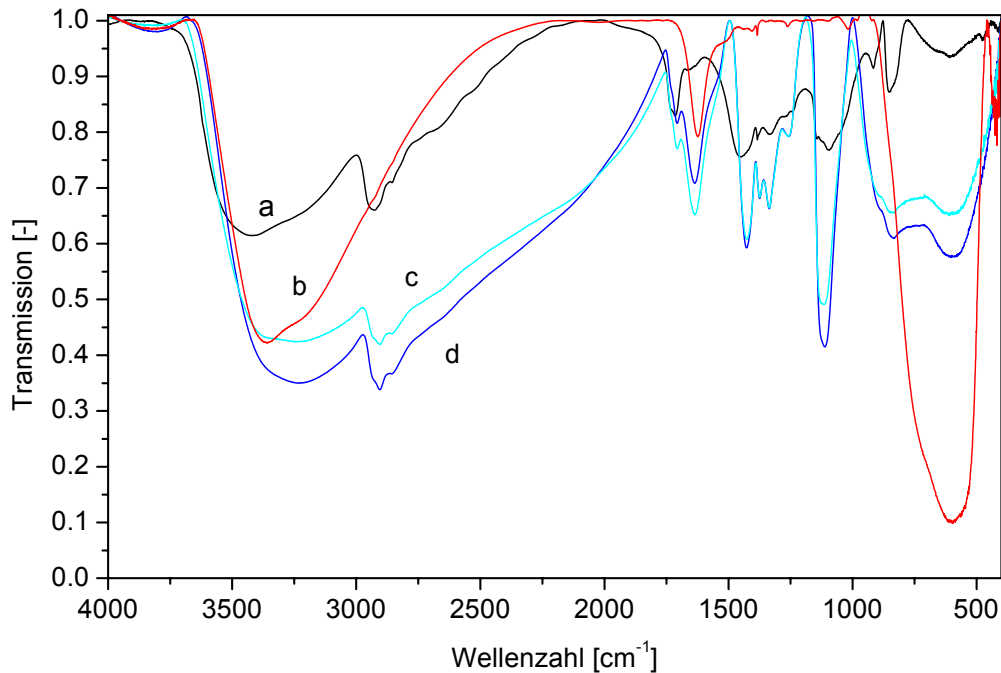


Abb. 5-1: Hintergrundkorrigierte FTIR-Spektren von a) einem reinen, gemahlene PVAL-Film, b) Rutil (rein, hergestellt gemäss Synthese in Kapitel 2.5.1), c) unbelichtetem Nanoverbundstoff (Herstellungsbedingungen A, Tab. 5-3), und d) vom gleichen Material, das aber während 24 Stunden belichtet wurde und somit eine blau-schwarze Färbung aufwies. Alle Spektren wurden von mit Hilfe von KBr-Presslingen aufgenommen.

Bei hochgefüllten Proben (47.4% w/w TiO₂), die aus mit Na₂CO₃-Lösung neutralisierten und anschliessend dialysierten Dispersionen hergestellt worden waren, änderte sich ihre Farbe nach 12-stündiger Belichtungszeit (die Bedingungen sind ausführlich in Kapitel 5.3.2 beschrieben) zu blau-schwarz. Um zu Überprüfen ob die oben erwähnte Oxidation von PVAL [16]-[18] auch in den hier dargestellten Proben auftrat, wurden diese zur Untersuchung mittels Infrarot-Fourier-Transformation-Spektroskopie (FTIR) gemörsert und mit Kaliumbromid zu Pillen gepresst. Die Transmissionsspektren (Abb. 5-1) dieser Nanoverbundwerkstoffe zeigten aber keine signifikanten Unterschiede zwischen unbelichteten und während 24 Stunden belichteten Proben, was darauf hinweist, dass der Farbumschlag in der Tat durch das TiO₂ [7] und nicht durch den Abbau von PVAL verursacht wurde. Es wurde also kein Einfluss der Belichtung auf das

Matrixpolymer (PVAL) festgestellt und insbesondere konnten keine Ketone (IR-Absorption bei $1775 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ erwartet [19]) in den belichteten Proben nachgewiesen werden. Bemerkenswerterweise blieb die blaue Farbe über einen Zeitraum von Wochen an der Luft unter Umgebungsbedingungen bestehen. Während dem Einlegen des belichteten Pulvers in Wasser während 12 Stunden änderte sich die Farbe wieder entsprechend derjenigen von unbelichtetem Pulver. Diese Experimente bestätigen demnach die in den oben geschilderten, vorangegangenen Arbeiten beschriebene Reversibilität der Blaufärbung von kolloidalem TiO_2 .

5.1.2 Transparente PVAL-Rutil-Verbundwerkstoffe

Transparente TiO_2 -PVAL-Filme wurden hergestellt, indem die oben beschriebene kolloidale Rutildispersion in verschiedenen Mengen zu einer PVAL-Lösung gegeben wurde. Die resultierenden sauren Mischungen wurden mit Natriumkarbonat-Lösung (6% w/v, Methode A, Tab. 5-3) oder Ammoniak-Lösung (28% v/v, Methode B, Tab. 5-3) neutralisiert und anschliessend dialysiert, in Petrischalen gegossen und im Vakuumschrank getrocknet (siehe Experimentelles Kapitel 5.3.1). Durch die Herstellungsmethode bedingt, war es schwierig, Filme mit beidseitig glatter Oberfläche zu erhalten. Das Dialyseprodukt, das zur Filmherstellung verwendet worden war, wies eine gallertartige Beschaffenheit auf. Diese Gallerte unterschied sich in der Konsistenz einerseits nach Menge der Neutralisationsmittel und der Rutildispersion, welche zur PVAL-Lösung gegeben wurden, andererseits nach Art des Neutralisationsmittels. In den getrockneten Filmen bildeten sich Dichteunterschiede aus, welche als kleine Erhebungen sichtbar wurden. Es wurden, über einen Weg von 8 mm, typische R_a -Werte (mittlere Rauigkeit, siehe auch Kapitel 7.4.2, Gl. 7-10) von 500 - 1500 nm gemessen. Ein Weg, um die Oberflächenqualität zu verbessern, war jener, dass die aus Gallerte getrockneten Filme (10 Tage, 200 mbar dynamisch, $40 \text{ }^\circ\text{C}$) für mindestens zwei Stunden bei Raumtemperatur in Wasser gelegt wurden. Anschliessend wurden die gequollenen Filme mindestens viermal gefaltet und während mindestens 48 Stunden zwischen zwei Polyimidfolien mit $100 \text{ }\mu\text{m}$ Abstandhalter bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 0.54 kg/cm^2 gepresst. Obwohl mit dieser Prozedur relativ glatte Oberflächen hergestellt werden konnten, waren noch einzelne Dichteunterschiede (kleine Erhebungen) im Film sichtbar. Diese umgepressten Filme zeigten, über einen Bereich von 8 mm gemessen, typi-

sche R_a -Werte von 50 - 150 nm. Im weiteren bliebe noch die Möglichkeit, die dialysierten Gele direkt zu verarbeiten, das heisst, entweder Fasern aus dem Gel zu spinnen oder das Gel zu verpressen. Da hier jedoch die Blaufärbung und nicht die Verarbeitung im Vordergrund steht, wurde darauf verzichtet.

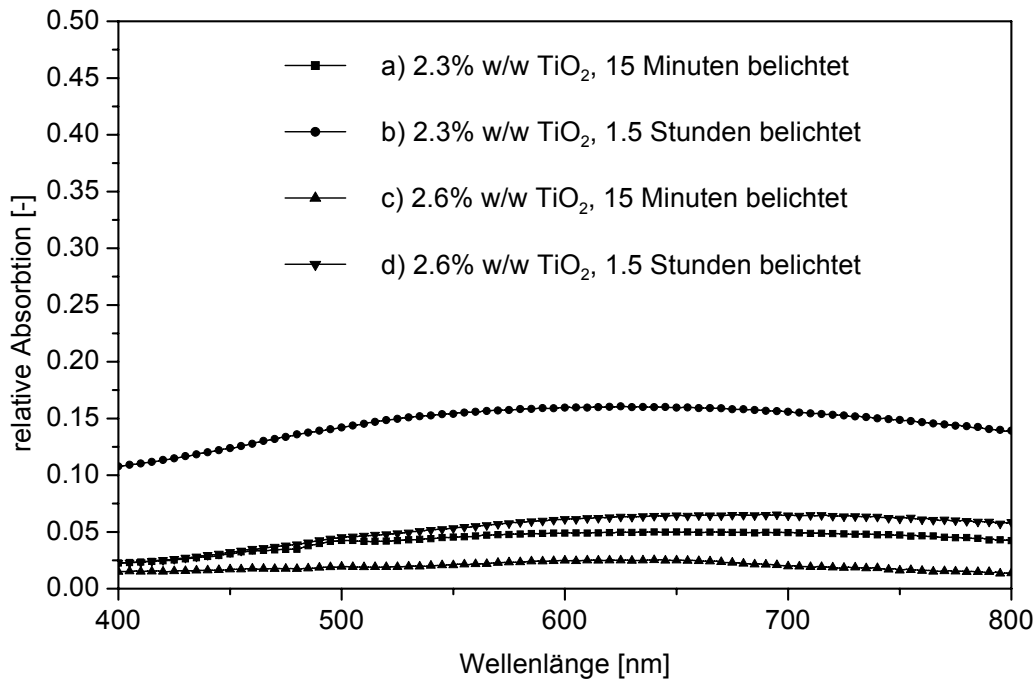


Abb. 5-2: Relative Absorptionsspektren (die Absorption vom unbelichteten Film wurde dabei abgezogen) gemäss Herstellungsbedingungen A (a und b) und B (c und d) in Kapitel 5.3.1 Tab. 5-3 mit den dort angegebenen Konzentrationen und Belichtungszeiten. Die Filmdicken wurden mit einem Mikrometer auf 84 - 129 μm bestimmt, sind in dem Graph auf 100 μm normiert.

Die TiO₂-PVAL-Filme wurden mit verschiedenen Methoden (A, B und C in Tab. 5-3) hergestellt, die sich im Wesentlichen darin unterscheiden, mit welcher Base die Dispersionen zur Herstellung der Filme neutralisiert worden waren (A: Natriumkarbonat-Lösung, B: Ammoniak-Lösung) oder ob sie nachträglich umgeformt wurden (C). Auf der Oberseite der nach Methode A und B erhaltenen Filme war eine von Auge sichtbare Rauigkeit erkennbar. Von Proben, die gemäss Tab. 5-3 A und B hergestellt wurden, zeigte sich ein signifikanter Unterschied in der Intensität der Blaufärbung bzw. der Lichtabsorption nach Belichtungszeiten von 15 Minuten und 1.5 Stunden (Abb. 5-2 und 5-3). Die Filme aus mit Natriumkarbonatlösung neutralisierten Proben zeigten eine

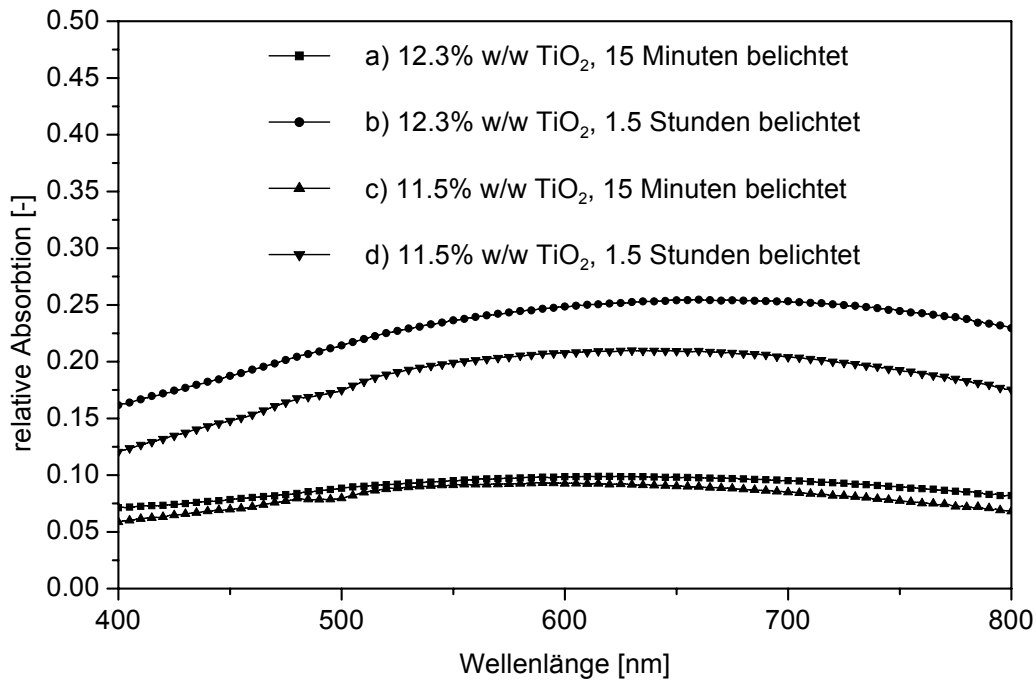


Abb. 5-3: Relative Absorptionsspektren (die Absorption vom unbelichteten Film wurde dabei abgezogen) gemäss Herstellungsbedingungen A (a und b) und B (c und d) in Kapitel 5.3.1 Tab. 5-3 mit angegebenen Konzentrationen und Belichtungszeiten. Die Filmdicken wurden mit einem Mikrometer auf 84 - 129 μm bestimmt, sind in dem Graph aber auf 100 μm normiert.

stärkere Absorption bzw. intensivere Blaufärbung, als die Proben, die mit Ammoniaklösung neutralisiert worden waren (Abb.5-2 und 5-3). Die Spektren dieser Abbildungen zeigten weiter auf, dass die Absorption einerseits eine Funktion der Konzentration des TiO₂ im PVAL ist, andererseits aber auch von der eingestrahlten Energie abhängt, wie der Vergleich der Abbildung 5-2 mit der Abbildung 5-3 zeigt. Mit steigender Konzentration des TiO₂ wie auch längerer Belichtungszeit nahm die Intensität der Färbung zu (Abb. 5-5), weil mehr reduziertes TiO₂ vorhanden war. Reine PVAL-Filme (Abb. 4-6) zeigten keine Veränderung des Absorptionsverhaltens bei den verwendeten Belichtungszeiten.

Der Einfluss der Rauigkeit auf die Blaufärbung wurde ebenfalls untersucht. Die Filme aus mit Natriumkarbonat neutralisierten Dispersionen wurden halbiert und eine Hälfte wurde wie oben beschrieben in Wasser eingeweicht, gepresst und getrocknet (Methode C, Tab. 5-3). Dadurch verbesserte sich die Oberflächenqualität die-

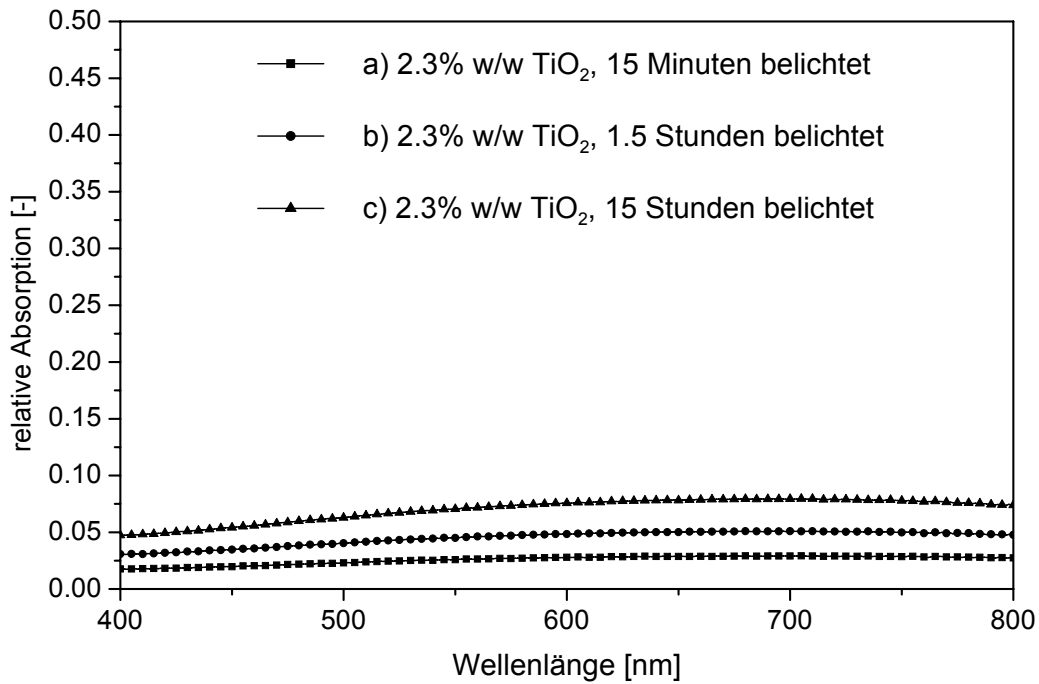


Abb. 5-4: Relative Absorptionsspektren von Filmen, die gemäss Tab. 5-3 C hergestellt und auf 100 μm Dicke normalisiert wurden.

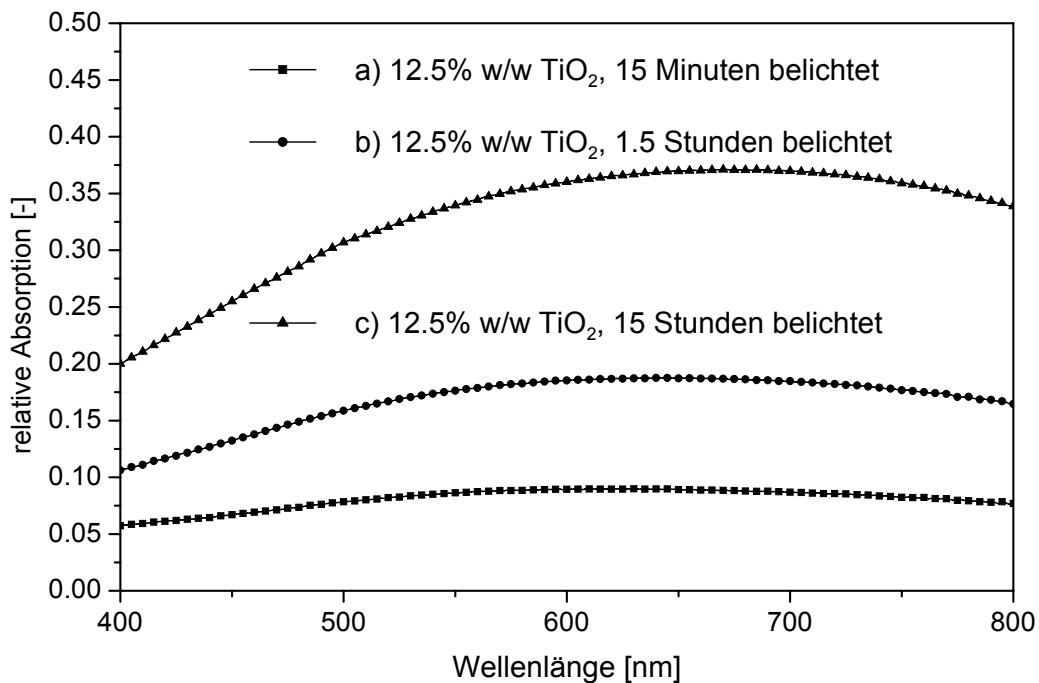


Abb. 5-5: Relative Absorptionsspektren von Filmen, die gemäss Tab. 5-3 C hergestellt und auf 100 μm Dicke normalisiert wurden.

ser Proben deutlich. Sie wurden wiederum während 15 Minuten und 1.5 Stunden belichtet und die Absorption gemessen (Abb. 5-4 und Abb. 5-5). Im Vergleich zu den nicht umgeformten Proben wurde eine leicht tiefere Absorption gemessen (Abb. 5-2 und 5-3), die auf die verminderte Reflexion von einfallendem Licht auf rauhen Oberflächen zurückgeführt wurde. Eine Erhöhung der Belichtungszeit von 1.5 Stunden auf 15 Stunden führte bei glatten Proben zu einer mehr als verdoppelten Lichtabsorption im UV/vis-Spektrum (Abb. 5-4 und Abb. 5-5).

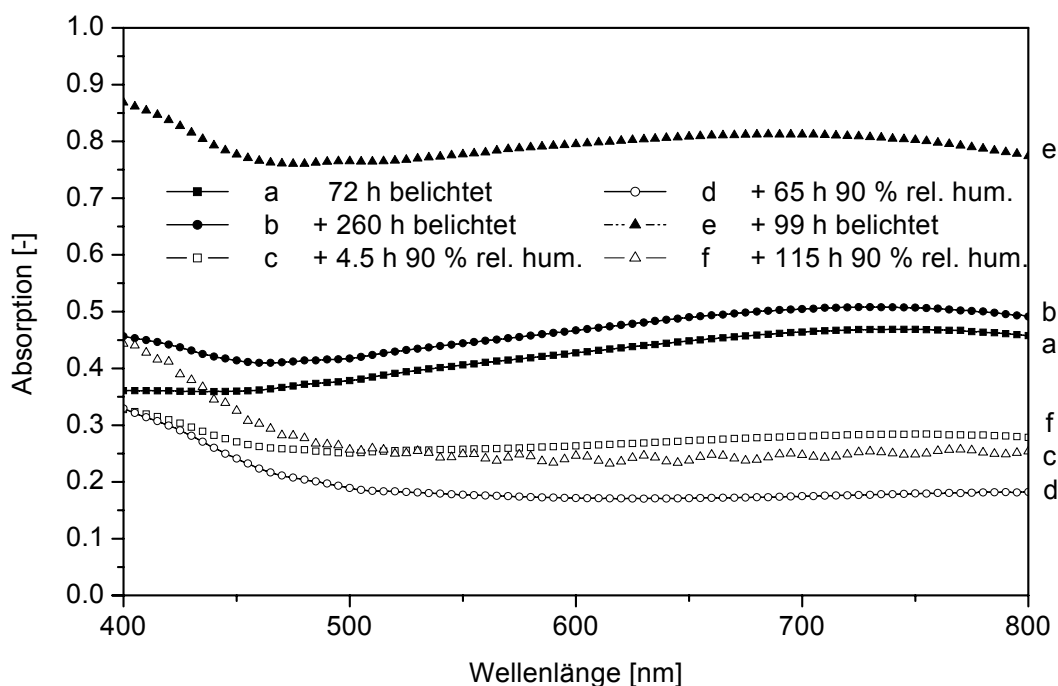


Abb. 5-6: Relative Zu- und Abnahme der Verfärbung eines auf 100 μm genormten PVAL/TiO₂-Films mit 7.6% w/w TiO₂-Gehalt. Die Angaben in der Legende sind aufeinanderfolgende Zeiten.

Wie schon erwähnt, ist gemäss Literatur die Blaufärbung des kolloidalen TiO₂ reversibel (vergleiche mit der Einleitung dieses Kapitels). Das konnte auch bei den hier beschriebenen belichteten PVAL-TiO₂-Nanoverbundwerkstoffen festgestellt werden, wenn sie in Wasser eingelegt wurden (an Luft wurde über Monate keine Veränderung beobachtet). Sobald die Filme durchgehend nass waren, was in Abhängigkeit von der Dicke und dem Anteil TiO₂ bei Raumtemperatur nach 10 - 20 Minuten der Fall war, erschienen die Filme transparent und farblos. Wie in Abbildung 5-6 anhand einer Probe (7.6% w/w TiO₂, Ausgangsdispersion mit Natriumkarbonat neutralisiert und rauher

Oberfläche) dargestellt, ist dieser Vorgang mehrmals wiederholbar, wobei diese Probe allerdings nicht in Wasser eingelegt wurde, sondern nach den Belichtungen verschieden lange unter 90% relativer Luftfeuchtigkeit bei 30 °C gehalten worden war. Es dauerte jeweils ca. zwei Stunden bis – ausgehend von Umgebungsbedingungen – 90% relative Luftfeuchtigkeit (gesättigte Kaliumhydrogensulfat-Lösung, Luftfeuchtigkeit gemessen mit einem synthetischen Hygrometer von Merck, Darmstadt D) erhalten wurden. Die Entfärbung der Nanoverbundstoffe dauerte auf diese Weise bedeutend länger als wenn sie in Wasser gequollen wurden. Es ist ausserdem ersichtlich, dass die Zunahme der Lichtabsorption nur noch gering war, wenn nach 72 Stunden Belichtungszeit nochmals 260 Stunden belichtet wurde. Nach den in Abbildung 5-6 gezeigten, sehr langen, zweimaligen Belichtungszeiten war es zudem nicht mehr möglich, nach der Behandlung mit Feuchtigkeit die Grundtransparenz zu erhalten. Auch vergilbten die Filme nach einer Belichtungszeit von 332 Stunden irreversibel, wie aus den Spektren ersichtlich ist. Bei kürzeren Belichtungszeiten von weniger als 15 Stunden hingegen konnte der Zyklus Belichten-Wässern, das heisst Färben-Entfärben mindestens zehnmals wiederholt werden, ohne dass eine von Auge signifikante Vergilbung sichtbar wurde. Es wird vermutet, dass die Entfärbung mit Wasser dadurch zustande kommt, dass durch die Quellung des Polymers mittels Wasser die Diffusion von Luftsauerstoff zum partiell reduzierten TiO_2 erleichtert wird. Ohne Quellung ist die Oxidation des partiell reduzierten TiO_2 in PVAL (TiO_2 -Herstellung ausgehend von Tetraisopropylorthotitanat, 2% w/w TiO_2 -Gehalt) als langsamer Vorgang beschrieben [3][16]. Unter Umgebungsbedingungen wurde über Monate hinweg keine Entfärbung (Rückoxidation des partiell reduzierten TiO_2) der hier untersuchten Proben festgestellt.

Um die Auflösung der farbgebenden Stellen zu testen, wurde ein Film (hergestellt nach Methode A, Tab. 5-3) mit einem Gehalt von 12.3% w/w TiO_2 mit einem unbeschichteten Kupfernetzchen (400 mesh) belegt und während 90 Minuten mit UV-Licht (siehe Kapitel 5.3.2) bestrahlt. Wie aus der Abbildung 5-7 ersichtlich ist, wurde damit eine Auflösung von ca. 1 μm erreicht. Die Helligkeitsunterschiede auf diesem Bild sind darauf zurückzuführen, dass der Film nach der Belichtung leicht gewellt war und wegen seiner Sprödigkeit (verursacht durch vollständige Trocknung) nicht mehr ganz flachgedrückt werden konnte. Kürzere Belichtungszeiten oder tiefere TiO_2 -Gehalte führten hingegen zu einem schwächerem Kontrast.

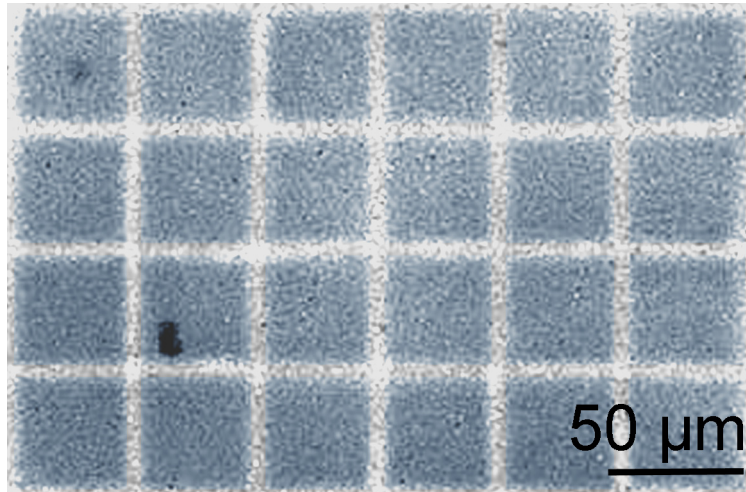


Abb. 5-7: Optische Mikroskopaufnahme eines Films (Herstellung Tab. 5-3 C), der vor Belichtung mit einem 400 mesh Kupfernetzchen belegt worden war. Der Film enthielt 12.3% w/w TiO_2 und hatte eine Dicke von 94 μm . Er wurde während 90 Minuten belichtet.

Die Belichtung einer Probe (12.5% w/w TiO_2 , Herstellung: Tab. 5-3 C) durch einen Filter [21], der nur für sichtbares Licht (ca. > 400 nm) durchlässig war, ergab keine Blaufärbung. Das bedeutet, dass die Blaufärbung des TiO_2 nur durch Strahlung unterhalb der Bandkante von 397 nm von Rutil [22][23] verursacht wurde. In einer vorhergehenden Arbeit [16] wurde gezeigt, dass sich PVAL-Filme mit kolloidalem TiO_2 (keine Kristallstruktur spezifiziert) bei Verwendung von Licht mit Wellenlängen oberhalb 300 nm nach 45 Stunden Belichtungszeit schwach bläulich (hellblau) verfärbten. Der Gehalt an TiO_2 in den PVAL-Filmen wurde mit 2% w/w angegeben. Im Gegensatz zu den hier verwendeten Kolloiden, bei deren Herstellung von TiCl_4 ausgegangen wurde, wurden die Kolloide in der Literatur ausgehend von Tetraisopropylorthotitanat hergestellt. Da die verwendete Lichtquelle keine Strahlung unter 300 nm emittierte, bleibt eine Strahlung von 300 - 400 nm, welche für die Reduktion des kolloidalen TiO_2 in den hier verwendeten Proben verantwortlich ist. Die hier charakterisierten Proben mit TiO_2 -Gehalten von ca. 2% w/w zeigten übrigens ebenfalls nur eine hellblaue Färbung.

Bei reinem PVAL wurde keine Zunahme der Verfärbung bei Belichtung unter den hier herrschenden Bedingungen festgestellt. Bei Proben, denen dem PVAL noch HCl (1.5 ml auf 40 ml PVAL-Lösung) dazugegeben wurde, war nach 15-stündiger

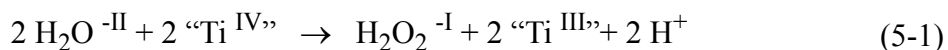
Belichtung eine leicht gelbliche Verfärbung messbar. Rutilpulver (selbst hergestellt gemäss Synthese im Kapitel 2.5.1) verfärbte sich an Luft nach Belichtung während 15 Stunden nicht. Wurde hingegen PVPO anstelle von PVAL als Matrixmaterial verwendet (Herstellung Tab. 4-5 N), so konnte bei TiO_2 -Gehalten von 5% w/w bei einer Belichtungsdauer von 15 Stunden eine mit PVAL-Proben (2.6% w/w TiO_2) vergleichbare Blaufärbung festgestellt werden. Die PVPO Proben waren aber nur halb so dick wie die PVAL-Filme mit durchschnittlich 100 μm Dicke. Mit PVPY (Herstellung Tab. 4-5 L), als Matrixmaterial und TiO_2 -Gehalt von 5.5% w/w wurde keine Verfärbung durch Belichtung (15 Minuten, 1.5 Stunden, 15 Stunden) festgestellt. Wenn eine Blaufärbung bei PVPO- TiO_2 -Nanoverbundwerkstoffen gewünscht wird, so kann PVAL durch PVPO ersetzt werden, wenn der Gehalt an TiO_2 6% w/w nicht übersteigt (bei höheren TiO_2 -Gehalten sind PVPO- TiO_2 -Verbundstoffe nicht mehr transparent). Mit PVPY konnten keine grösseren Filme hergestellt werden und es wurde auch keine Blaufärbung beobachtet, wenn es als Matrixmaterial verwendet wurde.

5.2 Schlussfolgerungen

PVAL-Rutil-Nanoverbundwerkstoffe zeigten eine reversible, vom Rutilgehalt sowie von der Art der Probenherstellung (vorangegangene Neutralisation), der Oberflächenrauigkeit und der Belichtungsdauer abhängige Blaufärbung. Die Neutralisation verhinderte die Vergilbung der Filme unter Umgebungsbedingungen während Wochen. Proben, die neutralisiert wurden, zeigten ein intensiveres Blau als diejenigen, die ohne Neutralisation belichtet wurden und deren Farbe mehr schwarzgrau war. Um einen Kontrast zu erhalten, ist die Neutralisation der PVAL- TiO_2 -Filme nicht nötig, aber mit ihr wird die Qualität der Filme deutlich besser. Die vorgängig mit Natriumkarbonat neutralisierten Proben wiesen nun nach der Bestrahlung eine etwas stärkere Blaufärbung auf als diejenigen, die mit Ammoniaklösung neutralisiert worden waren. Die Unterschiede waren aber gering, dass von Auge kein Unterschied in der Intensität der Blaufärbung festgestellt werden konnte. Die Intensität der Färbung war etwas niedriger, wenn die einseitig rauhen Proben durch Quellen und Pressen eine glatte Oberflächenstruktur erhielten. Dies wurde erwartet, weil einerseits die Oberfläche kleiner war und andererseits durch die glatte Probenoberfläche mehr Licht reflektiert wurde, also eine geringere Intensität zur partiellen Reduktion des TiO_2 im Materialinnern zur Verfügung

stand. Für die Blaufärbung zeichnete sich die UV-Strahlung unterhalb von 400 nm verantwortlich, deren Energie über der Absorptionsbandkante von Rutil (397 nm [22][23]) liegt. Mit den obgenannten Verbundwerkstoffen wurde ohne weiteres eine Auflösung von 1 µm zwischen verfärbten und unverfärbten Teilen erreicht. Die Färbung der Proben verschwand innerhalb von 10 - 20 Minuten wieder, wenn diese bei Raumtemperatur durch Einlegen in Wasser gequollen wurden. Der Entfärbungsprozess dauerte mindestens zwei Stunden bei 30 °C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit. Bei Belichtungszeiten von 15 Stunden konnte der Zyklus Färben-Entfärben mindestens zehnmal wiederholt werden, ohne dass von Auge Qualitätsunterschiede sichtbar wurden. Nach sehr langen Belichtungszeiten (332 Stunden) trat eine irreversible Vergilbung der Filme auf. Das deutet darauf hin, dass die Polymermatrix durch die Oxidations- und Reduktionsprozesse degradiert wurde. Die Färbung der Verbundwerkstoffe war vermutlich auf die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} in einem TiO_2 -Gitter durch ein photogeneriertes Leitungsbandelektron zurückzuführen, die Entfärbung dementsprechend auf die Oxidation des vorhandenen Ti^{3+} . Es ist nicht klar, ob im Wasser gelöster Sauerstoff oder Luft-sauerstoff als Oxidationsmittel wirkte. Anwendungsmöglichkeiten für diese Materialien wären zum Beispiel UV-Sensoren.

Bei Verwendung von PVPO als Matrixmaterial wurde die Blaufärbung ebenfalls beobachtet, nicht aber, wenn PVPY als Matrixmaterial verwendet wurde. Bemerkenswert ist nun einerseits die Tatsache, dass PVPO als Reduktionsmittel für TiO_2 kaum in Frage kommt, da PVPO keine oxidierbaren Gruppen enthält. Es könnte aber eine Oxidation mit noch vorhandenem, an die Oberfläche des TiO_2 gebundenem Wasser, gemäss der Gleichung 5-1 [3][20] stattgefunden haben.



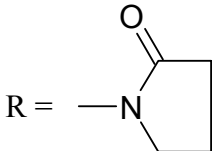
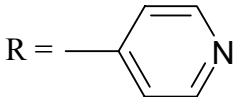
Andererseits erlaubte PVPY keine Blaufärbung des TiO_2 . Das könnte daran liegen, dass Gase in PVPY ein anderes Diffusionsverhalten als in PVAL besitzen. Entweder wurde das TiO_2 gar nicht partiell reduziert oder es wurde reduziert und so schnell wieder oxidiert, dass es gar nicht zu einer längerdauernden Blaufärbung dieser Verbundstoffe kommen konnte.

5.3 Experimenteller Teil

Tabelle 5-1: Liste der benutzten Reagenzien.

Chemikalie	Bezugsquelle	M [g/mol]
Titantetrachlorid (TiCl ₄)	Fluka, Buchs CH	189.69
Salzsäure 37% (HCl)	Fluka, Buchs CH	36.46
Wasser, deionisiert (H ₂ O)	Labor	18.02
Natriumkarbonat (Na ₂ CO ₃)	Fluka, Buchs CH	105.99
Ammoniaklösung 28% (NH ₃ aq.)	Fluka, Buchs CH	17.03+aq.
Kaliumhydrogensulfat (KHSO ₄)	Fluka, Buchs CH	136.16
Kaliumbromid (KBr)	Fluka, Buchs CH	119.0

Tabelle 5-2: Liste der benutzten Polymere.

Ab- kürzung	Polymer	Bezugsquelle	M _w [g/mol]
	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right]_n$		
PVAL	Polyvinylalkohol 98 - 99% hydrolysiert R = —OH	Aldrich, Buchs CH	85 - 146•10 ³
PVPO	Polyvinylpyrrolidon R = 	Fluka, Buchs CH	360•10 ³
PVPY	Poly(4-vinylpyridin) R = 	Aldrich, Buchs CH	160•10 ³

5.3.1 Synthesen und Probenpräparation

Nach der Zugabe der kolloidalen Rutildispersion (0 - 20 ml oder 80 ml, analog Kapitel 4.3.1) zur Polymerlösung (40 ml, PVAL 1.6% w/w) wurden die Dispersionen entweder mit einer Na₂CO₃-Lösung (6% w/v) oder mit NH₃ aq. (28% w/w), die jeweils im selben Volumen wie die Dispersion dazugegeben wurden, neutralisiert. Die Zugabe erfolgte, nachdem die einzelnen Proben mindestens 5 Minuten gerührt waren, unter fortlaufendem Rühren der Dispersion. Es wurden nach dem Mischen nochmals 5 Minuten gerührt, die Dispersionen ca. 45 Minuten stehengelassen, geschüttelt und nochmals ca. 2 Minuten gerührt. Die Proben wurden nun mit Hilfe eines Trichters in Dialysehschläuche gefüllt und in, mit deionisiertem Wasser gefüllte, 2 Liter Bechergläser gegeben. Das Wasser wurde während drei bis vier Wochen täglich gewechselt, bis die Leitfähigkeit derjenigen frisch deionisierten Wassers entsprach. Die Filme wurden 10 Tage im Vakuumschrank bei 40 °C und ca. 200 mbar mit Luftfluss getrocknet. Eine Serie von diesen getrockneten Filmen wurde mindestens zwei Stunden bei Raumtemperatur in Wasser gelegt. Anschliessend wurden die weichen, gequollenen Filme mindestens viermal gefaltet und während mindestens 48 Stunden zwischen zwei Polyimidfolien mit 100 µm Abstandhalter bei 60 °C und 0.54 kg/cm² Druck gepresst. Darauf wurden sie wieder im Vakuumschrank bei 40 °C und ca. 200 mbar mit Luftfluss getrocknet. Die verschiedenen Herstellmethoden für PVAL-TiO₂-Filme sind in der folgenden Tabelle 5-3 zusammengestellt.

Tabelle 5-3: Zusammenstellung der Herstellungsbedingungen von Nanoverbundwerkstoffen bestehend aus Polyvinylalkohol und Rutilnanopartikeln, wie sie für die Belichtungsexperimente verwendet wurden.

	Rutildispersion [ml / 40 ml]	Neutralisation	Dialyse	Trocknung [10 Tage]	nachträglich geglättet
A	0 - 20, 80	Na ₂ CO ₃	+	200 mbar dyn., 40 °C	-
B	0 - 20	NH ₃ aq.	+	200 mbar dyn., 40 °C	-
C	0 - 20	Na ₂ CO ₃	+	200 mbar dyn., 40 °C	+

5.3.2 Analysemethoden

Leitfähigkeit: Die Leitfähigkeit wurde mit einem WTW Multilab 540 und einer TetraCon® 325/Pt Sonde gemessen (Gerber Instruments, Effretikon CH).

Thermogravimetrische Analyse (TGA): Die Proben der Belichtungsexperimente wurden mit einem Perkin-Elmer TGA7 System, das mit Perkin-Elmer Pyris Software (Perkin Elmer, Hünenberg CH) kontrolliert wurde, bestimmt. Die Heizrate betrug 20 K/min, wobei von 50 - 900 °C unter Luft (50 ml/min) gemessen wurde.

IR-Spektroskopie: Hochgefüllte PVAL/TiO₂ (47.4% w/w TiO₂) und Rutil Proben konnten im Mörser zerstoßen und mit Kaliumbromid gemischt zu halbtransparenten Pillen gepresst werden. Die reinen PVAL Filme wurden in flüssigen Stickstoff getaucht und mit einer Ultrazentrifugalmühle (Retsch ZM 100, Haan D) zu feinstem Pulver gemahlen. Von diesem Pulver wurden ebenfalls Pillen mit Kaliumbromid gepresst. Die Spektren dieser Pillen wurden mit einem FTIR Bruker IFS 66v (Bruker, Fällanden CH) aufgenommen.

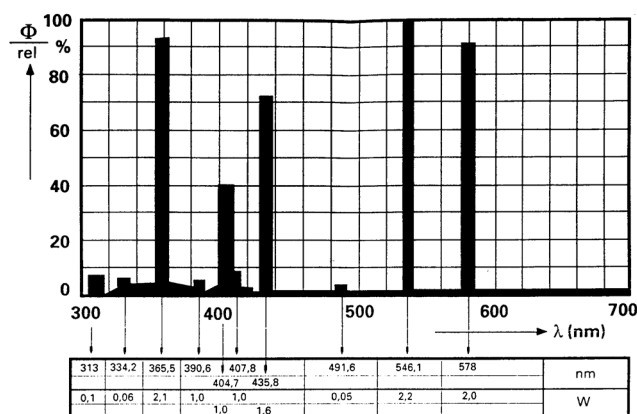
Lichtmikroskop: Die Proben wurden zwischen zwei 1 mm dicke Mikroskopgläser geklemmt. Photographiert wurden die Bilder mit einem Leica DMRX Lichtmikroskop und einer Kamera Leica DC200 (Leica Microsystems, Glattbrugg CH).

UV/vis-Spektroskopie: Die Absorptions-Spektren wurden mittels eines Lambda 900 Spektrometers (Perkin Elmer) erhalten. Sie wurden im Bereich von 200 - 800 nm mit einer Abtastgeschwindigkeit von 375 nm/min und einer Spaltweite von 1 nm aufgezeichnet. Die Filme wurden zwischen zwei Quarzglasplatten Suprasil 1 (Wisag, Zürich CH) geklemmt und gemessen, wobei vorgängig eine Grundline ebenfalls mit Luft im Referenzstrahl aufgenommen wurde.

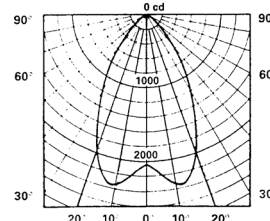
Belichtung: Die Belichtung der Proben erfolgte mit einer Quecksilber/Halogen Hochdrucklampe (Philips HPR, 125 W). Die spektrale Energieverteilung wird durch einen Ausschnitt aus dem Philips Prospekt in Abbildung 5-8 gezeigt. Die Bestrahlungsstärke beträgt ungefähr das fünffache von derjenigen der Sonne [24]. Der Abstand

von den Proben zur Lichtquelle betrug 20 cm. Die Proben wurden mit einem Heizblock (Gel Instrumente, Thalwil CH), der mit Leitungswasser gekühlt wurde, während der Belichtung auf ca. 15 °C temperiert.

Spektrale Energieverteilung



Lichtverteilungskurve HPR 125 W



Lichtstrom nach 100 Betriebsstunden:
2900 lm

Das Glas der Streuscheibe verhindert die Emission von UV-C. Die HPR 125 W ist "ozonfrei"

Abb. 5-8: Auszug aus dem Philips Prospekt mit Angaben zu den lichttechnischen Kenndaten der verwendeten Strahlungsquelle.

UV-Filter: Es wurde ein Filter (GG 400) von Schott (Mainz, D), bezogen von Oriel Instruments Switzerland (Romanel-Sur-Morges CH, Model 59472), verwendet, welcher eine externe Lichttransmission von ca. 90% in Bereich von ca. 400 - 2750 nm aufweist [21]. Dieser wurde auf einer 10 cm hohen (Durchmesser 4 cm) Kartonröhre freiliegend platziert. Das Kartonrohr wurde mit Plastilin auf einer Polystyrol-Petrischale befestigt und abgedichtet. Die Distanz von der in der Mitte des Rohrs platzierten Probe zum Filter betrug 10 cm und von diesem zur Lichtquelle wiederum 10 cm.

5.4 Literaturnachweis

- [1] C. Renz, *Helv. Chim. Acta* **1921**, 4, 961.
- [2] R. H. Howe, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4495.
- [3] R. P. Müller, J. Steinle, H. P. Boehm, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 864.
- [4] R. S. Davisson, C. L. Morrison, J. Abraham, *J. Photochem.* **1984**, 24, 27.
- [5] A. D. Buss, M. A. Malati, R. Atkinson, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* **1976**, 59, 369.
- [6] G. H. J. Neville, "Titanium Compounds (Inorganic)" in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 20*, 2nd ed., H. F. Mark, J. McKetta, D. Othmer, Eds., John Wiley and Sons, New York 1969, p. 380.
- [7] V. M. Khomenko, K. Langer, H. Rager, A. Fett, *Phys. Chem. Miner.* **1998**, 25, 338.
- [8] D. C. Cronemeyer, *Phys. Rev.* **1952**, 87, 1222.
- [9] O. W. Johnson, W. D. Ohlsen, P. I. Kingbury, *Phys. Rev.* **1968**, 175, 1102.
- [10] A. J. Bard, *J. Photochem.* **1979**, 10, 59.
- [11] A. J. Bard, *Science* **1980**, 207, 139.
- [12] B. Kraeutler, J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7729.
- [13] M. D. Ward, J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3599.
- [14] D. Duonghong, J. Ramsden, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2977.
- [15] U. Kölle, J. Moser, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2253.
- [16] B. Ohtani, S. Adzuma, S.-I. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Polym. Sci. C* **1987**, 25, 383.
- [17] D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie, L. Spahnhel, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 709.
- [18] S.-I. Nishimoto, B. Ohtani, H. Shirai, T. Kagiya, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1985**, 23, 141.
- [19] E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden", 3th ed., W. Fresenius, J. F. K. Huber, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon, G. Tölg, T. S. West, Eds., Springer-Verlag, Berlin 1990, p. B195.
- [20] C. Naccache, P. Mériaudeau, M. Che, A. J. Tench, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 506.

- [21] *“The Book of Photon Tools”*, L.O.T - Oriel Suisse, Rommanel-sur-Morges CH 2000, p. 10-5/9.
- [22] T. A. Egerton, *“The Encyclopedia of Advanced Materials, Vol. 4”*, D. Bloor, M. C. Flemings, R. J. Brook, S. Mahajan, Eds., Elsevier, Oxford 1994, p. 2880.
- [23] *“Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Titan, System-Nummer 41”*, E. H. E. Pietsch, Ed., VCH, Weinheim 1951, p. 228.
- [24] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, *“Physik für Ingenieure”*, 4th ed., VDI-Verlag, Düsseldorf 1992.

6 Oberflächenmodifizierte TiO₂-Kolloide

In den vorangegangenen Kapiteln (4, 5) wurden TiO₂-Nanopartikel-Dispersionen sterisch und durch ihre Oberflächenladungen mittels wässriger Polymerdispersionen in-situ stabilisiert. Durch Abdampfen des Dispersionsmittels (Wasser) war es möglich, Nanoverbundwerkstoffe mit in einer Polymermatrix dispergierten, nicht agglomerierten Rutilnanopartikeln zu erhalten. Viele kommerziell verwendete Polymere, wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol usw. sind jedoch nicht in Wasser löslich, sondern in vorwiegend apolaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel Toluol oder Xylol. Damit nun die Rutilnanopartikel in vorwiegend apolare Polymeren dispergiert werden können, werden zu ihrer Stabilisierung oft Tenside verwendet.

Oberflächenaktive Substanzen (Tenside) haben eine charakteristische sogenannte amphiphile Molekularstruktur, die aus zwei Teilen besteht. Der eine, lyophober Teil genannt, übt dabei sehr kleine Anziehungskräfte auf polare Lösungsmittel (z. B. Wasser) aus, der andere, lyophiler Teil genannt, hingegen starke. Wird ein Tensid in einem Lösungsmittel gelöst, so führt die Anwesenheit der lyophoben Gruppe zu einer Erhöhung der freien Energie im System. Das ist insbesondere der Fall, wenn ein Tensid mit einer hydrophoben und hydrophilen Gruppe in Wasser gelöst wird, weil die Struktur des Wassers durch die hydrophobe Gruppe verzerrt wird. Dies bewirkt, dass weniger Arbeit benötigt wird, um ein Tensidmolekül an die Oberfläche zu bringen als ein Wassermolekül. Das Tensid konzentriert sich folglich an der Oberfläche, was einhergeht mit einer Senkung der Oberflächenspannung (freie Oberflächenenergie). Andererseits führt die Anwesenheit der hydrophilen Gruppe dazu, dass keine Phasenseparation des Tensids vom Lösungsmittel stattfindet. Zusammengefasst kann somit gesagt werden, dass die amphiphile Struktur zu einer Konzentration und Orientierung des Tensids an der Oberfläche führt, die mit einer Verminderung der Oberflächenspannung des Lösungsmittels einhergeht [1][2].

Für gewöhnlich besteht die hydrophobe Gruppe aus langkettigen Kohlenwasserstoffen (C₈ - C₂₂), selten aus halogenierten oder oxidierten Kohlenwasserstoff- oder Siloxanketten. Der hydrophile Teil ist ionischer Natur oder hochgradig polar. In

Abhängigkeit von der Natur der hydrophilen Gruppe werden die Tenside wie folgt klassifiziert (R = Alkylrest):

- Anionische Tenside: Der oberflächenaktive Teil trägt eine negative Ladung, zum Beispiel $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ (Alkylbenzolsulfonsäure-Natrium-salz).
- Kationische Tenside: Der oberflächenaktive Teil trägt eine positive Ladung, zum Beispiel $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$ (Salz eines langkettigen Amins).
- Zwitterionische Tenside: Negative und positive Ladung sind am oberflächenaktiven Teil vorhanden, zum Beispiel $\text{RN}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ (Sulfobetaine).
- Nichtionische Tenside: Der oberflächenaktive Teil trägt keine Ladung, zum Beispiel $\text{RCOOH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ (Monoglyzerid einer langkettigen Fettsäure).

Etwa 56% des weltweiten Tensidverbrauchs sind anionische Tenside und ca. 35% nichtionische. Weltweit werden jährlich ca. 8 Millionen Tonnen Tenside (ohne Seife) hergestellt, wovon ca. 2.6 Millionen Tonnen lineare Alkylbenzolsulfonate sind [1][2].

Die Stabilisation von anorganischen Kolloiden mit Tensiden erlaubt nach ihrer Trennung von der wässrigen Phase ihren Einbau in apolare Polymere wie Polycarbonat (PC) oder Polystyrol (PS), weil die hydrophilen Partikeloberflächen durch die Adsorption von Tensiden in einen hydrophoben Zustand gebracht werden. In dieser Arbeit wurde einerseits 4-Dodecylbenzolsulfonsäure (DBSA) für die Oberflächenmodifikation von TiO_2 verwendet. DBSA wird jährlich im Millionentonnenmasstab produziert und vor allem in Waschmitteln verwendet. Es sollte gute Voraussetzungen besitzen, um sich auf einer hydrophilen Oberfläche, wie derjenigen von TiO_2 , anlagern zu können. Andererseits wurde auch das anionische Tensid Mono-*n*-dodecylesterphosphorsäure Natrium-salz (DEPS) zur Oberflächenmodifikation verwendet. Von DEPS wurden ähnliche Eigenschaften und Ergebnisse erwartet wie von DBSA [2].

6.1 Resultate - Diskussion

6.1.1 Oberflächenmodifikation mit DBSA

Die Synthese der Rutilnanopartikel verlief analog zu der in Kapitel 2.5.1 und 6.3.1 beschriebenen Synthese durch langsame Hydrolyse von TiCl_4 in saurer Lösung bei 1 °C. Die 756 ml Dispersion wurden auf 60 °C erwärmt und nach 65 Minuten auf dieser Temperatur wurden 2 ml DBSA unter Rühren dazugegeben. Nach zehn Minuten wurde mittels einer in Kapitel 6.3.1 beschriebenen Prozedur die oberflächenmodifizierten Nanopartikel von den übrigen Phasen abgetrennt. Es wurden 1.8 g eines beigen Pulvers erhalten, was einer Ausbeute von ca. 8% am theoretisch möglichen TiO_2 -Gehalt entspricht. Die Ausbeute dürfte darum so gering sein, weil durch die Separationsprozedur auch Rutilnanopartikel ausgewaschen wurden.

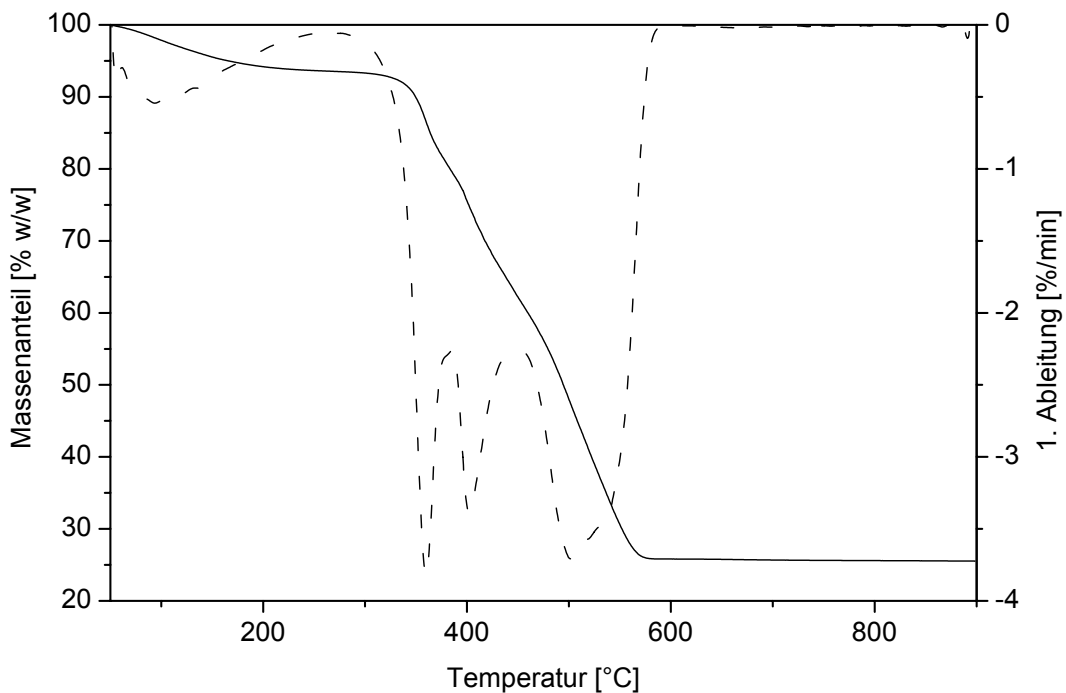


Abb. 6-1: Typischer prozentualer Massenverlust (volle Linie) und erste Ableitung (gestrichelte Linie) von mit DBSA modifizierten Rutilpartikeln.

Die Titangehaltsanalyse mittels ICP-OES (Kapitel 6.3.2) ergab einen Gewichtsanteil von 13.8% w/w Titan im modifizierten Pulver, was einem Anteil an TiO_2 (bzw. Rutil) von 23.1% w/w entspricht. Mittels TGA (Abb. 6-1) wurde von diesem Pulver bis 200 °C ein Gewichtsverlust von 7% w/w festgestellt. Durch eine viertägige

Trocknung bei 50 °C und 10 mbar reduzierte sich der Gewichtsverlust bis 200 °C auf 3% w/w. Mit grosser Wahrscheinlichkeit war also im ersten Fall noch Wasser an der Oberfläche der Partikel gebunden. Weiter ist aus dem Verlauf der TGA-Kurve ersichtlich, dass ein starker Gewichtsverlust von 74.5% zwischen ca. 300 und 580 °C stattfand, welcher der Degradation von DBSA zugeschrieben wird. Das bedeutet, dass die organische Schicht auf den Partikeln eine thermische Stabilität bis 300 °C aufwies. Über 600 °C blieb der Rest der Masse konstant bei 25.5% w/w. Dieser Massenrest ist etwas höher als die 23.1% Rutil, die mit der Titananalyse bestimmt wurden. Die kleine Differenz lässt sich durch die unvollständige Verbrennung des DBSA zu nichtflüchtigen Produkten, wie oberflächengebundene Titansulfate, erklären. Die organische Mikroelementaranalyse ergab folgendes Ergebnis (% w/w): C 46.64, H 6.72, S 6.85. Aus diesen Werten lässt sich ein DBSA-Gehalt des Pulvers von 70.4% w/w berechnen (entspricht dem Gewichtsverlust des Pulvers zwischen 300 und 580 °C). Bemerkenswerterweise lag der Chlorgehalt unter der Nachweisgrenze von 0.01% w/w. Dies bedeutet, dass höchstens eine vernachlässigbare Menge an Salzsäure, von der Synthese herrührend, an den Partikeln absorbiert war. Die kalorimetrische Untersuchung (DSC) von diesem Pulver zeigte keine Phasenübergänge von minus 100 - 400 °C. Dies steht im Kontrast zu kalorimetrischen Messungen des reinen DBSA, das bei minus 56 °C einen Phasenübergang zeigte, der auf eine Verfestigung des DBSA zurückgeführt wird. Aus diesen Messungen wurde geschlossen, dass das DBSA der modifizierten Partikel fest an der Oberfläche der Partikel gebunden ist und nicht mehr im flüssigen ungebundenen Zustand vorliegt.

Mit den bestimmten Gewichtsanteilen an DBSA und Rutil von 70.4% w/w bzw. 23.1% w/w kann mit Hilfe der Dichten (DBSA 1.06 g/ml [3], Rutil 4.23 g/ml [4]) ein Volumenverhältnis von DBSA zu Rutil von 12.1 berechnet werden. Wird dieses Volumenverhältnis von 12.1 auf sphärische Partikel mit einem Durchmesser von 2 nm angewandt, so führt das zu einer gleichmässigen DBSA-Schicht mit einer Dicke von 1.3 nm. Da die Länge eines ausgestreckten DBSA-Moleküls ca. 2.5 nm beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass eine Monolage an DBSA vorliegt [4].

Vom DBSA modifizierten Rutilpulver wurden 30 mg in 10 ml Toluol gelöst und ein Tropfen dieser Dispersion auf Kupfernetzchen gegeben. Die Untersuchung

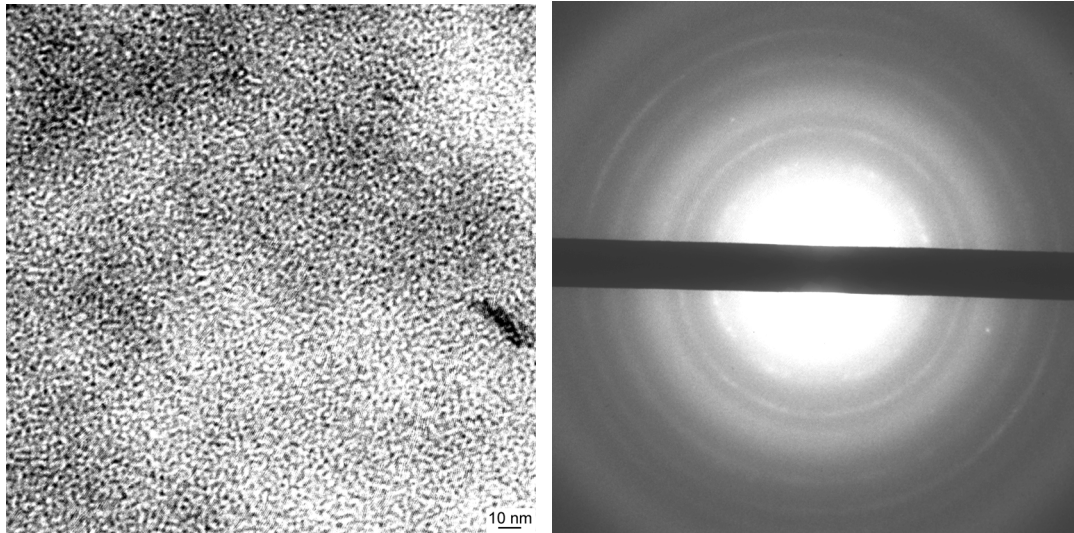


Abb. 6-2: TEM-Aufnahme von einer Probe, die aus 33% w/v Mischung aus DBSA-modifizierter Rutilpartikeln (schwarz) in Toluol hergestellt worden war (links), und ein Elektronenbeugungsbild dieser Mischung (rechts), das Rutilkristallstruktur zeigt.

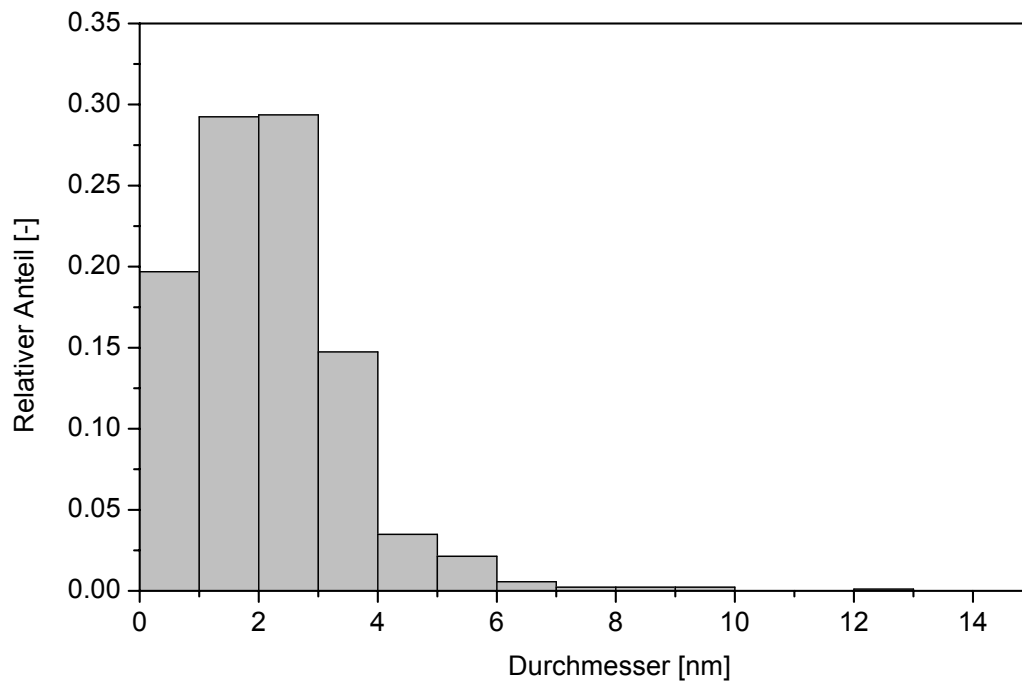


Abb. 6-3: Partikelgrößenverteilung der TEM-Aufnahme von Abbildung 6-2 links, der resultierende mittlere Partikeldurchmesser beträgt 2.2 nm.

dieser Netzchen mittels TEM zeigte dispergierte, kleine Partikel (Abb. 6-2 links). Eine Partikelgrössenauswertung dieser Aufnahme ergab einen mittleren Teilchendurchmesser von 2.2 nm (ohne DBSA) und keinen signifikanten Anteil an Partikeln über 10 nm. Das steht im Einklang mit den Ergebnissen aus den vorhergehenden Kapiteln, ebenso die Tatsache, dass mit Elektronenbeugung als einzige Kristallstruktur Rutil detektiert werden konnte.

Die oberflächenmodifizierten Partikel wurden in verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie Xylol, Dichlormethan oder n-Hexan dispergiert (10% w/v). In hohen Konzentrationen konnten die oberflächenmodifizierten Partikel sehr gut in Toluol dispergiert werden. Bei einer optischen Weglänge von 1 cm erschienen Dispersionen von 2 g/l für das Auge noch transparent. Sie zeigten einen minimalen Gelbstich, der aber auch bei moderaten Konzentrationen von purem DBSA in Toluol vorhanden war. Die, durch Photometrie erhaltenen, Absorptionsspektren zeigten von 400 bis 800 nm keine signifikante Streuung des Lichts für Konzentrationen bis 2 g/l (Abb. 6-4, 6-5). Unter 370 nm begann eine signifikante Absorption der UV-Strahlung. 99.9% dieser Strahlung waren bei ca. 330 nm absorbiert. Wie schon die Rutilpartikel in PVAL (Kapitel 4) zeigten auch die mit DBSA modifizierten Partikel ein konzentrationsabhängiges Verhalten der Lichtabsorption. Die Absorption der UV-Strahlung wurde bei höheren Konzentrationen an Rutilpartikeln zu grösseren Wellenlängen verschoben. Diese Resultate wurden reproduzierbar von sechs Ansätzen erhalten. Durch Verwendung des Natriumsalzes von DBSA anstelle von DBSA selbst wurden (zwei mal) vergleichbare Ergebnisse wie die oben beschriebenen erhalten.

Zur Herstellung von Verbundstoffen wurden mit DBSA modifizierte Partikel (50 mg) in Dichlormethan (20 ml) dispergiert und mit einer Polykarbonat- (PC) oder Polystyroidispersion (PS) in Dichlormethan (je 1g in 40 ml) gemischt. Anschliessendes Giessen in Kristallisationsschalen und Verdunsten des Lösungsmittels führte zu – fürs Auge – transparenten Filmen mit einem Gehalt von 4% w/w an modifizierten Partikeln. Im Absorptionsspektrum (Abb. 6-6) bzw. Transmissionsspektrum (Abb. 6-6) ist eine Streuung des Lichts zwischen 400 und 600 nm ersichtlich. Sie wird auf Agglomeration von Partikeln während der Filmherstellung zurückgeführt. Durch die geringe Konzentration an Rutil ist die Absorption der UV-Strahlung, gegenüber derjenigen von organi-

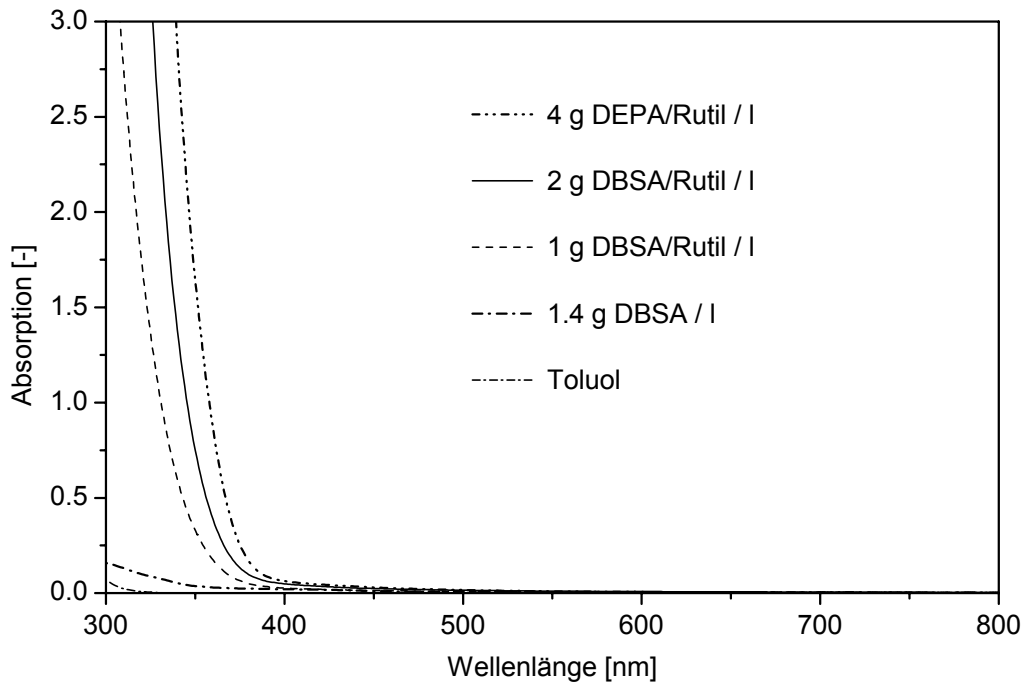


Abb. 6-4: UV/vis-Absorptionsspektren von mit DBSA oberflächenmodifiziertem Rutil in verschiedenen Konzentrationen in Toluol, sowie von DBSA in Toluol und Toluol selbst.

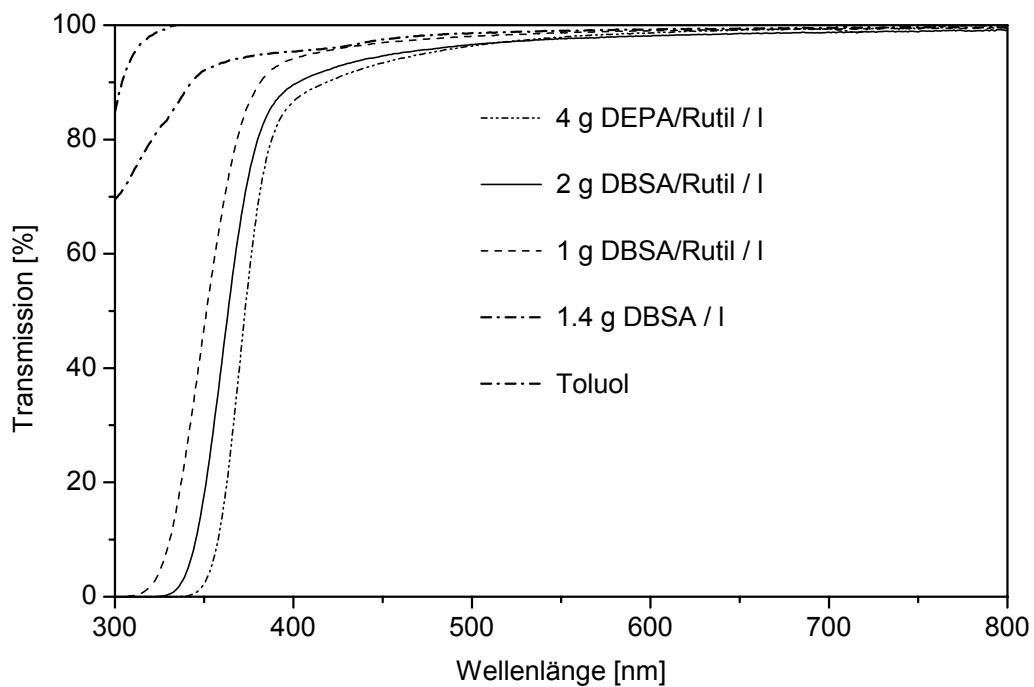


Abb. 6-5: Die Spektren der Abbildung 6-4 dargestellt als Transmissionsspektren.

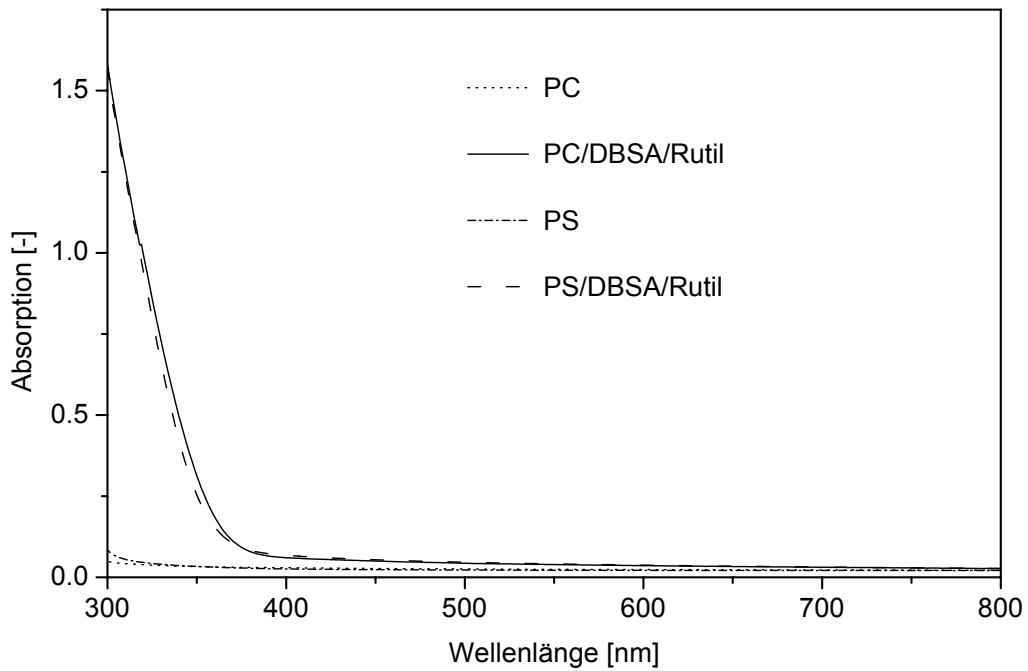


Abb. 6-6: Absorptionsspektren von PS und PC und von PS und PC mit 4% w/w mit DBSA oberflächenmodifiziertem Rutil. Die optische Weglänge wurde auf 100 μm normiert.

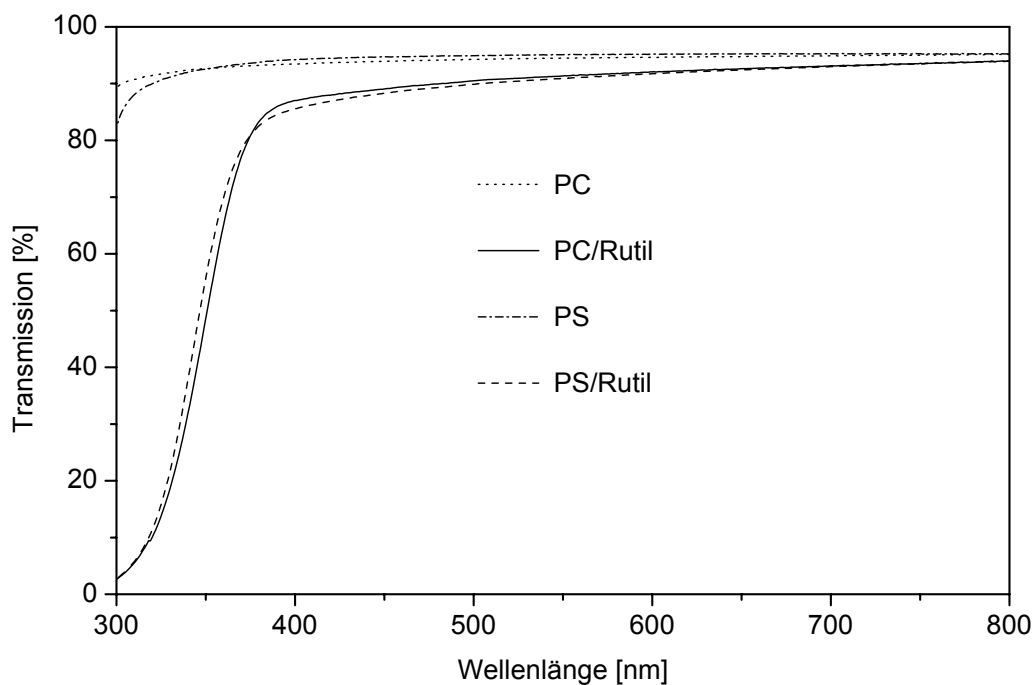


Abb. 6-7: Die Spektren der Abbildung 6-6 dargestellt als Transmissionsspektren.

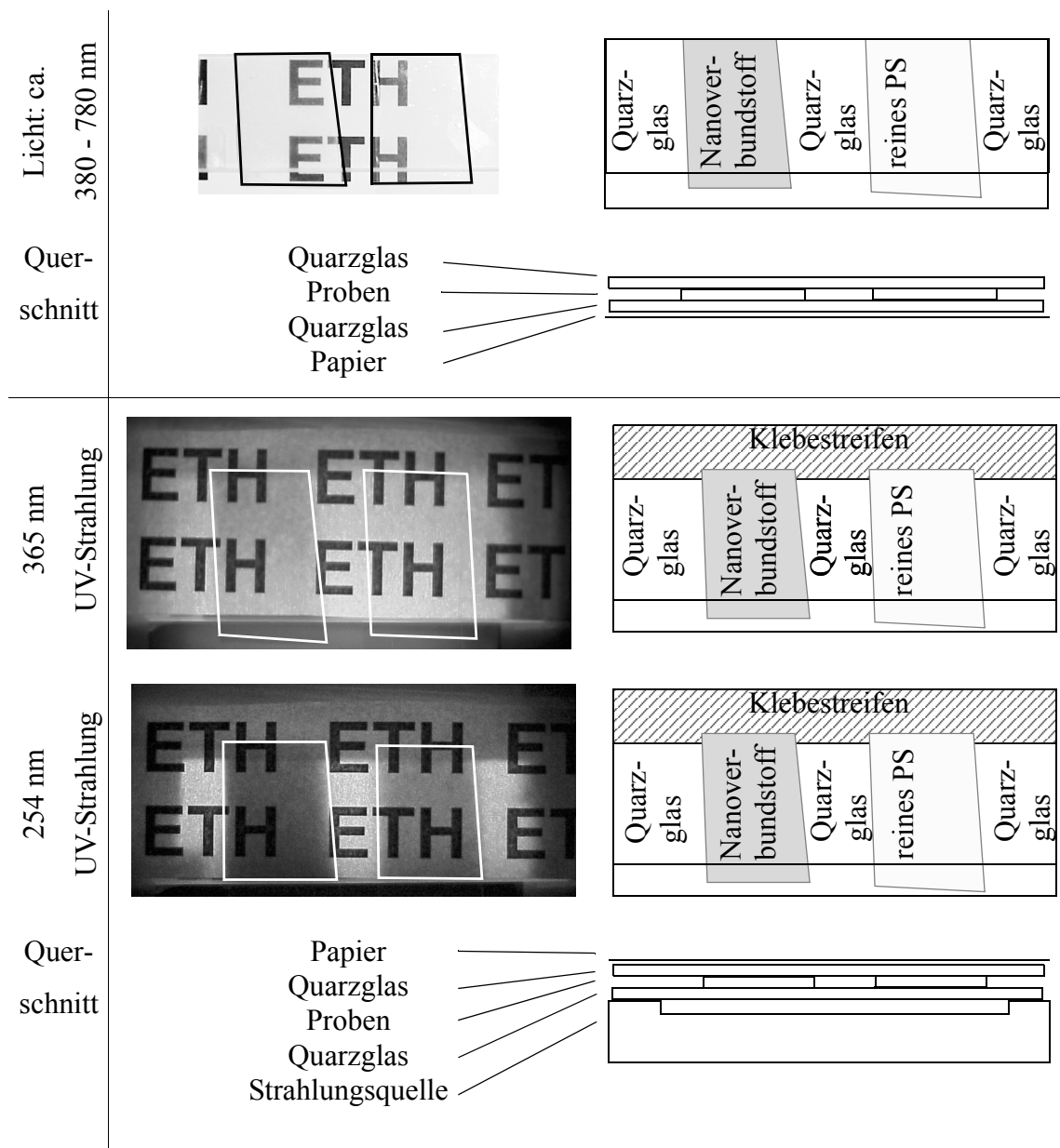


Abb. 6-8: Filme die aus reinem PS und PS mit 4% w/w mit DBSA oberflächenmodifiziertem Rutil, die von verschiedenen Lichtquellen bestrahlt werden (von oben): Tageslicht (ca. 380 - 780 nm), 365 nm Wellenlänge und 254 nm Wellenlänge.

schen Dispersionen stark vermindert. Zur besseren Darstellung der optischen Eigenschaften von PS-Rutil-DBSA-Nanoverbundwerkstoffen wurden diese zwischen zwei Quarzglasplatten geklemmt und ein bedrucktes Blatt Papier entweder auf (Abb. 6-8 a und b) oder unter die Probe gelegt (Abb. 6-8 c). Aus diesen Abbildungen wird deutlich, dass bei Tageslicht die Nanoverbundwerkstoffe eine etwas grössere Absorption besitzen (Abb. 6-8 c) als die reinen PS-Filme, welche nahezu unsichtbar (glasklar) sind.

Aber bei Belichtung mit UV-A (365 nm Wellenlänge) wird deutlich, dass die Nanoverbundwerkstoffe ca. 30% des Lichtes (gemäss Abb. 6-6 und 6-7) absorbierten während der Vergleichsfilm aus reinem PS keine Absorption zeigte. Wurden die Proben nun mit UV-C (254 nm Wellenlänge) belichtet, so wird ersichtlich, dass der Nanoverbundwerkstoff nahezu 100% der Strahlung absorbierte. Durch die im Polystyrol vorhandenen Benzolringe absorbiert bei dieser Wellenlänge aber auch der reine PS-Film ca. 60% der Strahlung.

Durch die beschriebene Prozedur ist es möglich, die in-situ hergestellten Rutilnanopartikel zu modifizieren, in einen vorwiegend apolaren Zustand zu bringen, und sie von der wässrigen Phase zu separieren und zu isolieren. In organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol oder Hexan konnte dieses Pulver gut dispergiert werden, wobei eine sehr gute Transparenz im sichtbaren Bereich des Lichts und eine gute Absorption der UV-Strahlung erhalten wurde. Die Absorptionseigenschaften dieser Dispersionen waren vergleichbar mit denjenigen der Nanoverbundwerkstoffe aus Rutil und PVAL, die in Kapitel 4 beschrieben wurden. Die durch Mischen dieser Dispersionen mit Polymerlösungen und anschliessendem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Filme zeigten nicht mehr die gleichen Absorptionseigenschaften. Es konnte nicht die gleiche Menge an Rutil, bei gleichzeitiger Transparenz im sichtbaren Bereich des Lichts, in die Polymermatrix (PC oder PS) eingebracht werden wie in eine PVAL-Matrix. Einerseits war das auf die, oben beschriebene, Oberflächenmodifikation zurückzuführen, aber auch auf die Herstellungsmethode der Filme. Es ist durchaus möglich, dass durch eine weitere Optimierung der Parameter bei der Filmherstellung oder durch vorangehendes Mischen der Komponenten (Polymer und modifizierte Nanopartikel) in einem Extruder noch verbesserte Absorptionseigenschaften dieser Nanoverbundwerkstoffe erzielt werden könnten.

6.1.2 Oberflächenmodifikation mit DEPS

Analog zu der oben beschriebenen Oberflächenmodifikation mit DBSA wurden 200 mg DEPS zur Rutildispersion gegeben, nachdem die Rutildispersion 65 Minuten auf 60 °C gehalten worden war. Nach der Separationsprozedur (Kapitel 6.3.1) wurden 180 mg eines weisslichen Pulvers erhalten, die einer Ausbeute von ca. 0.8% am

theoretisch möglichen TiO_2 -Gehalt entsprechen. Die Ausbeute war also bedeutend geringer als die von mit DBSA modifizierten Rutilpartikeln. Das lässt darauf schliessen, dass unter den verwendeten Bedingungen die Ladung des DEPS viel weniger zur Oberflächenladung des Rutils kompatibel ist. Die Partikel, bis auf einige Ausnahmen, wurden entweder nicht bzw. ungenügend mit DEPS bedeckt oder die Bindung zwischen dem Phosphat und Rutil ist so schwach, dass das Phosphat durch die Separationsprozedur wieder abgewaschen wurde.

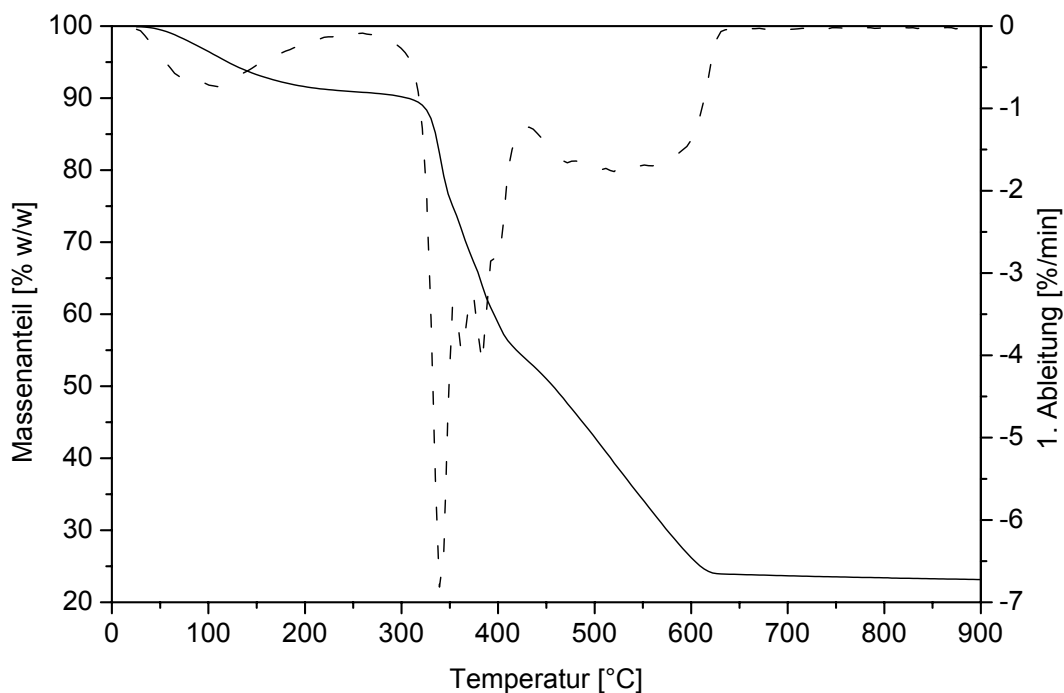


Abb. 6-9: Typischer prozentualer Massenverlust (volle Linie) und erste Ableitung (gestrichelte Linie) von mit DEPS modifizierten Rutilpartikeln.

Mittels thermogravimetrischer Analyse wurde ein Gehalt an TiO_2 von 23.2% w/w berechnet (Abb. 6-9). Der Gewichtsverlust bis 200 °C lässt darauf schliessen, dass auch in diesem Pulver ein Anteil von 7% w/w Wasser vorhanden ist. Der Gehalt an TiO_2 sowie Wasser ist vergleichbar mit obigen Resultaten mit DBSA. Gewisse Abweichungen zeigten sich jedoch bei den Partikelgrößenverteilungen, die aus den TEM-Aufnahmen berechnet wurden (Abb. 6-10 und 6-11). Die mit DEPS modifizierten Partikel zeigten einen etwas grösseren durchschnittlichen Durchmesser von 3.8 nm (DBSA 2.2 nm) und damit einhergehend eine deutliche breitere Verteilung des Durchmessers bzw. eine Verschiebung zu grösseren Durchmessern (Abb. 6-11). Wahrschein-

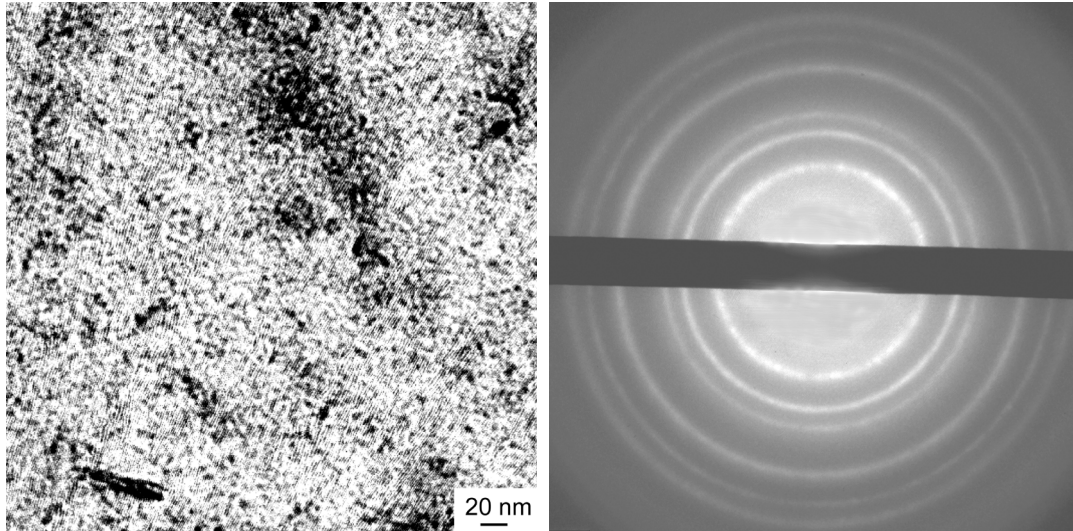


Abb. 6-10: TEM-Aufnahme von einer Probe, die aus einer 33% w/v Mischung aus DEPS-modifizierten Rutilpartikeln (schwarz) in Toluol hergestellt worden ist (links) und ein Elektronenbeugungsbild dieser Mischung (rechts), das eindeutig Rutilkristallstruktur zeigt.

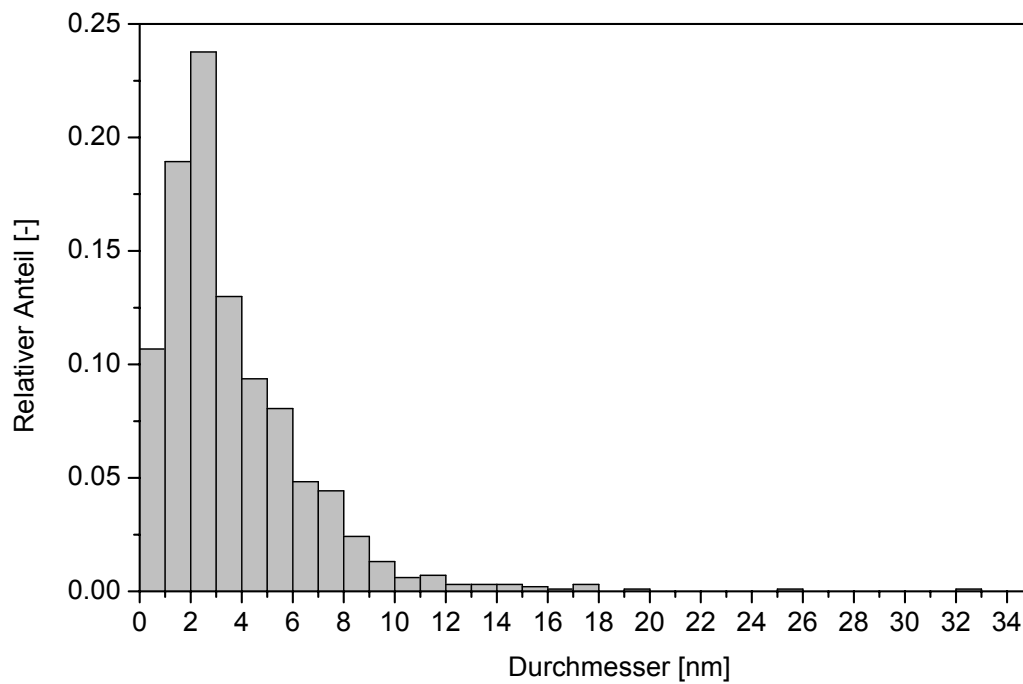


Abb. 6-11: Partikelgrößenverteilung der TEM-Aufnahme von Abbildung 6-10 links, der resultierende mittlere Partikeldurchmesser beträgt 3.8 nm.

lich fand während der Modifikation bzw. Separationsprozedur eine weitergehende Agglomeration der Rutilpartikel statt. Diese Vermutung lässt sich auch dadurch erhärten, dass die Ausbeute an modifizierten Rutilpartikeln sehr klein war bzw. das Phosphat unter den gegebenen Bedingungen nicht die ideale Substanz zur Oberflächenmodifikation ist.

Das weissliche DEPS-TiO₂-Pulver konnte ebenfalls in Xylol, Dichlormethan, Hexan und Toluol dispergiert werden (10% w/v). Für das Auge vollständig transparente Dispersionen waren jedoch nicht herzustellen, da immer einzelne grössere Partikel in der Dispersion vorhanden waren, auch wenn die Dispersionen 30 Minuten ins Ultraschallbad gehalten wurden. Aus der Photometrie ist dieser Sachverhalt allerdings nicht ersichtlich (Abb. 6-4). Die erhaltenen Kurven zeigten im Gegenteil auch bei höheren Konzentrationen als bei DBSA (4 g modifiziertes Pulver pro Liter Volumen) eine gute Transparenz im Bereich von 400 - 800 nm. Bei 350 nm wurden 99.9% der UV-Strahlung absorbiert. Diese Resultate wurden reproduzierbar bei drei Ansätzen erhalten.

Die mit organischen Lösungsmitteln und DEPS modifizierten Rutilpartikeln erhaltenen Dispersionen zeigten durchaus zu denjenigen, mit DBSA modifizierten Rutilpartikeln, vergleichbare Absorptionseigenschaften. Aber die Ausbeute der mit DEPS modifizierten Partikel war bedeutend (ca. 10 mal) geringer. Die Ursache dieser geringeren Ausbeute liegt mit grosser Wahrscheinlichkeit in den, unter den gegebenen Bedingungen, verschiedenen Deprotonierungseigenschaften dieser Tenside. Die obenstehenden Resultate zeigen, dass DBSA dem DEPS als Tensid zur Oberflächenmodifikation von Rutilnanopartikel vorzuziehen ist.

6.1.3 Weitere Tenside

Weitere Experimente wurden mit Tensiden wie Ethansulfonsäure/Propan-sulfonsäure (PSA), Octylsulfonsäure Natriumsalz, Natriumlauryl-sulfat, Ethylenglycol-methacrylat und Toluolsulfonsäure Natriumsalz unternommen. Es wurde analog zu obigen Experimenten verfahren, wobei bei Pulvern 200 mg Tensid und bei Flüssigkeiten 1 ml bzw. ein Gemisch von 0.5 ml Ethansulfonsäure und 1 ml Propansulfonsäure verwendet wurde. Ausser bei den PSA-modifizierten Proben wurden unzureichende

Mengen an Pulver erhalten. Von den Experimenten mit PSA wurden 1.6 g weissliches Pulver erhalten. Dieses war aber in organischen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich. Es konnten jedoch minimale Mengen dieses Pulvers, unter Ausbildung einer von Auge sichtbaren Trübung, in Wasser gelöst werden. Mangels Verwendungszweck und Trübung des Wassers wurde von einer weitergehenden Charakterisierung abgesehen.

6.2 Schlussfolgerungen

Zugabe von DBSA oder DEPS zu einer Rutildispersion und anschliessendes Separieren des resultierenden Materials mit apolarer Oberfläche durch Ausschütteln mit Toluol führte zu einem beige (DBSA) bzw. weisslichem (DEPS) Pulver. Dieses Pulver bestand – gemäss Analyse von Elektronenbeugungsbildern – aus Rutil, der vom jeweiligen Tensid umhüllt war. Das wurde einerseits durch die thermogravimetrische Analyse bewiesen, mit der ein anorganischer Anteil von jeweils rund 25% w/w bestimmt wurde, und andererseits dadurch, dass sich die Pulver in organischen Lösungsmitteln dispergieren liessen. Die Dispergierbarkeit wurde ersichtlich durch photometrische Messungen relativ konzentrierter Dispersionen in Toluol (DBSA 2 g/l; DEPS 4 g/l), welche nahezu vollständige Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich und fast vollständige Absorption der UV-Strahlung bei Wellenlängen unterhalb ca. 340 nm zeigten. Mit DBSA-modifizierten Pulvern wurden genügend grosse Mengen erhalten, um durch Dispergieren in PC- oder PS-Lösungen, Giessen in Kristallisationsschalen und anschliessendem Verdunsten des Lösungsmittels transparente Filme zu erhalten. Die Transparenz im sichtbaren Bereich war allerdings nur bei relativ niedrigen Konzentrationen von 4% w/w Partikeln gegeben, und die UV-Strahlung wurde zu ca. 97% bei 300 nm absorbiert. Das DEPS-modifizierte Pulver wurde nur in einer Ausbeute von ca. 0.8% erhalten, was nicht genügte, um dieses in Polymere einzubringen. Die geringe Ausbeute lässt sich dadurch erklären, dass die Ladung von DEPS, unter den Synthesebedingungen, weniger kompatibel zu derjenigen von Rutil (vergleiche mit Kapitel 1.2.3 und Gl. 1-8 bis 1-10) ist als zum Beispiel DBSA. Es wurde grundsätzlich gezeigt, dass die Rutilnanopartikel auf diesem Weg in vorwiegend apolaren Polymeren dispergiert werden können. Wie schon bei den PVAL-Rutil-Nanoverbundstoffen erwähnt, braucht es auch bei diesen Materialien noch zeitaufwendige Anpassungen (Isolation der Partikel) bis sie kommerziell genutzt werden können.

6.3 Experimenteller Teil

Tabelle 6-1: Liste der benutzten Reagenzien.

Abkürzungen	Chemikalien	Bezugsquelle	M [g/mol]
	Titantetrachlorid (TiCl ₄)	Fluka, Buchs CH	189.69
	Salzsäure 37% (HCl)	Fluka, Buchs CH	36.46
	Wasser, deionisiert (H ₂ O)	Labor	18.02
DBSA	4-Dodecylbenzolsulfonsäure (C ₁₈ H ₃₀ O ₃ S)	Fluka, Buchs CH	326.49
DEPS	Mono- <i>n</i> -dodecylesterphosphorsäure Natriumsalz (C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P)	TCI, Tokyo J	266.32
	Toluol (C ₆ H ₅ CH ₃)	Baker, Deventer NL	92.14
	Dichlormethan (CH ₂ Cl ₂)	Baker, Deventer NL	84.24
PSA	1-Propansulfonsäure 98% (C ₃ H ₈ O ₃ S)	Acros, Geel B	124.16
ESA	Ethansulfonsäure (C ₂ H ₆ O ₃ S)	Fluka, Buchs CH	110.13
DBSN	Dodecylbenzolsulfonsäure Natriumsalz (C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S)	Fluka, Buchs CH	348.48
BSA	4-Vinylbenzolsulfonsäure Natriumsalz (C ₈ H ₇ NaO ₃ S)	Fluka, Buchs CH	206.20
NLS	Natriumlaurylsulfat (C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S)	Fluka, Buchs CH	288.38
OSA	1-Octansulfonsäure Natriumsalz monohydrat (C ₈ H ₁₇ NaO ₄ S•H ₂ O)	Fluka, Buchs CH	234.29
EGMP	Ethylenglycolmethacrylatphosphat (C ₆ H ₁₁ O ₆ P)	Aldrich, Buchs CH	210.13

6.3.1 Synthese

Die Rutilpartikel wurden gemäss Vorschrift in Kapitel 2.5.1 synthetisiert. Nachdem die entsprechende Dispersion (756 ml) während 65 Minuten auf 60 °C gehalten worden war, wurde unter Rühren 2 ml DBSA dazugegeben. Zehn Minuten später wurde die Mischung in einen Scheidetrichter geleert. Es wurden 200 ml Toluol dazugegeben und während mindestens einer Minute kräftig geschüttelt. Nach 22 Stunden wurde die Toluolfraction in einen Birnkolben gegeben und mittels eines Rotationsverdampfers (Büchi R-114, Flawil CH) während 20 Minuten bei 40 °C und 50 mbar eingedickt. Zur wässrigen Phase wurden wieder 200 ml Toluol gegeben und die Mischung mindestens eine Minute geschüttelt. Nach drei Stunden Ruhezeit wurde die Toluolfraction zum verbliebenen Konzentrat gegeben und nach obenstehenden Bedingungen eingedickt. Die wässrige Phase wurde zweigeteilt und je 200 ml Toluol und Wasser dazugegeben. Nach Schütteln und zweistündiger Ruhezeit wurden die klaren wässrigen Phasen weggeschüttelt und die Toluolphasen in den Rundkolben zu den anderen gegeben und wiederum eingedickt (30 Minuten, 40 °C und 50 mbar). Zum verbleibenden Rückstand wurden 300 ml Wasser dazugegeben, dann wurde der Scheidetrichter geschüttelt und für eine Stunde stengelassen. Die Toluol- und Schaumphase wurde in den Rundkolben mit dem Toluolkonzentrat gegeben und mittels des Rotationsverdampfers wurde das Toluol vollständig verdampft. Der bräunliche Rückstand wurde mit 300 ml Dichlormethan gelöst und zusammen mit 300 ml Wasser im Scheidetrichter geschüttelt. Nach dreistündigem Ruhen wurde die Dichlormethanphase abgetrennt und langsam im Rotationsverdampfer während 60 Minuten bei 40 °C und langsam auf 50 mbar abgesenktem Druck verdampft. Der Rückstand wurde mit 30 ml Dichlormethan gelöst und in eine Kristallisationsschale gegossen. Nach mehreren Stunden bei Umgebungsbedingungen wurden 1.8 g eines beigen Pulver aus der Kristallisationsschale gewonnen.

Um die Proben mit DEPS zu modifizieren, wurde analog der obigen Prozedur mit DBSA verfahren, wobei 200 mg DEPS anstelle des DBSA verwendet wurden.

6.3.2 Analysemethoden

Differenzialraster-Kalorimetrie (DSC): Diese Messungen wurden mit einem Netzsch DSC 200 durchgeführt, wobei unter Stickstoffatmosphäre und einer Heizrate von 10 K/min gemessen wurde.

Thermogravimetrische Analyse (TGA): Das Standardgerät für die Bestimmung des Gewichtsanteils von anorganischen Material war ein Netzsch (Selb D) TG 209 mit einem TASC 414/3 Controller. Es wurde mit 20 K/min unter Luftatmosphäre aufgeheizt. Die Proben für die Belichtungsexperimente wurden mit einem Perkin-Elmer TGA7 System, das mit Perkin-Elmer Pyris Software (Perkin Elmer, Hünenberg CH) kontrolliert wurde, gemessen. Die Heizrate betrug ebenfalls 20 K/min, wobei von 50 - 900 °C unter Luft (50 ml/min) gemessen wurde.

Elementaranalyse: Die mikroelementare Analyse, um die chemische Zusammensetzung der synthetisierten Nanoverbundwerkstoffe zu identifizieren - Gehalte an Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Wasserstoff (H), Schwefel (S), Chlor (Cl) - wurde vom Servicedienst des analytischen Labors für organische Chemie an der ETHZ durchgeführt.

Titananalyse: Der Titangehalt wurde bestimmt durch Auflösen der Proben in einer Mischung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid und mittels induktiv gekoppelter, plasma-optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES). Diese Messungen wurden durchgeführt von Max Steidle (Peter Link AG, Ebnet-Kappel CH).

UV/vis-Spektroskopie: Die Absorptions-Spektren wurden mittels eines Lambda 900 Spektrometers (Perkin Elmer) erhalten. Sie wurden im Bereich von 200 - 800 nm mit einer Abtastgeschwindigkeit von 375 nm/min und einer Spaltweite von 1 nm aufgezeichnet. Die Grundlinie wurde mit einer 1 cm dicken Quarzglaszelle im Probenstrahl und Luft im Referenzstrahl aufgezeichnet. Diese Quarzglaszelle wurde danach auch für die Messungen der Dispersionen in Kapitel 2 verwendet.

Belichtung: Für die Belichtung wurden die Filme zwischen zwei Quarzglasplatten (Suprasil 1 von Wisag, Zürich, CH) geklemmt. Die UV-Strahlungsquelle wurde von Fisher Scientific (Wohlen, CH) bezogen. Bei 254 nm Wellenlänge betrug die Intensität gemäss Hersteller $265 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und bei 365 nm Wellenlänge $350 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Das verwendete, chlorfrei gebleichte Papier (standard Laserdruckerpapier) wies eine Dichte von $80\text{g}/\text{m}^2$ auf.

Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM): Für die visuelle Darstellung der TiO_2 -Partikel und der Bestimmung ihres Kristallgitters wurde ein Zeiss EM 912 Omega mit "ProScan slow scan CCD camera" benutzt (LEO Elektronenmikroskopie GmbH, Oberkochen D). Das Mikroskop besitzt eine Beschleunigungsspannung von 100 kV. Die Proben dazu wurden hergestellt, indem 28 mg der beschichteten Partikel in 10 ml Toluol gegeben und anschliessend bei Raumtemperatur (ca. 25°C) während 30 Minuten im Ultraschallbad dispergiert wurden. Ein Tropfen (Pasteur Pipette) davon wurde auf ein 400 mesh Kupfernetzchen (EMS, Fort Washington PA, USA) gegeben und während mindestens vier Stunden getrocknet. Die Beugungsbilder von Rutil [5] wurden mit der (111) Netzebene von Gold [6] geeicht. Danach wurden die relativen Positionen der Beugungslinien zu der intensivsten Linie zur Identifikation von Rutil verwendet [7][8].

6.4 Literaturnachweis

- [1] M. J. Rosen, *“Surfactants and Interfacial Phenomena”*, John Wiley and Sons, New York 1978.
- [2] *“Römpp Lexikon Chemie, Band 3”*, 10th ed., J. Falbe, M. Regnitz, Eds., Thieme Verlag, Stuttgart 1999, p. 2209.
- [3] Fluka Laboratory Chemicals Catalogue, 2001.
- [4] *“Handbook of Chemistry and Physics”*, 76th ed., D. R. Lide, Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida 1995.
- [5] JCPDS – International Centre for Diffraction Data, Version 1.13c, PDF card 21–1276, Pennsylvania 1996.
- [6] JCPDS - International Centre for Diffraction Data, Version 1.13c, PDF card 4-784, Pennsylvania, 1996.
- [7] A. W. Agar, R. H. Alderson, D. Chescoe, *“Principles and Practice of Electron Microscope Operation”*, 6th ed., North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1987.
- [8] D. L. Misel, *“Image Analysis Enhancement and Interpretation”*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1978.

7 Bestimmung der Brechzahl transparenter Nanoverbundwerkstoffe mit modifizierter Immersionsmethode

Die Brechzahl ist eine Schlüsseleigenschaft von Materialien in Bezug auf die optischen Eigenschaften, und es erstaunt daher nicht, dass zahlreiche Methoden zu ihrer Bestimmung entwickelt wurden [1]. Wie in der Einleitung (Kapitel 1.3.2) dargelegt, ist es wegen der hohen Anforderungen – in mikro- und makroskopischen Größenordnungen – an die Probengeometrie schwierig, mit gängigen Methoden die Brechzahl von Festkörpern zu bestimmen. Methoden, welche eine Bestimmung der Brechzahl von Festkörpern mit rauher Oberfläche oder irregulären Geometrien erlauben, basieren auf einer Abhängigkeit unterschiedlicher Lichtausbreitung in der Probe und seiner Umgebung. Die Brechzahl von monodispersen Pulvern konnte zum Beispiel durch Extrapolation eines Maximums der Mie-Streuung [2], welches von einem wellenlängenabhängigem Minimum der Transparenz der Probe herrührte, bestimmt werden [3].

Ein Maximum an Transparenz einer Probe würde erreicht werden, wenn diese Festkörperprobe und ihre Umgebung – eine Immersionsflüssigkeit (Eintauchflüssigkeit) – nahe beieinander liegende Brechzahlen besitzen würden. In diesem Fall kann die Probe visuell nicht mehr von der Immersionsflüssigkeit unterschieden werden, sie “verschwindet” (Abb. 1-8). Dieses in der Anwendung unter Umständen mühevoll Prinzip wird, meist in Kombination mit einem Phasenkontrastmikroskop [4], für die Ermittlung von Brechzahlen von Kunststoffen [5] oder Mineralien [6] angewendet. Nachfolgend wird nun eine Immersionsmethode beschrieben, bei der das Mikroskop durch ein UV/vis-Spektrometer ersetzt wird. Dies erlaubt die Bestimmung der Brechzahl bei konstanter Wellenlänge und Temperatur durch Interpolation von Absorptionswerten, ohne dass eine langwierige Suche nach einer Flüssigkeit mit der selben Brechzahl wie der eingetauchte Festkörper nötig ist. Bei ansprechender Genauigkeit besitzt diese Methode überdies den Vorteil, dass die Oberfläche der Probe nur aufgeraut werden muss und nicht mit aufwendigen Verfahren in einen mikroskopisch glatten, planparallelen Zustand gebracht werden muss. Die experimentellen Ergebnisse der Bestim-

mung der Brechzahl mit der modifizierten Immersionsmethode wurden zudem mit einer Modellierung untermauert.

Die Immersionsmethode, kombiniert mit UV/vis-Spektroskopie, wurde in der Literatur übrigens nicht zur Bestimmung der Brechzahl selbst, sondern zur Bestimmung der Dispersionskurve von Pulvern eingesetzt. Dabei wurde die Temperaturabhängigkeit der Brechzahl ausgenutzt [7], d. h. die Messwerte wurden explizit bei nicht konstanten Temperaturen erhalten, was aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Brechzahlen einen gewissen experimentellen Fehler nach sich zieht.

7.1 Resultate – Diskussion

7.1.1 Modellberechnungen

Die Transmission T von Licht, das durch eine planparallele Probe geht, ist gegeben durch die folgende Gleichung 7-1 mit n_1 als Brechzahl des Substrates und n_2 als Brechzahl der Umgebung [2].

$$T = \frac{4 \cdot n_1 \cdot n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (7-1)$$

Die erste Ableitung dieser Gleichung zeigt, dass das Maximum an Transmission erreicht wird, wenn die beiden Brechzahlen gleich sind (Abb. 7-1). Prinzipiell kann also, wie in der Einleitung erwähnt, das Transmissionsmaximum dadurch bestimmt werden, dass eine Probe in Flüssigkeiten mit verschiedenen Brechzahlen eingetaucht wird, bis diejenige Flüssigkeit mit der gleichen Brechzahl wie die der Probe gefunden wird. Allerdings sind die Unterschiede in der Transmission nahe der Brechzahl der Probe gering (Abb. 7-1), was eine visuelle Ermittlung des Transmissionsmaximums erschwert. Es wird jedoch im folgenden gezeigt, dass durch Aufrauen der Probe das Transmissionsmaximum akzentuiert werden kann. Die Brechzahlen der Proben werden durch Messung von Transmissionswerten von verschiedenen Immersionsflüssigkeiten, deren Maximum gefittet wird, durch Interpolation erhalten.

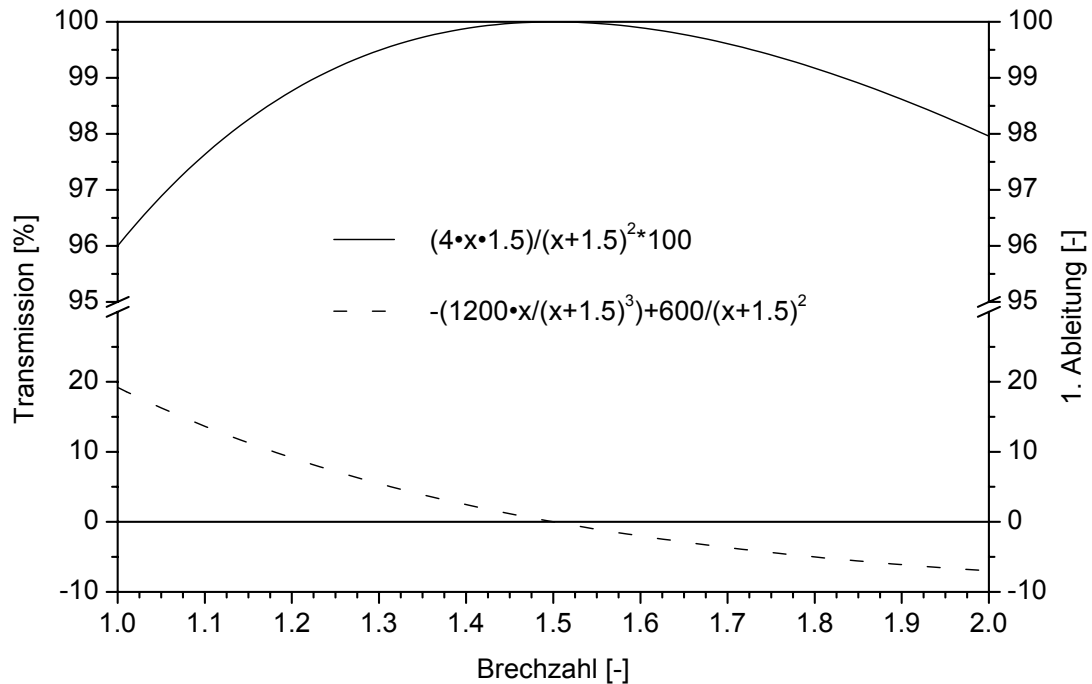


Abb. 7-1: Darstellung der Gleichung 7-1 mit einem angenommenen Brechungsindex von 1.5 für n_1 (durchgezogenen Linie). Die gestrichelte Linie zeigt die erste Ableitung der Gleichung 7-1. Sie besitzt eine Nullstelle für $n_1 = n_2$, hier 1.5.

Verschiedene Mechanismen dürften die Lichtstreuung an rauen Flächen beeinflussen, da diese meist Rauigkeiten in verschiedenen Größenordnungen aufweisen. Die Lichttransmission durch Proben mit rauer Oberfläche, die in Medien mit verschiedenen Brechzahlen eingetaucht sind, kann mit einem “facet model” [8][9] dargestellt werden. In diesem Model wird angenommen, dass das Licht an einer rauen dielektrischen Fläche gestreut wird. Diese Fläche wird durch die R_q -Rauigkeit (σ) über der dazugehörigen Länge (L) charakterisiert, wobei diese Größen über der verwendeten Wellenlänge des Lichts liegen (Abb. 7-2). Die lokale Steigung s wird definiert durch den Winkel, der von der Oberflächennormalen n und der gemittelten Normalen z eingeschlossen wird. Es wird nun angenommen, dass die Höhen der Spitzen (Rauigkeit) einer Gaussverteilung (Gl. 7-7) folgen. Das führt zur folgenden Verteilung $P_s(s)$ der lokalen Steigung s (Gl. 7-2):

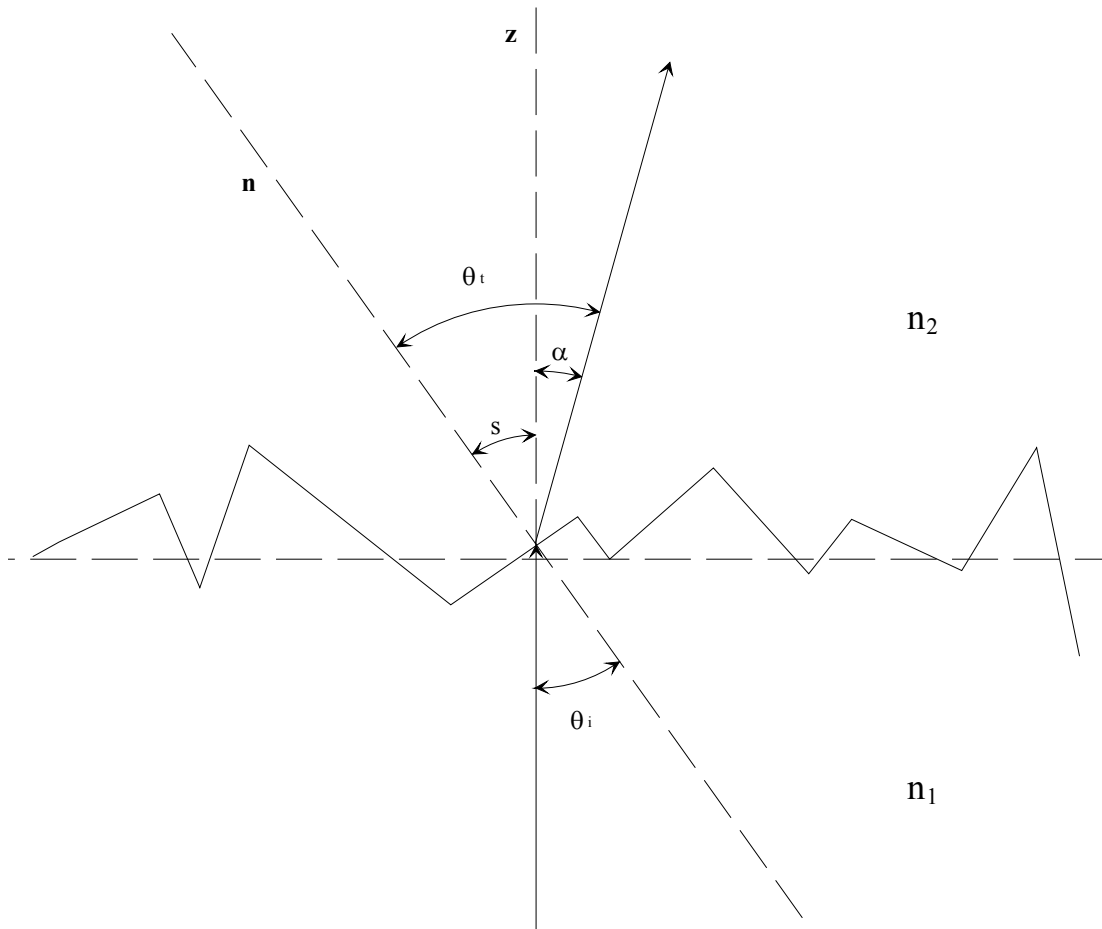


Abb. 7-2: Schematische Darstellung des Aufbaues und der Parameter des "facet model" zur Beschreibung der Lichttransmission durch eine raue Oberfläche bei verschiedenen Brechzahlen (hier mit $n_1 > n_2$).

$$P_s(s) = \frac{L/\sigma}{2\sqrt{\pi\cos^2(s)}} \exp\left[-\frac{(L\tan s)^2}{4\sigma^2}\right] \quad (7-2)$$

Weiter wird angenommen, dass das der Lichtstrahl vom Medium 1 mit Brechungsindex n_1 unter dem lokalen Einfallswinkel θ_i , welcher der lokalen Steigung s entspricht, auf die Probe (mit Brechungsindex n_2) trifft und sie unter dem lokalen Durchlasswinkel θ_t durchquert. Dieser Durchlasswinkel θ_t kann, bezogen auf die gemittelte Normale z , definiert werden als Winkel α (Gl. 7-3):

$$\begin{cases} \alpha = \theta_i - s & \text{for } n_1 > n_2 \\ \alpha = \theta_i + s & \text{for } n_1 < n_2 \\ \alpha = 0 & \text{for } n_1 = n_2 \end{cases} \quad (7-3)$$

Die lokalen Einfallswinkel θ_i und Durchlasswinkel θ_t stehen aber auch über das Gesetz von Snellius [2] in Beziehung zueinander (Gl. 7-4, und siehe auch in der Einleitung Gl. 1-16).

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t \quad (7-4)$$

Weiter wird angenommen, dass das einfallende Licht unpolarisiert ist. Damit folgt für einen lokalen Einfallswinkel $s (= \theta_i)$ eine totale Lichtdurchlässigkeit $T(s)$, die mittels der Gleichung 7-5 beschrieben wird [2]:

$$T(s) = \frac{1}{2} [T_s(s) + T_p(s)] \quad (7-5)$$

Die Parameter dieser Gleichung (7-5) werden wie folgt beschrieben: $T_s(s)$ entspricht der Durchlässigkeit von senkrecht polarisiertem Licht und dementsprechend $T_p(s)$ der Durchlässigkeit von parallel polarisiertem Licht. Für eine praktische Anwendung ist nun aber die Intensität $\langle T_\alpha \rangle$ des entlang der z-Achse durchgelassenen Lichtes von Interesse (Gl. 7-6). Diese Intensität kann zum Beispiel mit einem UV-Spektrometer gemessen werden, wobei der Winkel α begrenzt ist (typische Werte um 1°).

$$\langle T_\alpha \rangle = \int_{s_1}^{s_2} T(s) P_s(s) ds \quad (7-6)$$

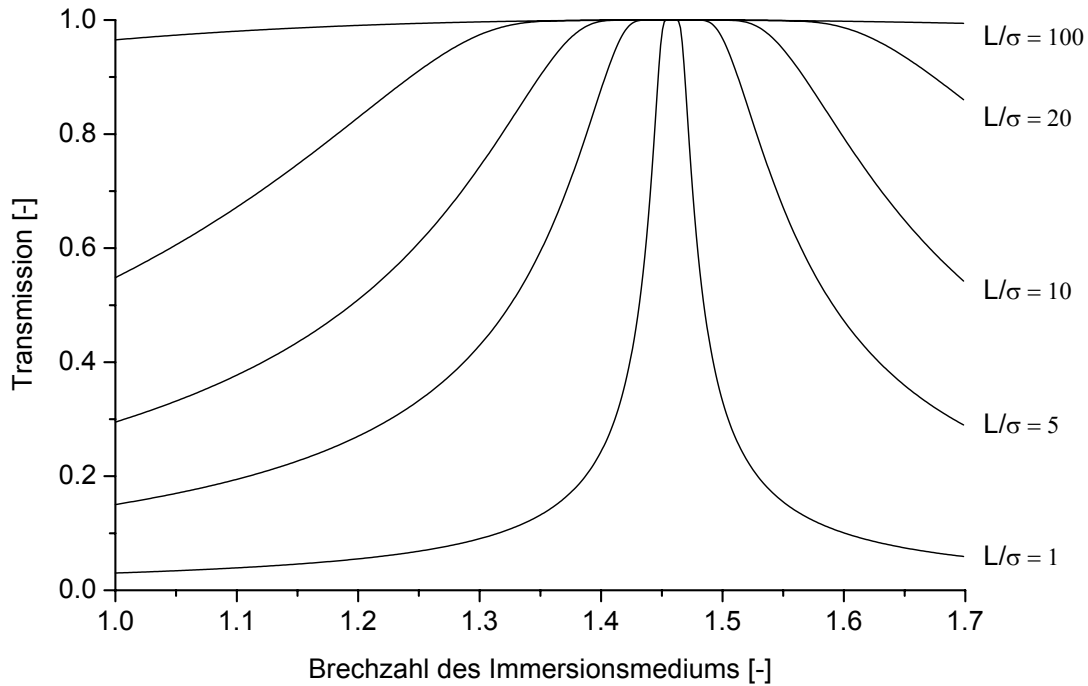


Abb. 7-3: Gemäss dem "facet model" berechnete Transmission des Lichts durch eine Probe mit einer Brechzahl von 1.458 (entspricht der Brechzahl von Quarzglas) und verschiedenen Rauigkeiten (glatte Oberfläche entspricht $L/\sigma = 100$) für einem Winkel α von $\pm 1^\circ$.

In dieser Gleichung 7-6 wird der Integrationsbereich durch s_1 und s_2 , Werten von s , begrenzt, die über die Gleichungen 7-4 und 7-5 einem Winkel α von zum Beispiel 1° bzw. -1° entsprechen. Das kann nun für verschiedene Rauigkeiten L/σ , mit einem definierten Bereich für das transmittierte Licht (ein kleiner Kegel der durch den Winkel $\alpha = \pm 1^\circ$ begrenzt wird), graphisch dargestellt werden (Abb. 7-3). Daraus wird ersichtlich, dass im Falle einer glatten Oberfläche ($L/\sigma \gg 1$) und kleinen Unterschieden in den Brechzahlen (n_1 entspricht Immersionsmedium und n_2 hier einem Wert von 1.458, der dem von Quarzglas entspricht) oder aber nur bei kleinen Brechzahlunterschieden, der grösste Teil des eingestrahlt Licht entlang der z-Achse und in einem kleinen Bereich des Winkels α gestreut wird. Bei einer rauhen Oberfläche ($L/\sigma = 1$) und ungleichen Brechzahlen wird das Licht über einen grösseren Bereich von Winkel α gestreut. Wird nun diese Intensität mit einem UV-Spektrometer aufgezeichnet, so wird der Bereich für das transmittierte Licht natürlich vom Detektordurchmesser und dem Abstand von Detektor und Probe bestimmt. Bemerkenswert ist, dass im Fall einer glatten Oberfläche ($L/\sigma \gg 1$) der Kurvenverlauf nahezu nicht mehr von demjenigen in Abbildung 7-1, der

mit Gleichung 7-1 berechnet wurde, unterschieden werden kann. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei steigender Rauigkeit der Oberfläche mehr Licht ausserhalb des Kegels, in dem das transmittierte Licht detektiert wird, gestreut wird. Eine Ausnahme bilden kleine Brechzahlunterschiede von Probe und Immersionsmedium. Eine rauhere Oberfläche führt demnach zu einem akzentuierterem Maximum der Lichttransmission als Funktion der Brechzahl des Immersionsmediums.

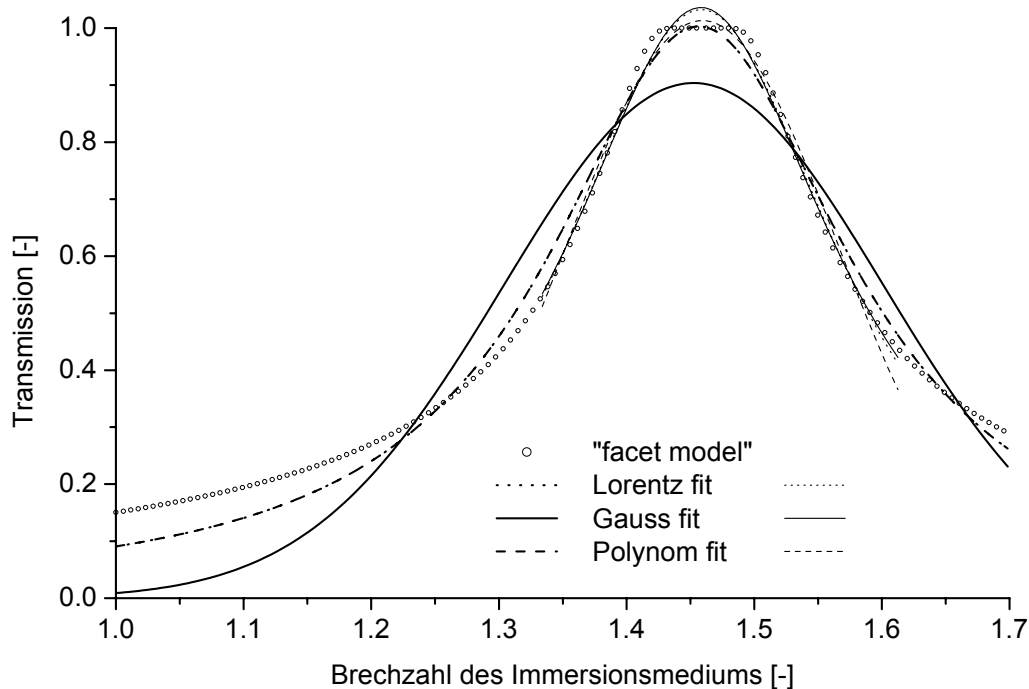


Abb. 7-4: Mit Lorentz-, Gauss- und Polynom-Fitfunktionen über verschiedene Brechzahlbereiche des Immersionsmediums gefittete Kurve des "facet models" mit $L/\sigma = 5$.

Die mit beiden Modellen, planparalleles (Gl. 7-1) und "facet" (Gl. 7-6), berechneten Kurven (Abb. 7-1 und 7-3) zeigten eine leicht asymmetrische Abhängigkeit der Transmission von der Brechzahl des Immersionsmediums. Die Brechzahl der Probe wurde am genauesten erhalten, wenn das "facet model" mit symmetrischen Funktionen wie Gauss- (Gl. 7-7), Lorentz- (Gl. 7-8) oder inversen Polynomfunktionen (Gl. 7-9) gefittet wurden [11] (Abb. 7-4). Die Polynomfunktion wurde wie in Gleichung 7-9 beschrieben eingegeben und angewendet, wobei in den meisten Fällen für die Parameter A_2 und A_3 null resultierte. Die Maxima der resultierenden Fitfunktionen, x_c in allen Formeln, entsprechen der Brechzahl der Probe, der Parameter y_0 der Höhe der Grundli-

nie und A der Fläche unter der Kurve. A_1 ist ein empirischer Parameter zur Verbesserung der Fitresultate, w entspricht der Breite auf halber Scheitelpunkthöhe und x und y sind die unabhängige bzw. abhängige Variablen im Koordinatensystem der Fitfunktion. Weil die Transmission des Lichts nicht negativ sein kann und für grosse Unterschiede der Brechzahlen von Probe und Immersionsmedium die Grundlinie niedrig sein sollte, wurde für y_0 immer ein Wert von 0 vorgegeben.

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (7-7)$$

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} \quad (7-8)$$

$$y = y_0 + \frac{A}{1 + A_1\left(2\frac{x-x_c}{w}\right)^2 + A_2\left(2\frac{x-x_c}{w}\right)^4 + A_3\left(2\frac{x-x_c}{w}\right)^6} \quad (7-9)$$

Wie aus der Abbildung 7-4 ersichtlich wird, zeigen die Kurven der drei Fitfunktionen einen unterschiedlichen Verlauf, in Abhängigkeit des Brechzahlbereichs. Bei den über einen Bereich der Immersionsbrechzahl von 1 - 1.7 gefitteten Kurven resultierten Brechzahlen für die Probe von 1.4566 für die Lorentz- und Polynomfunktion und 1.4525 für die Gaussfunktion. Diese Werte entsprechen Abweichungen von 0.0014 (Lorentz- und Polynomfunktion) und 0.055 (Gaussfunktion) vom erwarteten Wert von 1.458. Eine Verbesserung in ihrer Bestimmung wird erwartet, wenn der Bereich der Immersionsbrechzahl, über den gefittet wird, der Brechzahl realer Immersionsflüssigkeiten angepasst wird (1.333 - 1.62). Das führt zu Brechzahlen von 1.4581, 1.4593 und

1.4583 bzw. Abweichungen vom Erwartungswert von 0.0001, 0.0013 und 0.0003 für die Lorentz-, Gauss- oder Polynomfunktion. Diese Werte sind für die Bestimmung von Brechzahlen von Festkörpern sehr gut (Kapitel 1.3.2). Obwohl die Fitkurven in ihrem Verlauf also einige Abweichungen zur “facet”-Kurve zeigen, kann die Brechzahl der Probe ziemlich genau bestimmt werden. Die auftretenden Abweichungen beim Transmissionsmaximum werden der nicht genauen Übereinstimmung der Fitfunktionen zu den Daten zugeschrieben. Obwohl die Gaussfitfunktion die relativ gesehen grössten Abweichungen zum erwarteten Wert zeigt, wird diese auch bei den experimentellen Daten, zu Vergleichszwecken, angewandt.

7.1.2 Experimentelle Ergebnisse

Nach dem Aufrauen sämtlicher Proben mit Schleifpapier oder -steinen wurden diese mit Stickstoff abgeblasen und während 30 Minuten bei Zimmertemperatur, in Ethanol eingelegt, im Ultraschallbad gereinigt. Danach wurden sie unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Vor jeder Messung wurden die Proben bei 20 °C temperiert. Nach jeder Messung wurden die Proben gründlich mit Ethanol abgespritzt, wieder unter dem Stickstoffstrom getrocknet und temperiert.

An den Beispielen der Auswertung von je einer Polyvinylidenfluorid-(PVDF), Quarzglas- (QG) und Kronglasprobe (KN, Kalk-Natronglas) (Abb. 7-5, 7-7 und 7-14) aus 12 Messpunkten (es wurden die Herstellerangaben der Brechzahl verwendet, die Besprechung der Brechzahlen der Lösungsmittel folgt weiter unten) wird sofort deutlich, dass einerseits von den Polynom- und Lorentzfunktionen übereinstimmende Brechzahlen erhalten wurden, andererseits – wie in der Modellierung – die Gaussfunktion die signifikantesten Abweichungen von den Messpunkten zeigt. Dieser Sachverhalt wird nochmals verdeutlicht, wenn die Brechzahlen aller Proben verglichen werden (Tab. 7-3, 7-4 und 7-5). Um physikalisch sinnvolle Werte zu erhalten, liess die Lorentzfunktion eine grössere Bandbreite bei den Anfangswerten zu, die für den Beginn des Fitprozesses einzugeben waren, als die Polynomfunktion. Aus diesem Grund ist die Lorentzfunktion einfacher anzuwenden. Die, jeweils mit allen drei Fitfunktionen, berechneten Brechzahlen weichen um bis zu 0.007 von den Literaturwerten oder Ellipsometrie gemessenen Kontrollwerten je einer QG-, KN- oder PVDF-Probe ab (Tab. 7-1),

wobei zu bemerken ist, dass auch in Nachschlagewerken [10][12][13] die Brechzahl einzelner Stoffe bei gleicher Wellenlänge und Temperatur um einige tausendstel variiert. Auch Brechzahlen, die mit Ellipsometrie bestimmt werden, zeigen Streuung an der dritten Dezimalstelle. Die mittels Immersionsmethode ermittelten Brechzahlen stimmten auf ± 0.003 innerhalb einer Materialprobe und für eine bestimmte Auswertungsmethode, und auf ± 0.01 absolut (wenn die Werte aus der Ellipsometrie als Masstab genommen werden), was für die Bestimmung der Brechzahlen von Polymeren einer üblichen Abweichung gleichkommt (Abb. 7-18). Diese Genauigkeit wird auch erreicht, wenn wie bei den abgebildeten Beispielen die Brechzahl für die 12 Immersionsmedien vom Hersteller (3 Nachkommastellen) übernommen wurde, aber auch wenn die Brechzahlen der Immersionsmedien von der Literatur übernommen (5 Nachkommastellen) wurden. Die berechnete Brechzahl kann also nicht signifikant verbessert werden, wenn die Anzahl der Nachkommastellen der Brechzahl der Immersionsmedien erhöht wird. Eine vergleichbare Genauigkeit der Brechzahl der Polymerproben wurde erreicht, wenn anstelle von 12 Immersionsmedien 5 - 6 Referenzimmersionsmedien [14] verwendet wurden. Mit vier Immersionsmedien stieg vor allem bei den KN-Proben die Streuung der Brechzahl auf ± 0.01 (Tab. 7-6), wohingegen die Streuung der Brechzahl bei den anderen Proben ± 0.004 nicht überschritt (Tab. 7-4, 7-5). Diese Resultate wurden erzielt, indem vier Immersionsmedien entweder nahe oder weit entfernt beidseits der zu bestimmenden Brechzahl (Abb. 7-9 und 7-10) oder aufgeteilt auf drei Immersionsmedien auf einer Seite der gesuchten Brechzahl und eines auf der anderen Seite (Abb. 7-11 und 7-12) gewählt wurden. Wie in den Abbildungen 7-15 und 7-16 dargestellt ist, kann die Brechzahl mit hinreichender Genauigkeit durch Interpolation ermittelt werden, wenn nur sechs oder vier Immersionsmedien mit Brechzahlen entweder nur höher oder tiefer als die gesuchte verwendet werden (Abb. 7-15, 7-16), sofern die Brechzahl des Immersionsmediums, das am nächsten der gesuchten Brechzahl ist, mindestens 0.02 von ihr entfernt ist.

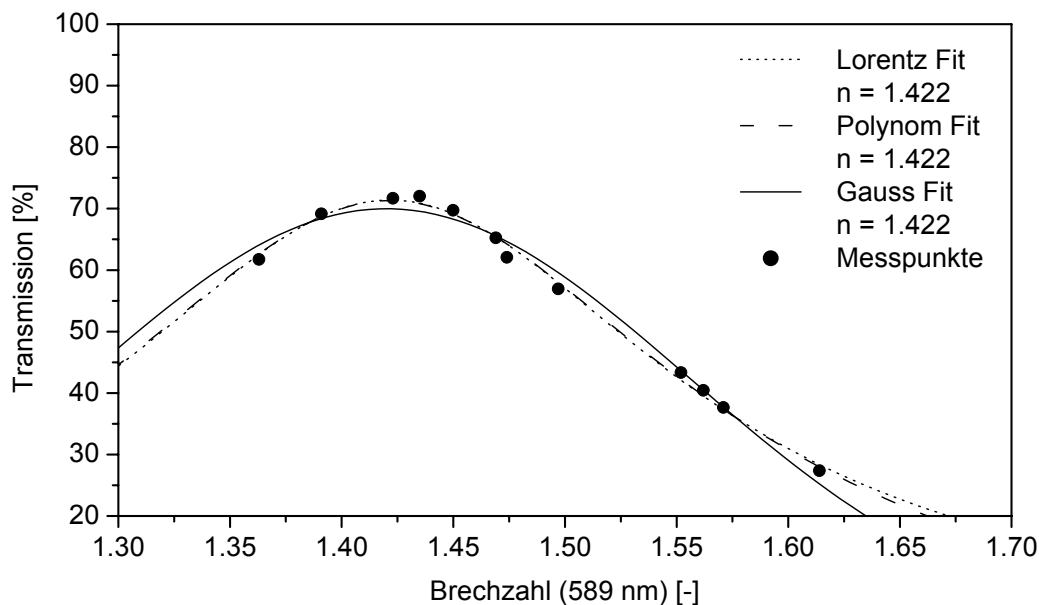


Abb. 7-5: Transmissionswerte (589.3 nm) und Fitkurven einer PVDF-Probe, aufgetragen gegen die Brechzahlen (Herstellerangaben) von 12 Immersionsmedien: (von links) Ethanol, Isooctan, Methylcyclohexan, Hexadecan, Cyclohexanon, Trans-Decahydronaphthalin, Decahydronaphthalin, Toluol, 1,2-Dichlorbenzol, Dibenzylether, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1-Methylnaphthalin.

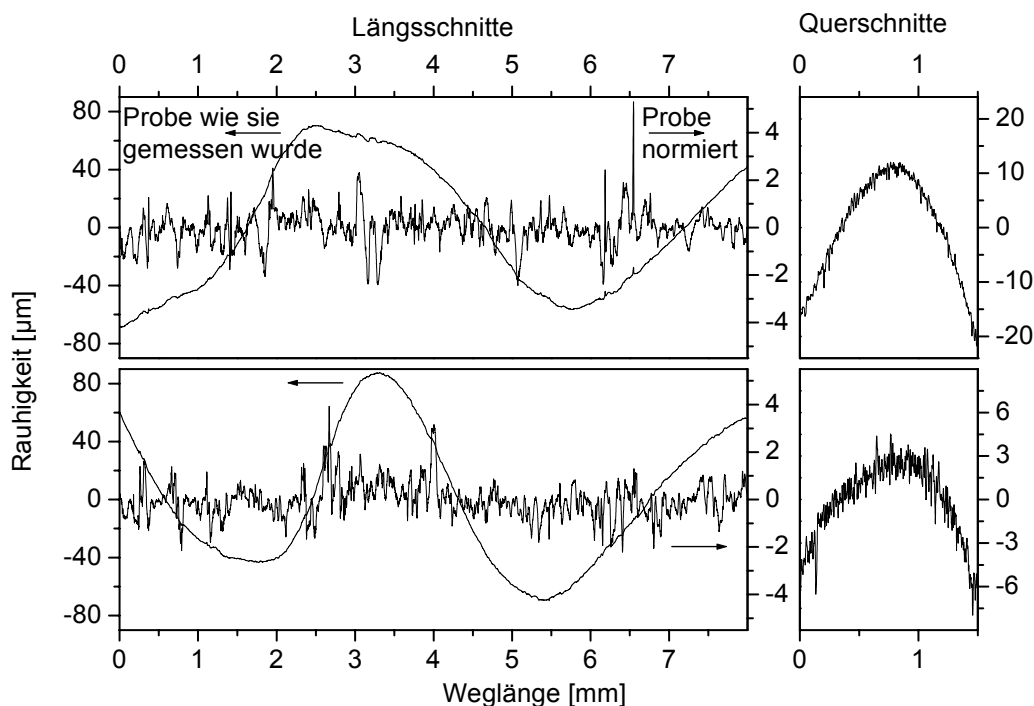


Abb. 7-6: Oberflächenprofile einer PVDF-Probe (Abb. 7-5). Die oberen beiden Profile (längs und quer) stammen von der dem Spektrometer-Lichtstrahl abgewandten und die unteren demzufolge von der zugewandten Seite.

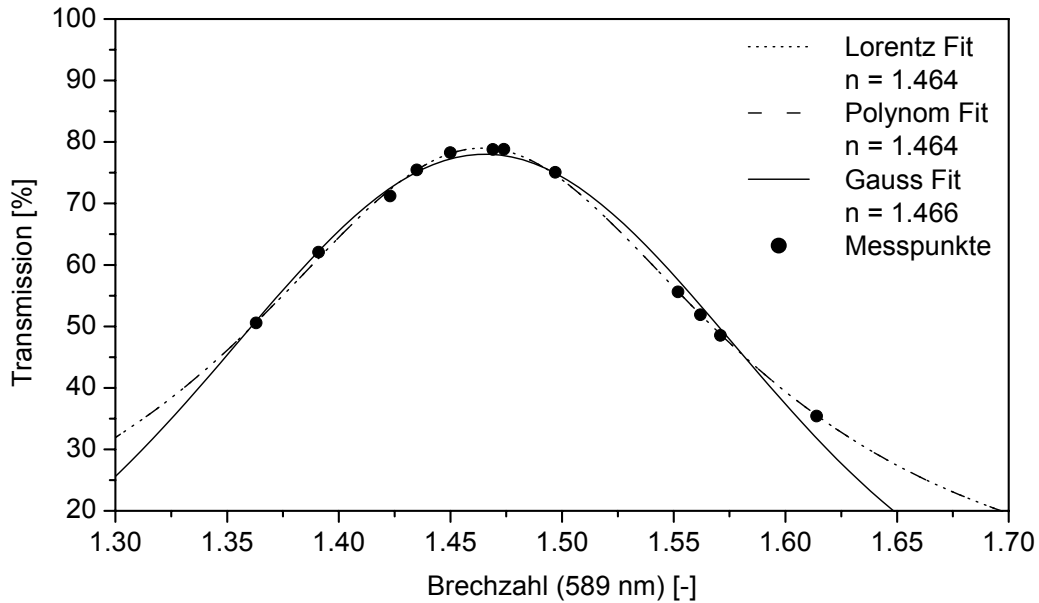


Abb. 7-7: Transmissionswerte (589.3 nm) einer Quarzglas-Probe aufgetragen gegen die Brechzahlen (Herstellerangabe) von 12 Immersionsmedien (von links): Ethanol, Isooctan, Methylcyclohexan, Hexadecan, Cyclohexanon, Trans-Decahydronaphthalin, Decahydronaphthalin (Isomerengemisch), Toluol, 1,2-Dichlorbenzol, Dibenzylether, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1-Methylnaphthalin.

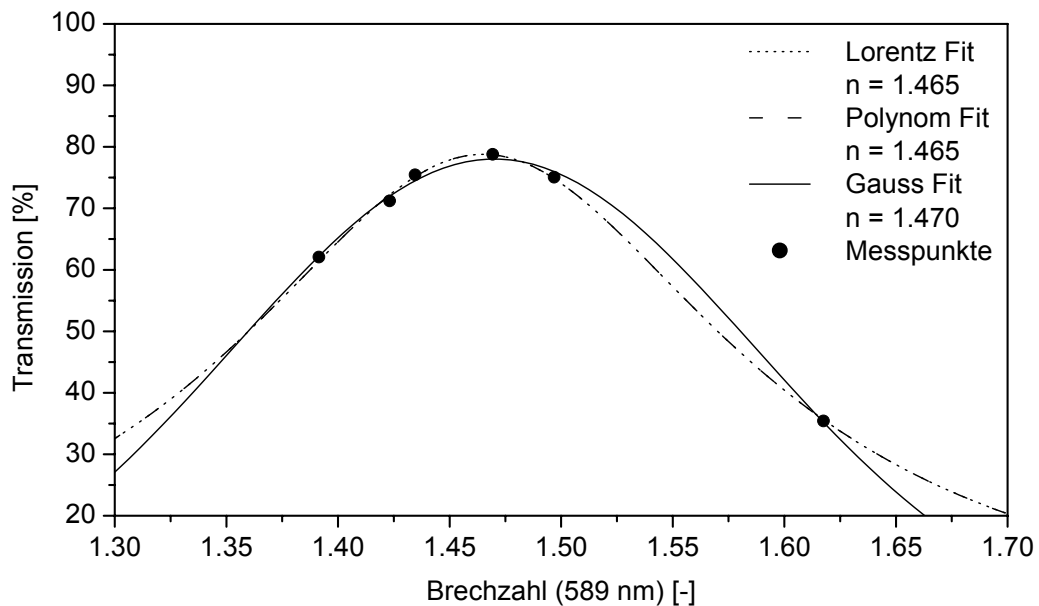


Abb. 7-8: Transmissionswerte (bei 589.3 nm) und Fitkurven einer Quarzglas-Probe aufgetragen gegen die Brechzahlen (Herstellerangabe) der 6 Referenz-Immersionmedien (von links): Isooctan, Methylcyclohexan, Hexadecan, Trans-Decahydronaphthalin, Toluol, 1-Methylnaphthalin.

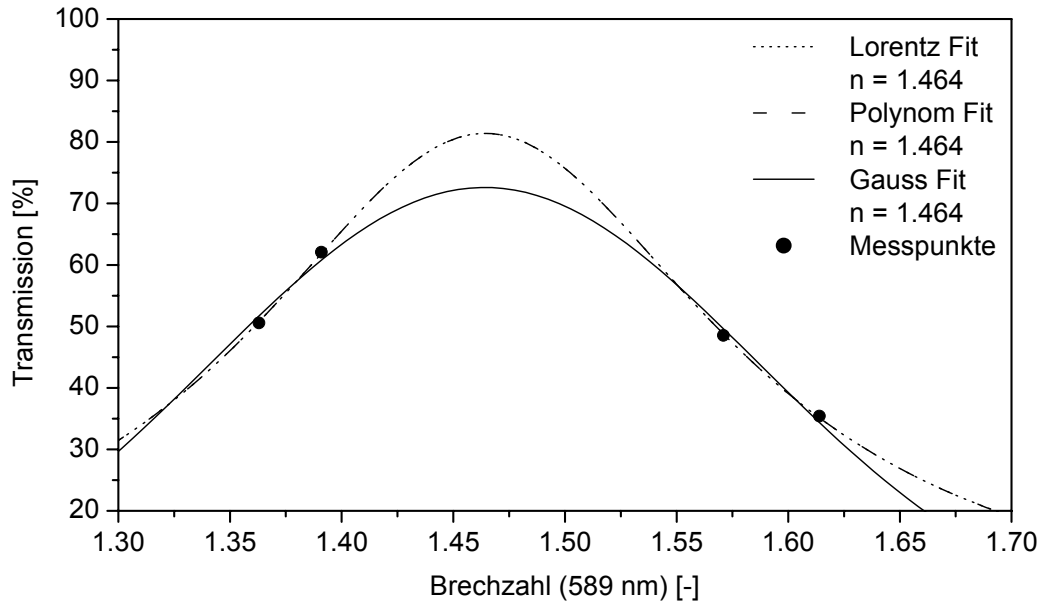


Abb. 7-9: Von einer Quarzglas-Probe gemessene Transmissionswerte (bei 589.3 nm) und Fitkurven aufgetragen gegen die Brechzahlen (Herstellerangaben) der folgenden 4 Immersionsmedien: Ethanol, Isooctan, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1-Methylnaphthalin.

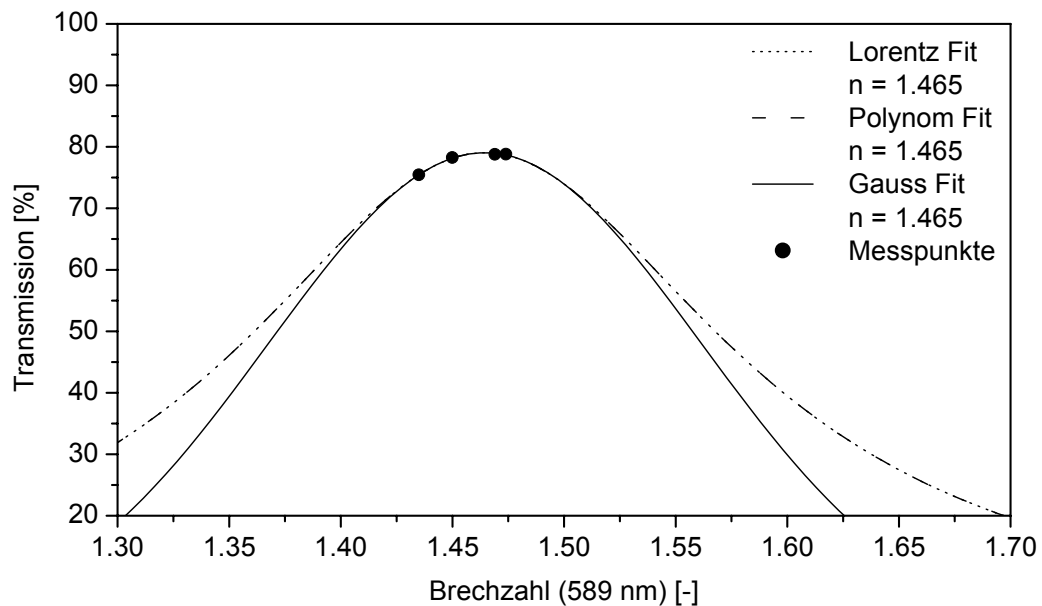


Abb. 7-10: Von einer Quarzglas-Probe gemessene Transmissionswerte (bei 589.3 nm) und Fitkurven aufgetragen gegen die Brechzahlen (Herstellerangaben) der folgenden 4 Immersionsmedien: Hexadecan, Cyclohexanon, Trans-Decahydronaphthalin, Decahydronaphthalin (Isomerengemisch).

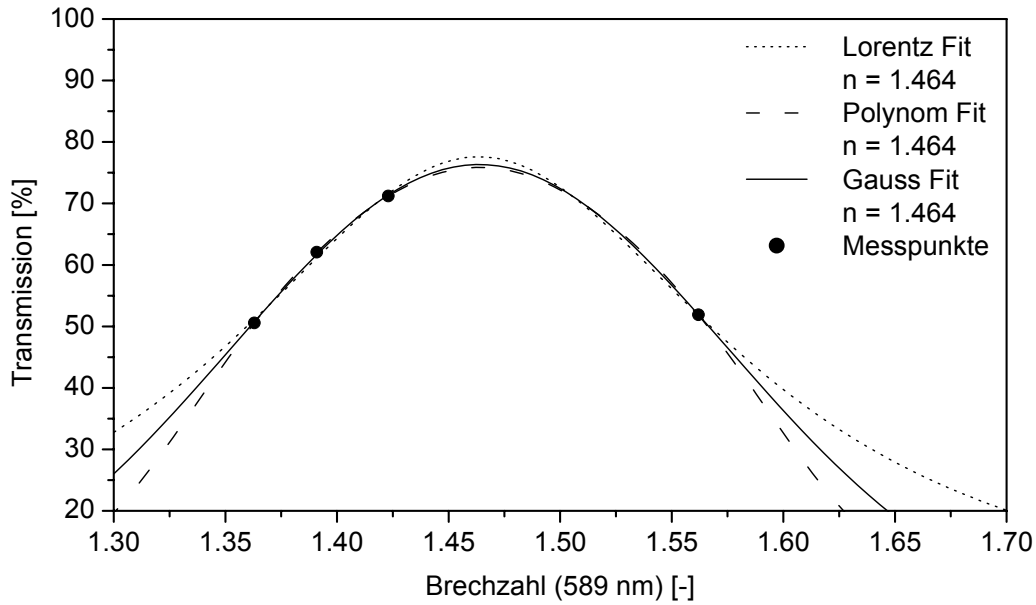


Abb. 7-11: Von einer Quarzglas-Probe gemessene Transmissionswerte (bei 589.3 nm) und Fitkurven aufgetragen gegen die Brechzahlen (Herstellerangaben) der folgenden 4 Immersionsmedien: Ethanol, Isooctan, Methylcyclohexan, Dibenzylether.

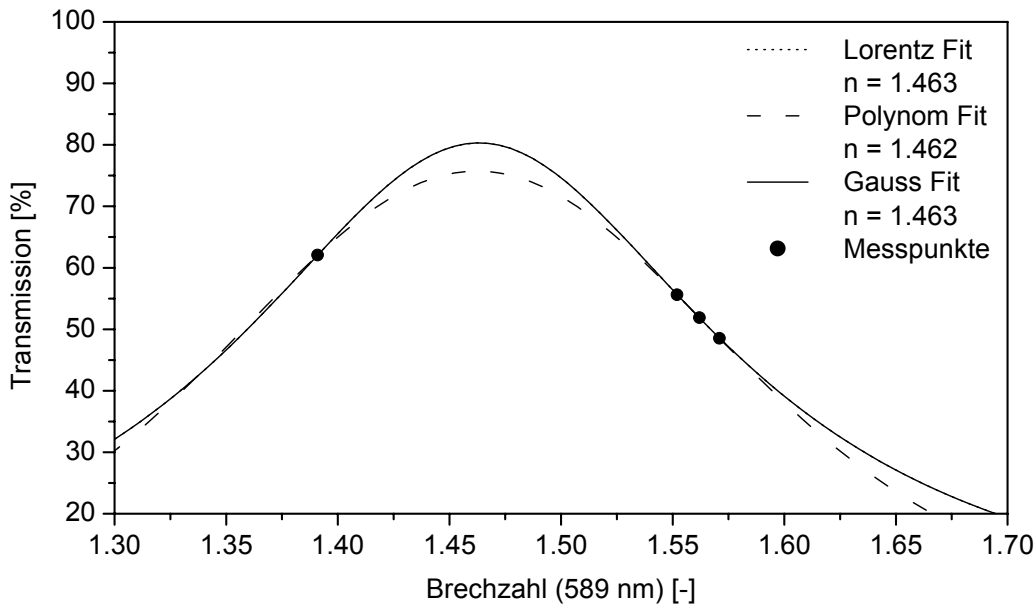


Abb. 7-12: Von einer Quarzglas-Probe gemessene Transmissionswerte (bei 589.3 nm) und Fitkurven aufgetragen gegen die Brechzahlen (Herstellerangaben) der folgenden 4 Immersionsmedien: Isooctan, 1,2-Dichlorbenzol, Dibenzylether, 1,2,4-Trichlorbenzol.

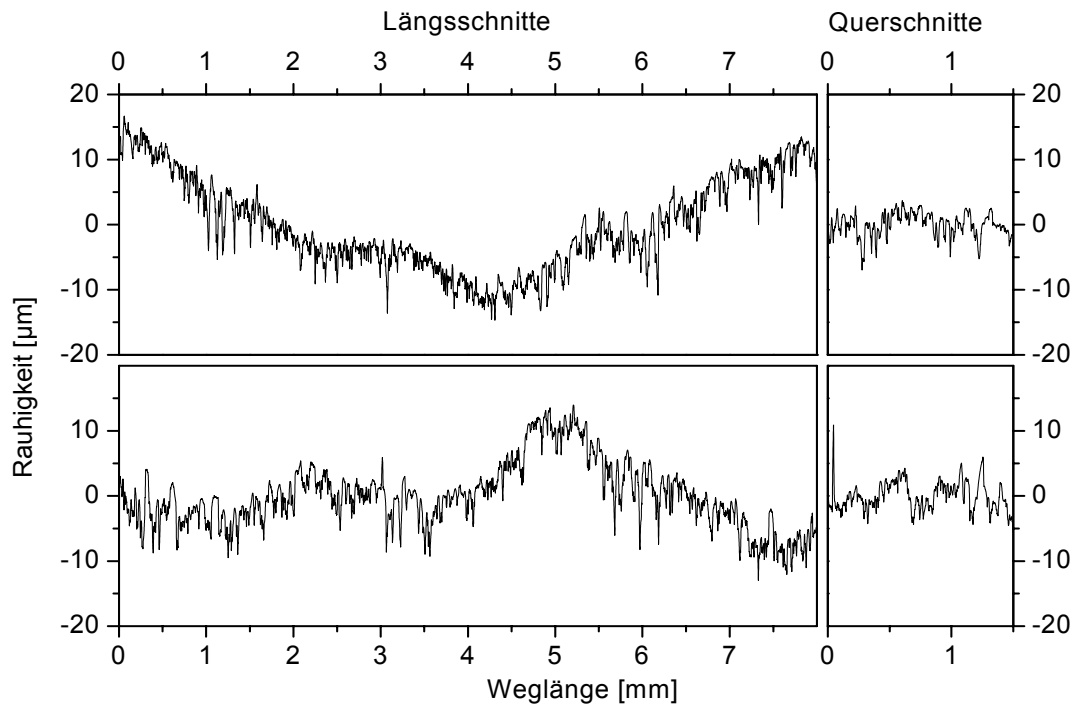


Abb. 7-13: Darstellung der Oberflächenprofile der Quarzglas-Probe (Abb. 7-7). Die oberen beiden Profile (längs und quer) stammen von der dem Spektrometer-Lichtstrahl abgewandten und die unteren demzufolge von der zugewandten Seite.

Tabelle 7-1: Vergleich von Brechzahl-Auswertungen einer Quarzglasprobe-Probe, für die in Kolonne a) die Herstellerangaben, b) die Literaturwerte und c) die gemessenen Werte der Brechzahlen von 12 Immersionsmedien verwendet wurden.

	Hersteller Brechzahl	Literatur Brechzahl	Gemessen Brechzahl
Lorentzfitfunktion	1.4643	1.4640	1.4646
Polynomfitfunktion	1.4643	1.4640	1.4646
Gaussfitfunktion	1.4655	1.4652	1.4658

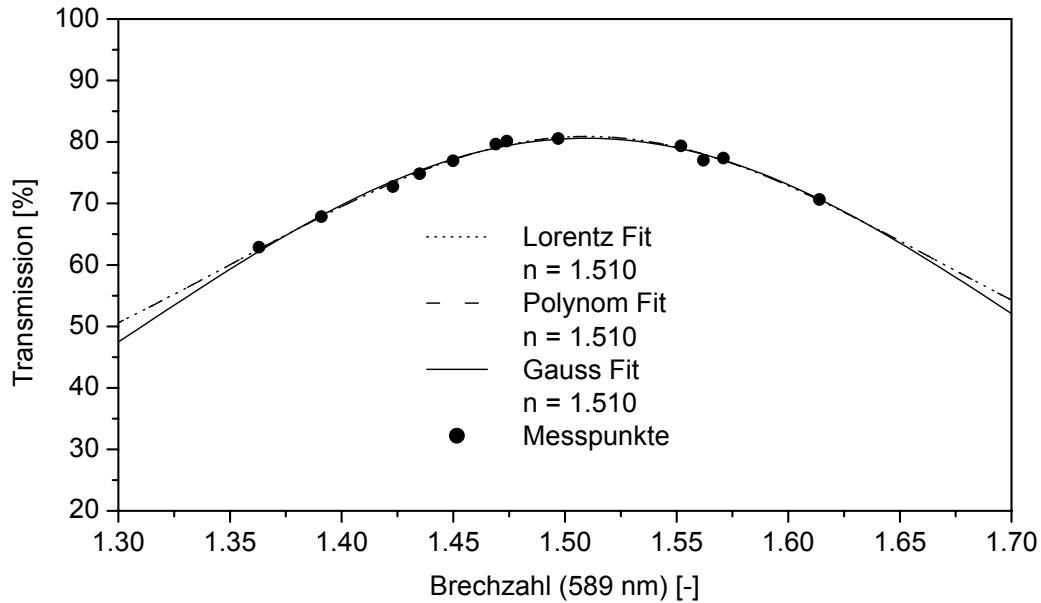


Abb. 7-14: Transmissionswerte (bei 589.3 nm) und Fitkurven einer Kronglas-Probe aufgetragen gegen die Brechzahlen der Lösungsmittel (Herstellerangaben): Ethanol, Isooctan, Methylcyclohexan, Hexadecan, Cyclohexanon, Trans-Decalin, Decahydronaphthalin (Isomerengemisch), Toluol, 1,2-Dichlorbenzol, Dibenzylether, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1-Methylnaphthalin.

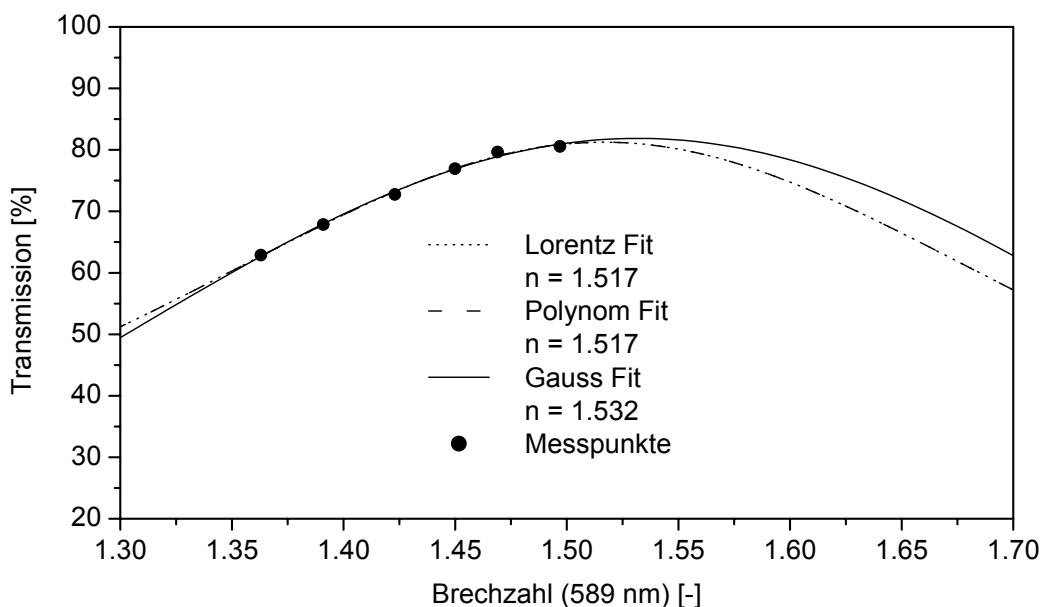


Abb. 7-15: Transmissionswerte (bei 589.3 nm) und Fitkurven einer Kronglas-Probe aufgetragen gegen die Brechzahlen der Lösungsmittel (Herstellerangaben): Ethanol, Isooctan, Methylcyclohexan, Hexadecan, Cyclohexanon, Trans-Decahydronaphthalin, Toluol.

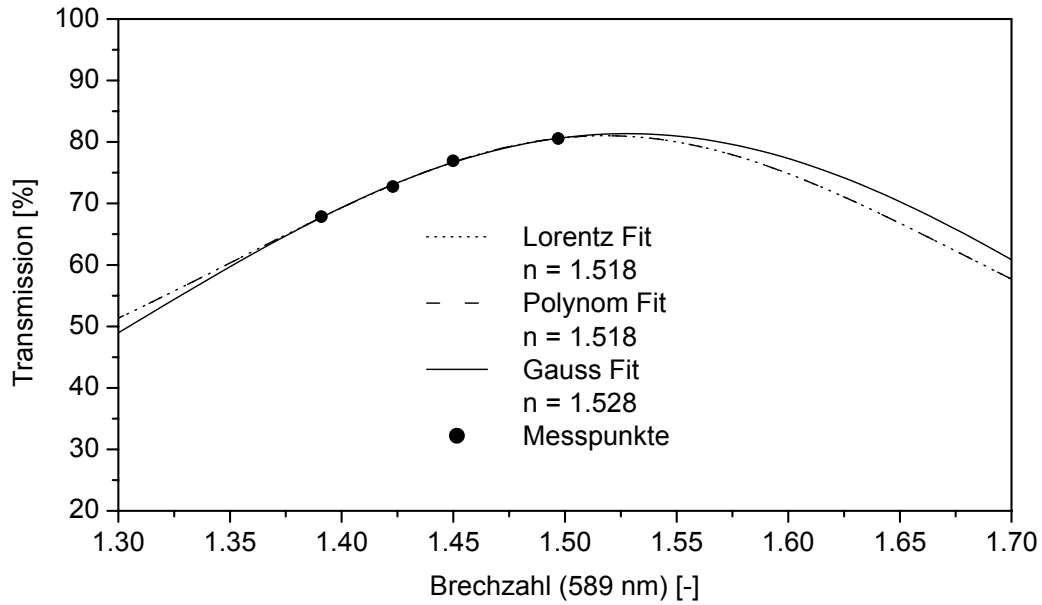


Abb. 7-16: Transmissionswerte (bei 589.3 nm) einer Kronglas-Probe aufgetragen gegen die Brechzahlen der Lösungsmittel (Herstellerangaben): Isooctan, Methylcyclohexan, Cyclohexanon, Toluol.

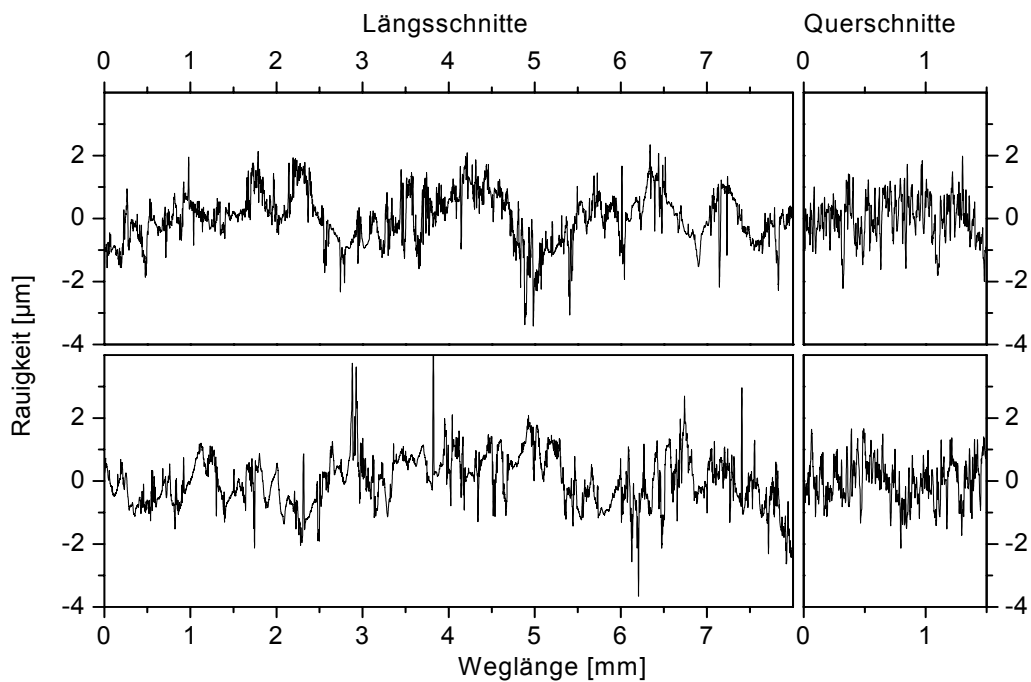


Abb. 7-17: Darstellung der Oberflächenprofile der Kronglasprobe (Abb. 7-14). Die oberen beiden Profile (längs und quer) stammen von der dem Spektrometer-Lichtstrahl abgewandten und die unteren demzufolge von der zugewandten Seite.

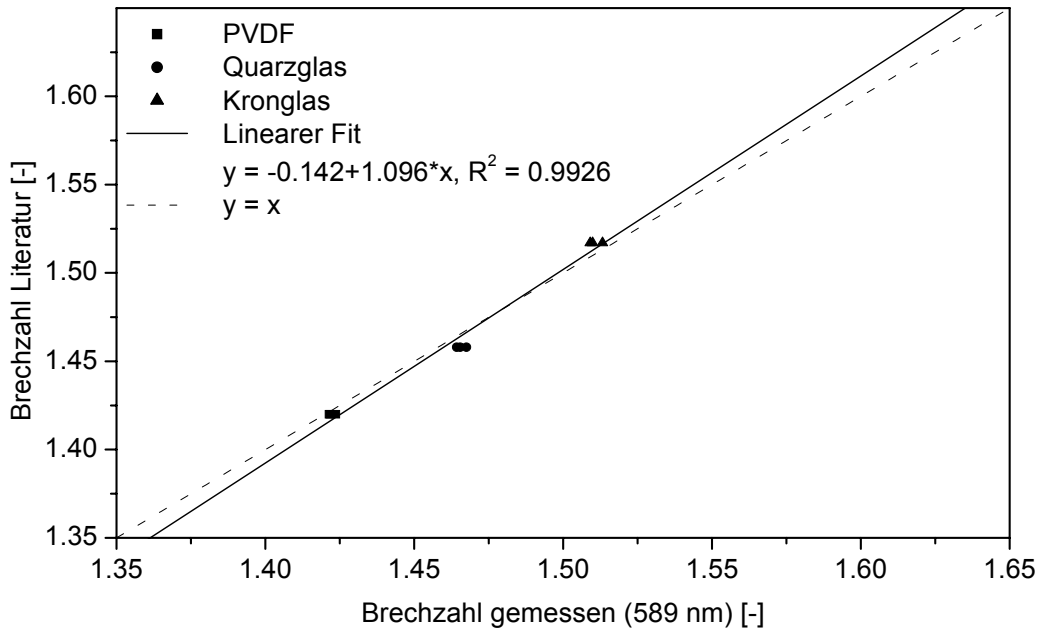


Abb. 7-18: Auftragung der aus der Literatur (Tab. 7-1) entnommenen Brechzahlen der Polymer- und Glasproben gegen die von 12 Immersionsmedien ermittelten.

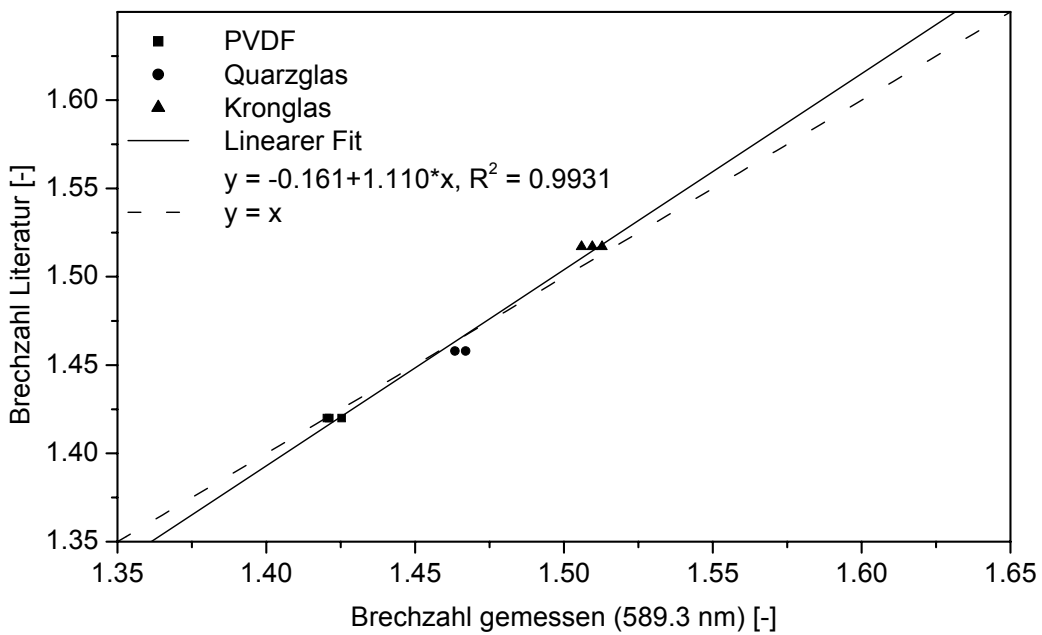


Abb. 7-19: Auftragung der aus der Literatur (Tab. 7-1) entnommenen Brechzahlen der Polymer- und Glasproben gegen die von 6 Immersionsmedien ermittelten .

Tabelle 7-2: Brechzahlen der untersuchten Materialien aus der Literatur, von Messungen mit anderen Methoden und von gemittelten eigenen Messungen (aus Werten, die mit der Lorentzfunktion erhalten wurden, Tab. 7-3 bis 7-6).

	Literatur (20°C, 589 nm)	a) Ellipsometrie (589 nm, RT) b) Prismenkoppler (633 nm, RT)	eigene, gemittelte Messungen (589.3 nm, 20°C)
PVDF	1.42 [12]	a) 1.415	1.422
Quarzglas	1.459 [10][15]	a) 1.459	1.465
Kronglas	1.517 [16]	a) 1.519	1.511
PVAL	1.49 - 1.52 [12] 1.52 - 1.55 [17]	b) 1.528	1.523

7.1.3 Messungen an Nanoverbundwerkstoffen

Es wurde oben gezeigt, dass mit einer gewissen Streuung die Brechzahl eines Materials mit rauher Oberfläche mit Hilfe der modifizierten Immersionsmethode hinreichend bestimmt werden kann. Auch reine PVAL Filme mit einer Dicke von ca. 100 µm wurden beidseitig mit Schleifpapier aufgeraut und PVAL-Rutil-Nanoverbundwerkstoffe nur auf der glatten Seite (diejenige die bei der Herstellung der Filme auf der Petrischale lag, Kapitel 7.4.1). Die Messungen wurden mit sechs Immersionsmedien (Ethanol, Essigsäureethylester, N,N-Dimethylamid, 1,6-Dibromhexan, Dibenzylether, Anilin) durchgeführt. Ausgewertet wurden die Messpunkte mit allen drei Fitfunktionen (Tab. 7-6). Brechzahlen von Nanoverbundwerkstoffen die mit Werten grösser als 1.58 bezeichnet sind, wurden durch Extrapolation ermittelt. Bei den Nanoverbundwerkstoffen zeigte diese Auswertung nur eine mässige Übereinstimmung der Brechzahlen zwischen der Lorentz- und Polynomfunktion. Die lineare Extrapolation der mit der Polynomfunktion berechneten Brechzahlen zu 100% Rutil führte zu einer real nicht möglichen Brechzahl von 3.5. Wurden hingegen die Daten der Lorentzfunktion zu 100% Rutilgehalt extrapoliert, so wurde eine Brechzahl von 2.43 (Kommentar siehe unten) erhalten (Abb. 7-20). Bei Extrapolation zu 100% PVAL wurde eine Brechzahl von 1.526 erhalten, die einerseits durch Messungen von reinen PVAL Filmen ($n = 1.523$), als auch durch Messungen mit einem Prismenkoppler ($n = 1.528$) von S. H. Foulger (Clemson University SC, USA) bestätigt wurden (Tab. 7-2).

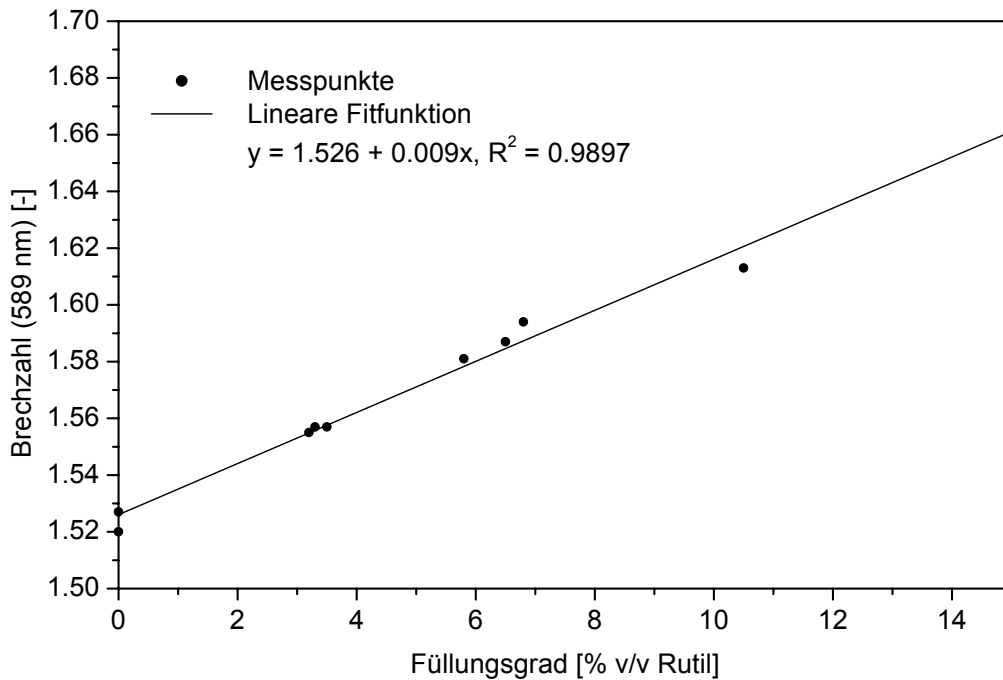


Abb. 7-20: Brechzahlen von Nanoverbundwerkstoffe bei 589.3 nm (N_{aD} Linie) als Funktion des Rutilgehaltes. (Transparente Filme mit einem Volumengehalt von mehr als 10.5% v/v Rutil konnten nicht hergestellt werden.)

Mittels der modifizierten Immersionsmethode konnte eine signifikante Erhöhung der Brechzahlen der Nanoverbundwerkstoffe mit zunehmendem Füllungsgrad gemessen werden (Abb. 7-20). Die Brechzahlen wurden bei einer Wellenlänge von 589.3 nm ermittelt (N_{aD} Linie). Mit einem Heliumpyknometer wurde für reine PVAL Filme eine Dichte von 1.14 g/cm^3 ermittelt, welche zusammen mit dem Literaturwert (4.23 g/cm^3) [10][18] der Dichte des Rutils die Berechnung des Volumenanteils des Füllstoffs aus dem gemessenen Gewichtsanteil (TGA) erlaubte. Die höchste gemessene Brechzahl betrug 1.609 für transparente Filme mit einem Füllungsgrad von 10.5% v/v Rutil. Diese Brechzahl war damit deutlich höher als die von reinem PVAL mit gemessener Brechzahl von 1.523 (Literatur 1.49 - 1.55 [12][17]). Die Extrapolation zu einem Rutilgehalt von 100% v/v führte zu einer Brechzahl von 2.43, welche einiges unter dem in der Literatur angegebenen Wert für Rutilkristalle von 2.6 - 2.9 [10][18], aber auch demjenigen von Anatas (2.49 - 2.56 [10][18]) und anderen bekannten TiO_2 -Modifikationen, liegt. Diese Abweichung kann entweder durch ein optisch nicht lineares Verhalten zwischen der Brechzahl des Verbundstoffs und dem Volumengehalt der Partikel bei hohen Füllgehalten [19][20] oder durch eine kleinere Brechzahl der Nanopartikel im Ver-

gleich zum Volumen erklärt werden. So wurde zum Beispiel beschrieben, dass bei Bleisulfid (PbS) die Brechzahl von 4.3 auf 2 - 2.5 fiel, wenn anstelle von makroskopischen Proben, Partikel in der Größenordnung von 4 nm Durchmesser betrachtet wurden [21].

7.2 Schlussfolgerungen

Aus den dargestellten Resultaten lässt sich schliessen, dass die Brechzahl eines geeigneten Körpers mit der hier vorgestellten Immersionsmethode mit genügender Genauigkeit bestimmt werden kann. Dazu macht es keinen Unterschied ob die Transmission, bei der das Maximum gefittet wird, oder die Absorption, bei der das Minimum gefittet wird, mit einem UV-Spektrometer gemessen wird.

Konkret wurden Brechzahlen für Kronglas, Quarzglas, PVDF und PVAL-Filme mittels der modifizierten Immersionsmethode ermittelt und mittels Messungen mit einem Prismenkoppler, bzw. Ellipsometrie, bestätigt. Die Brechzahl von PVAL-TiO₂-Nanoverbundwerkstoffe stieg linear von 1.523 für reinen PVAL bis 1.609 mit einem Gehalt von 10.5% v/v TiO₂, das heisst die Brechzahl der Verbundwerkstoffe kann in diesem Bereich durch den TiO₂-Gehalt kontrolliert werden. Die Messungen der einzelnen Referenzmaterialien zeigten eine Reproduzierbarkeit der Brechzahl in einem Bereich von ± 0.003 . Dabei wurde kein prinzipieller Unterschied zwischen den einzelnen Fitfunktionen festgestellt. Aber aus Gründen der besseren Handhabbarkeit als zum Beispiel die Polynomfunktion und besseren Übereinstimmungen zu den Datenpunkten als die Gaussfunktion wird der Lorentzfunktion der Vorzug gegeben. Die ermittelten Brechzahlen stimmen absolut gesehen zu ± 0.01 mit Werten, die mittels Ellipsometrie gemessen wurden, überein. Für die praktische Anwendung erscheint die absolute Genauigkeit dieser Methode mit ± 0.01 genügend, denn die Brechzahlen von Polymeren werden in der Literatur meistens auf die zweite Stelle angegeben. Im Gegensatz zu anderen Methoden werden bei der modifizierten Immersionsmethode weder teure Spezialausrüstungen noch aufwendige präparative Vorbereitungen benötigt.

Werden 6 Immersionsmedien verwendet, die Brechzahlen besitzen, die über einen weiten Bereich verteilt sind, so wurde eine Reproduzierbarkeit der interpo-

lierten Brechzahlen von ± 0.005 erreicht, wenn verschiedene Proben mit verschiedenen Rauigkeiten verwendet wurden. Diese Reproduzierbarkeit wurde auch erreicht und nicht verbessert wenn 12 Immersionsmedien verwendet wurden. Wurden hingegen nur 4 Immersionsmedien verwendet so sank die Reproduzierbarkeit der ermittelten Brechzahl, besonders dann, wenn die Immersionsmedien Brechzahlen besitzen, die nahe bei der gesuchten sind. Die Erklärung dazu liefert das "facet model", das in der Nähe der gesuchten Brechzahl ein wenig ausgeprägtes Maximum der Transmission anzeigt. Wird jedoch die Brechzahl eines dieser 4 Immersionsmedien so gewählt, dass sie einen Abstand von mehr als 0.05 zur gesuchten Brechzahl besitzt und auch die anderen drei Immersionsmedien mit Bedacht gewählt werden, das heisst, mit Brechzahlen, die gut verteilt einen genügenden Abstand zur gesuchten Brechzahl besitzen, so können mit 4 Immersionsmedien Brechzahlen von eingetauchten Körpern ermittelt werden, deren Reproduzierbarkeit Werten, die von 6 Punkten bestimmt wurden, in nichts nachstehen.

Die Herstellerangaben der Brechzahlen der in dieser Arbeit verwendeten Immersionmedien wurden im allgemeinen mit einer Genauigkeit von mindestens ± 0.001 reproduziert. Von ihnen wie auch von der Genauigkeit des UV-Spektrometers wurden keine besonderen Einflüsse auf die Reproduzierbarkeit der interpolierten Brechzahlen festgestellt.

Die Genauigkeit der modifizierten Immersionsmethode könnte eventuell gesteigert werden, wenn die für obenstehende Resultate verwendete Messfläche von 36 mm^2 verkleinert wird. Die Reduktion der Messfläche kann durch maschinelle Verkleinerung des Messstrahls oder durch Einsatz von Blenden erreicht werden. Diese Methode lässt sich auch noch erweitern, wenn zum Beispiel ein Rührwerk und ein Temperaturelement im UV-Spektrometer installiert werden (z. B. von Perkin-Elmer erhältlich) oder in Reflexion gemessen würde. Auch könnten die organischen Lösungsmittel, im Falle von Interaktionen mit Proben, durch Zucker- oder Salzlösungen ersetzt werden. Die Methode sollte auch geeignet sein um die Brechzahl von Pulvern bestimmen zu können.

7.3 Tabellen

Tabelle 7-3: Zusammenstellung der ausgewerteten Messdaten der PDVF-Proben. In der Kolonne a) stehen die Auswertungen von 12 Immersionsmedien und in b) diejenigen von 5 - 6 Referenzimmersionsmedien. In Kolonne c) stehen die Auswertungen von 4 Immersionsmedien, die weit von der eigentlichen Brechzahl entfernt waren und in d) von 4 Immersionsmedien nahe bei der Brechzahl der Probe. R_a und R_q bezeichnen die gemittelte bzw. die gewichtete Rauigkeit der Probenoberfläche in μm .

	Probe	Brechzahl ermittelt von 12 Medien	Brechzahl ermittelt von 5 - 6 Medien	Brechzahl ermittelt von 4 weit gestreuten Medien	Brechzahl ermittelt von 4 nahe beieinanderliegenden Medien	R_a / R_q [μm]
Lorentzfit-funktion	1	1.4214	1.4253	1.4239	1.4227	572 / 957
	2	1.4217	1.4204	1.4274	1.4235	495 / 642
	3	1.4237	1.4212	1.4224	1.4212	798 / 1002
Polynomfit-funktion	1	1.4214	1.4253	1.4239	1.4227	572 / 957
	2	1.4217	1.4204	1.4284	1.4235	495 / 642
	3	1.4237	1.4246	1.4224	1.4219	798 / 1002
Gaussfit-funktion	1	1.4217	1.4257	1.4229	1.4226	572 / 957
	2	1.42	1.4251	1.4275	1.4244	495 / 642
	3	1.4245	1.4219	1.4205	1.4212	798 / 1002

Tabelle 7-4: Zusammenstellung der ausgewerteten Messdaten der Quarzglas-Proben.

Die Kolonnenbeschriftung kann aus Tab. 7-3 entnommen werden.

Probe		Brechzahl ermittelt von 12 Medien	Brechzahl ermittelt von 5 - 6 Medien	Brechzahl ermittelt von 4 weit gestreuten Medien	Brechzahl ermittelt von 4 nahe beieinander liegenden Medien	R_a / R_q [μm]
Lorentzfit- funktion	1	1.4655		1.4678	1.4644	1079 / 1329
	2	1.4676	1.4670	1.4695	1.4592	293 / 363
	3	1.4643	1.4650	1.4643	1.4645	1399 / 1917
Polynomfit- funktion	1	1.4655		1.4677	1.4644	1079 / 1329
	2	1.4679	1.4670	1.4696	1.4592	293 / 363
	3	1.4643	1.4663	1.4643	1.4645	1399 / 1917
Gaussfit- funktion	1	1.4648		1.4684	1.4645	1079 / 1329
	2	1.4680	1.4687	1.4696	1.4592	293 / 363
	3	1.4655	1.4663	1.4640	1.4646	1399 / 1917

Tabelle 7-5: Zusammenstellung der ausgewerteten Messdaten der Kalk-Natronglas-Proben. Die Kolonnenbeschriftung kann aus Tab. 7-3 entnommen werden.

Probe		Brechzahl ermittelt von 12 Medien	Brechzahl ermittelt von 5 - 6 Medien	Brechzahl ermittelt von 4 weit gestreuten Medien	Brechzahl ermittelt von 4 nahe beieinander liegenden Medien	R_a / R_q [μm]
Lorentzfit- funktion	1	1.5091	1.5095	1.5072	1.5200	442 / 572
	2	1.5099	1.5128	1.5099	1.5051	392 / 528
	3	1.5132	1.5059	1.5123	1.5131	492 / 504
Polynomfit- funktion	1	1.5091	1.5095	1.5066	1.5200	442 / 572
	2	1.5099	1.5128	1.5099	1.5090	392 / 528
	3	1.5134	1.515	1.519	1.5139	492 / 504
Gaussfit- funktion	1	1.5083	1.5094	1.5067	1.504	442 / 572
	2	1.5096	1.5127	1.5094	1.5203	392 / 528
	3	1.5132	1.5121	1.5138	1.5132	492 / 504

Tabelle 7-6: Zusammenstellung der Auswertung von den Fitfunktionen von un- und gefüllten PVAL Proben. Die Kolonne a) bezeichnet die ungefüllten Proben und die Kolonnen b) - d) PVAL-Rutil-Verbundwerkstoffe, wobei bei diesen Proben die Rauigkeit nicht aufgezeichnet wurde. R_a und R_q bezeichnen die gemittelte bzw. die gewichtete Rauigkeit der Probenoberfläche in μm und V steht für den Volumengehalt [% v/v] an Rutil in den Verbundstoffen.

	Brechzahl von PVAL ungefüllt	R_a R_q	Brechzahl von PVAL gefüllt	Λ [%]	Brechzahl von PVAL gefüllt	Λ [%]	Brechzahl von PVAL gefüllt	Λ [%]	
Lorentzfitfunktion	1	1.5197	1850 2190	1.5573	3.3	1.5944	6.8	1.6093	10.5
	2	1.5256	4227 4920	1.5548	3.2	1.5874	6.5		
	3			1.5572	3.5	1.5812	5.8		
Polynomfitfunktion	1	1.5196	1850 2190	1.5663	3.3	1.6328	6.8	1.7267	10.5
	2	1.5267	4227 4920	1.5677	3.2	1.6694	6.5		
	3			1.5694	3.5	-	5.8		
Gaussfitfunktion	1	1.5204	1850 2190	1.5702	3.3	1.6545	6.8	1.6698	10.5
	2	1.5256	4227 4920	1.5650	3.2	1.6250	6.5		
	3			1.5688	3.5	1.6638	5.8		

7.4 Experimenteller Teil

Tabelle 7-7: Liste der benutzten Polymere.

Abkürzung	Polymer	Bezugsquelle	M _w [g/mol]
PVAL	Polyvinylalkohol 98 - 99% hydrolysiert $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	Aldrich, Buchs CH	85 - 146•10 ³
PVDF	Polyvinylidenfluorid $\left[\text{CH}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$	Polysciencies, Eppelheim D	160•10 ³

Tabelle 7-8: Zusammenstellung von Brechzahlen aus der Literatur, Herstellerangaben und selbst gemessenen Werten, sowie Bezugsquelle der verwendeten Immersionsmedien.

Flüssigkeiten	Brechzahl Literatur	Brechzahl Hersteller	Brechzahl gemessen	Bezugsquelle
Wasser HPLC	1.333 [22]	1.333	1.3333	Fluka, Buchs CH
Ethanol	1.3611 [22]	1.363	1.3625	Fluka, Buchs CH
Diisopropylether	1.3679 [22]	1.368	1.3683	Fluka, Buchs CH
Essigsäureethylester	1.3723 [22]	1.372	1.3727	Fluka, Buchs CH
Isooctan	1.39145 [14]	1.391	1.3919	Fluka, Buchs CH
1-Butanol	1.399 [22]	1.399	1.3996	Merck, Darmstadt D

Tabelle 7-8: Zusammenstellung von Brechzahlen aus der Literatur, Herstellerangaben und selbst gemessen Werten, sowie Bezugsquelle der verwendeten Immersionsmedien.

Flüssigkeiten	Brechzahl Literatur	Brechzahl Hersteller	Brechzahl gemessen	Bezugsquelle
Methylcyclohexan	1.42312 [14]	1.423	1.4234	RDH, Buchs CH
Cyclohexan	1.4266 [22]	1.426	1.4262	Fluka, Buchs, CH
Hexadecan	1.43455 [14]	1.435	1.4350	Fluka, Buchs CH
N,N-Dimethylacetamid	1.438 [22]	1.43	1.4307	Merck, Darmstadt D
Cyclohexanon	1.4507 [22]	1.450	1.4505	Fluka, Buchs CH
<i>Trans</i> -Decahydronaphthalin	1.46932 [14]	1.469	1.4697	Fluka, Buchs CH
Decahydronaphthalin (Isomerengemisch)	1.4752 [22]	1.474	1.4743	Fluka, Buchs CH
p-Xylol	1.496 [22]	1.495	1.4951	Fluka, Buchs CH
Toluol	1.49693 [14]	1.497	1.4972	RDH, Buchs CH
1,6-Dibromhexan	1.5073 ^a [22]	1.507	1.5074	Fluka, Buchs CH
Pyridin	1.5096 [22]	1.510	1.5092	Fluka, Buchs CH
1,2-Dichlorbenzol	1.5515 [22]	1.552	1.5518	Fluka, Buchs CH
Dibenzylether	1.5618 ^b [22]	1.562	1.5626	Fluka, Buchs CH

Tabelle 7-8: Zusammenstellung von Brechzahlen aus der Literatur, Herstellerangaben und selbst gemessen Werten, sowie Bezugsquelle der verwendeten Immersionsmedien.

Flüssigkeiten	Brechzahl Literatur	Brechzahl Hersteller	Brechzahl gemessen	Bezugsquelle
1,2,4-Trichlorbenzol	1.5717 [22]	1.571	1.5719	Fluka, Buchs CH
Anilin	1.5863 [22]	1.586	1.5851	Fluka, Buchs CH
1-Methylnaphthalin	1.61755 [14]	1.614	1.6165	Fluka, Buchs CH

a. Nach Rücksprache mit D. Lide vom 08.08.2003; in der Referenz [22] ist 1.5037 angegeben.

b. Nach Rücksprache mit D. Lide vom 20.03.2003; in der Referenz [22] ist 1.5168 angegeben.

7.4.1 Synthesen und Probenpräparation

Synthese: Die Synthese der Rutilnanopartikel, wie auch die Herstellung der Nanoverbundwerkstoffe davon, wurde gemäss Beschrieb in Kapitel 4.3.1 vorgenommen.

Oberflächenpräparation: Die jeweils 1 mm dicken Quarzglasproben (Suprasil[®]1, Wisag AG, Zürich, CH) und Kronglasproben (Superfrost[®]microscope slides [16]) wurden beidseitig mit Korund-Schleifpapier (Nr. 932, Körnung 60) und Dremel[®] (Zuchwil, CH) oder für eine stärkere Rauigkeit mit einem Aluminiumoxid Schleifstein Nr. 500 und Dremel[®] aufgeraut. Desgleichen wurden die Polyvinylidenfluoridproben (PVDF, Tab. 7-7), welche aus Pulver (bei 210 °C und 5.4 kg/cm² Druck) zu ca. 50 µm Dicke Filme verpresst wurden, mit Korund-Schleifpapier mit 400er Körnung beidseitig geschliffen. Alle Proben wurden anschliessend während 30 Minuten – in Ethanol eingelegt – im Ultraschallbad gereinigt (die vorgängige Reinigung der Glasproben in heisser Schwefelsäure brachte keine signifikante Verbesserung der Resultate).

Die Oberfläche der PVAL-Nanoverbundstoff-Proben wurde analog zu den PVDF-Proben mit Schleifpapier aufgeraut.

7.4.2 Mess- und Analysemethoden

Bestimmung der Rauigkeit: Die Rauigkeit wurde mit einem KLA-Tencor P-11 Profilometer bestimmt (Polyscience, Zug, CH). Die Proben wurden eingemittelt und beidseits je einmal 8 mm längs und 1.5 mm quer gemessen (Abb. 7-21). Die Abtastgeschwindigkeit betrug 100 $\mu\text{m/s}$ und die -rate 200 Hz. Der Taststift wurde auf 10 mg kalibriert. Wegen der Gerätespezifikation wurde nicht länger als über eine Distanz

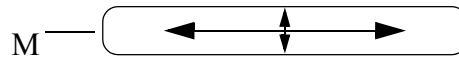


Abb. 7-21: Die Pfeile in dieser Figur zeigen, wo und auf welcher Länge die Rauigkeiten, relativ zum Messstrahl M des UV/vis-Spektrometers, auf beiden Seiten der Proben gemessen wurden: Länge 8 mm, Breite 1.5 mm.

von 8 mm gemessen. Längere Messungen hätten, da weniger Punkte hätten aufgezeichnet werden können, die Resultate verfälscht. Es wurde einerseits der Mittelrauhwert R_a (CLA – "center line average") berechnet [23], wobei z die Höhe der Oberfläche oberhalb des Mittelwertes, x die Oberflächenkoordinate und L die Messlänge ist (Gl. 7-10). Die in den USA häufig verwendete RMS Rauigkeit R_q , manchmal auch als σ bezeichnet, wurde ebenfalls berechnet [23] (Gl. 7-11). Hier werden die Oberflächenabweichungen, die weiter vom Mittelwert entfernt sind, stärker gewichtet. Die finalen R_a und R_q Werte wurden aus den mit dem Profilometer gemessenen Einzelwerten berechnet, wobei die Einzelwerte gemäss ihrer Länge gewichtet wurden.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx \quad (7-10)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2 dx} \quad (7-11)$$

UV/vis-Spektroskopie: Die Absorptions-Spektren zur Bestimmung der Brechzahl wurden im Bereich von 570 - 600 nm mit einer Abtastgeschwindigkeit von 250 nm/min und einer Spaltweite von 1 nm aufgezeichnet mittels eines Lambda 900 Spektrometers (Perkin Elmer, Hünenberg ZG, CH). Die Grundlinie wurde mit einer 1 cm dicken Quarzglasküvette – gefüllt mit dem jeweiligen Lösungsmittel – im Probenstrahl und Luft im Referenzstrahl aufgezeichnet. Die Proben wurden in die Halterungen (Abb. 7-22), eine für 1 mm und eine für 50-100 µm dicke Stücke, eingespannt. Die Halterungen sind für den Lichtstrahl vollständig durchlässig.

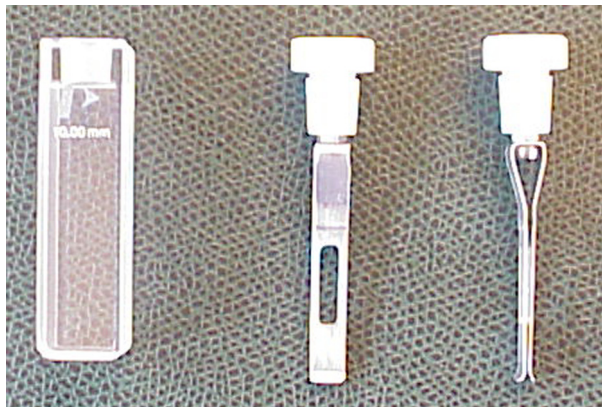


Abb. 7-22: Probenhalterung, um die elektromagnetische Absorption von Polymerfilmen als auch Quarz- und Kronglas, bestimmen zu können.

Abbé-Refraktometer: Die Brechzahlen der Immersionmedien wurden mittels eines Abbé-Refraktometers (3T, Atago, Tokyo, J) bei 20 °C gemessen und mit den Hersteller- und Literaturangaben verglichen (Tab. 7-8).

Referenzmessungen: Zum Vergleich der Brechzahlen wurden diese von je einer Quarz-, Kronglas- und PVDF-Probe mittels Ellipsometrie (Thomas Wagner, L.O.T.-Oriol GmbH & Co. KG, Darmstadt, D) ermittelt. Dazu wurden die auf der Rückseite aufgerauhten (Korund-Schleifpapier mit Körnung 400) und anschliessend mit Ethanol für 30 Minuten im Ultraschallbad gereinigten Proben mit einem Ellipsometer VASE® (J. A. Woollam Co., Lincoln NE, USA) über einen Spektralbereich von 300 - 1000 nm bei drei Einfallswinkeln gemessen. Die Auswertung dieser Daten wurde mit der Software WVASE32™ v3.416n vorgenommen und die jeweiligen Brechzahlen mittels Sellmeier-Dispersionsmodell bestimmt. Die Brechzahlen reiner und gefüllter PVAL

Proben wurde von Stephen Fougler (Clemson University SC, USA) mit einem Metricon 2010 (Pennington NJ, USA) Prismenkoppler bei einer Wellenlänge von 633 nm bestimmt. Die Lösungen und Dispersionen wurden dazu mittels Rotationsbeschichtung (300 U/min, Fairchild 1001, Fairchild Technologies GmbH, Vaihingen/Enz, D) auf Siliziumscheiben gebracht, die vorgängig im Plasma gereinigt wurden. Die Proben wurden dannach für eine Woche bei 40 °C und dynamischem Vakuum (ca. 200 mbar) getrocknet.

Messung der Brechzahlen: Bevor die Bestimmung der Brechzahl (mit modifizierter Immersionsmethode oder Refraktometer) durchgeführt wurde, wurden die Immersionsmedien, Proben, Probenhalterungen und Quarzglaszelle während mindestens 2 Stunden temperiert. Dazu wurde ein Julabo MD 13 Thermostat mit Wasserbad verwendet, wobei die Temperatur $20.0\text{ °C} \pm 0.1\text{ °C}$ betrug. In der Quarzglaszelle wurde dann das Immersionsmedium 15 Minuten temperiert und anschliessend wurde im UV/vis-Spektrometer von 570 - 600 nm die Basislinie gegen Luft aufgezeichnet. Die Probe wurde dann in die Immersionsflüssigkeit gegeben und für 6 Minuten temperiert, bevor das nächste Spektrum aufgezeichnet wurde. Von diesem wurde der Transmissionswert bei 589.3 nm zur Ermittlung der Brechzahl verwendet. Anschliessend wurden die Zelle, Probe und Probenhalterung gründlich mit Ethanol abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Das nächste Immersionsmedium wurde eingefüllt und die Zelle wieder für 15 Minuten temperiert. Die Probe wurde während dieser Zeit in einem Reagenzglas im Wasserbad aufbewahrt.

7.5 Literaturnachweis

- [1] S. Singh, *Phys. Scripta* **2002**, 65, 167.
- [2] E. Hecht, "*Optik*", 2nd ed., R. Oldenbourg Verlag, München 1999.
- [3] J. R. deVore, A. H. Pfund, *J. Opt. Soc. Am.* **1947**, 37, 826.
- [4] S. M. Ojena, P. R. De Forest, *J. Forensic Sci. Soc.* **1972**, 12, 315.
- [5] "*Plastics - Determination of Refractive Index*", 2nd ed., ISO 489:1999(E).
- [6] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, (1998), "*Einführung in die Kristallographie*", 18th ed., Verlag Technik, Berlin 1998.
- [7] B. J. Bozlee, G. J. Exharos, A. E. Jimenez, S. L. van Swam, *J. Chem. Ed.* **2002**, 79, 619.
- [8] Mathematica: Optica II, Wolfram Research Inc., Champaign IL, USA.
- [9] T. A. Tervoort, ETH Zürich, CH.
- [10] "*Römpp Lexikon Chemie, Band 6*", 10th ed., J. Falbe, M. Regnitz, Eds., Thieme Verlag, Stuttgart 1999, p. 4564.
- [11] OriginLab Corporation, Northhampton MA, USA.
- [12] J. C. Seferis, "*Refractive Indices of Polymers*", in: *Polymer Handbook*, 3rd ed., J. Brandrup, E. H. Immergut, Eds., John Wiley & Sons, New York 1989, p. VI/451.
- [13] C. Wohlfahrt, B. Wohlfahrt, "*Refractive Indices of Organic Liquids*", in: *Landolt Börnstein, Group 3 Condensed Matter, Vol. 38B Optical Constants*, M. D. Lechner, Ed., Springer, Berlin, 1996.
- [14] A. Feldman, I. H. Maltison, "*Optical Refraction*" in: *Recommended Reference Materials for the Realisation of Physicochemical Properties*, K. N. Marsh, Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford 1987.
- [15] W. S. Rodney, R. J. Spindler, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1954**, 53, 2531.
- [16] Erie Scientific Company, Portsmouth NH, USA.
- [17] C. A. Finch, "*Polyvinylalcohol*", John Wiley and Sons, New York 1992.
- [18] "*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 20*", 2nd ed., H. F. Mark, J. McKetta, D. Othmer, Eds., John Wiley and Sons, New York 1969, p. 380.
- [19] J. C. Seferis, R. J. Samuels, *Polym. Eng. Sci.* **1979**, 19, 975.
- [20] A. R. Wedgewood, J. C. Seferis, *Polym. Eng. Sci.* **1984**, 24, 328.

- [21] T. Kyprianidou-Leodidou, P. Margraf, W. Caseri, U. W. Suter, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8992.
- [22] “*Handbook of Chemistry and Physics*”, 76th ed., D. R. Lide, Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida 1995.
- [23] O. V. Angelsky, S. G. Hanson, P. P. Maksimyak, “*Use of Optical Correlation Techniques for Characterizing Scattering Objects and Media*”, SPIE - The International Society for Optical Engineering, Bellingham WA, USA 1999, p. 17.
- [24] R. Rochotzki, “*Ellipsometrische Untersuchungen an Plasmapolymere und plasmamodifizierten Polymeroberflächen*”, Dissertation, Fakultät der Naturwissenschaften, Technische Universität Chemnitz-Zwickau 1996.

8 Schlusdiskussion und Ausblick

8.1 Schlussfolgerungen

Das prinzipielle Ziel dieser Arbeit bestand darin transparente Rutil-Polymer-Nanoverbundwerkstoffe herzustellen und zu charakterisieren.

Um dieses Ziel zu erreichen, war eine Synthese von kolloidalem Rutil bei Temperaturen unter ca. 100 °C erforderlich. Die sonst bei der Rutilherstellung übliche Kalzination (unter anderem zur Vermeidung von Anatas) führt zu Partikeln mit einer Grösse, die die obigen Ziele nicht mehr erreichen lässt. Somit musste ein Weg eingeschlagen werden, bei dem einerseits die Agglomeration oder übermässiges Wachstum der Partikel verhindert wird und andererseits die kinetisch bedingte Bildung von Anatas verhindert wird. In einer vorangegangenen Arbeit wurde die Synthese von Rutil, ausgehend von TiCl_4 , unter 100 °C beschrieben, wobei dieser agglomeriert und nicht transparent im sichtbaren Bereich des Lichts, vorlag. Diese Synthese wurde in dieser Arbeit dahingehend modifiziert, als dass die einzelnen Partikel vor der Agglomeration für eine gewisse Zeit entweder durch Oberflächenladung oder Tenside (4-Dodecyl-benzolsulfonsäure und Mono-*n*-dodecyl-esterphosphorsäure Natriumsalz) stabilisiert wurden. Das Mischem von stabilem TiO_2 -Kolloid mit wasserlöslichen Polymeren (Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin) erlaubte die Herstellung von transparenten Nanoverbundwerkstoffen. Das führte einerseits zu transparenten ca. 100 μm dicken Filmen, welche die UV-Strahlung effizient absorbierten. Andererseits wurden die mit einem Tensid stabilisierten Rutilnanopartikel als Pulver erhalten, welches sich gut in apolaren Lösungsmitteln dispergieren liess und somit den Einbau des Rutils in vorwiegend apolare Polymere (Polystyrol, Polykarbonat) erlaubte. Diese zeigten bei Transparenz im sichtbaren Teil des Lichts eine konzentrationsabhängige Absorption der UV-Strahlung. Aus TEM Bildern wurde ein mittlerer Durchmesser von ca. 3 nm für den oberflächenmodifizierten Rutil, wie auch denjenigen der PVAL-Rutil-Nanoverbundstoffe berechnet. Die reproduzierbare Bildung von Rutilnanopartikel, bzw. ein reproduzierbarer Trübungszeitpunkt der Dispersion ist aber nur bei minimalsten Veränderungen von Parametern möglich.

Mit Polyvinylalkohol (PVAL) als Matrixmaterial wurden die höchsten Füllgrade an TiO_2 (bis ca. 11% v/v) bei gleichzeitiger Transparenz, erreicht.

Als anfangs schwierig gestaltete sich die Messung der Brechzahl der Verbundstoffe da mit den entwickelten Herstellungsprozessen, ohne grossen Aufwand zu betreiben, die hohen geometrischen Anforderungen der Standardmessmethoden nicht erreicht werden konnten. Deswegen wurde die bestehende Immersionsmethode dahingehend modifiziert, dass einerseits für das Immersionsmedium nicht mehr die gleiche Brechzahl wie für die Probe notwendig war, und andererseits bei konstanter Wellenlänge und Temperatur die gesuchte Brechzahl inter- oder extrapoliert werden konnte. Bei einem Gehalt von 10.5% v/v Rutil in den transparenten Verbundstoffen konnte eine signifikante Erhöhung der Brechzahl um mindestens 0.09 gegenüber reinen PVAL-Filmen festgestellt werden. Leider konnte bei den Verbundstoffen mit apolarer Matrix nicht genügend TiO_2 eingebaut werden, um bei gleichzeitiger Transparenz des Verbundstoffes eine signifikante Erhöhung der Brechzahl zu erhalten. Die Gründe dafür liegen auch darin, dass das Volumenverhältnis Rutil zu Tensid (ca. 25 : 75) in den oberflächenmodifizierten Partikeln bereits relativ klein war, das heisst es konnte nicht genügend Rutil in die Polymere eingebaut werden.

Sehr aufwendig gestaltete sich die Bestimmung der Kristallstruktur der TiO_2 -Nanopartikel. Sie wurde, bedingt durch die Herstellung des TiO_2 in wässriger Lösung, als Kolloid mittels Elektronenbeugung durchgeführt. Zu Beginn der Synthese konnte nie eine Kristallstruktur detektiert werden. Bevor die Dispersion sich trübte, also zum Zeitpunkt der Stabilisation mit Polymeren oder Tensiden, konnte Rutil detektiert werden. Das war auch der Fall, wenn Ultradünnschnitte von Verbundstoffen mit PVAL-Matrix oder oberflächenmodifizierte Pulver untersucht wurden, wobei mit Elektronenbeugung natürlich immer nur ein sehr kleiner Teil der Probe erfasst wird. Zeitaufgelöste in-situ Weitwinkel-Röntgenstreuexperimente der kolloidalen Dispersion zeigten leider keine neuen Erkenntnisse über die Kristallstruktur, da die Dispersionen zu verdünnt und die Partikel zu klein waren. Indirekte Hinweise, dass Rutil und nicht Anatas synthetisiert wurde, sind einerseits die nur leichte Vergilbung der PVAL-Verbundstoffe nach einigen Wochen, denn bei Anatas als photochemisch aktivem Stoff würde eine starke Vergilbung erwartet werden. Abschliessend kann gesagt werden, dass Rutil die einzig

detektierte Kristallstruktur war. Nicht auszuschliessen ist aber auch, dass ein Anteil von Teilchen mit amorpher Struktur vorhanden war.

Schliesslich wurde gefunden, dass sich transparente Rutil-Polymer-Nanoverbundwerkstoffe durch Belichtung mittels starker UV-Strahlung blau verfärbten. Diese Blaufärbung von TiO_2 ist schon lange bekannt. Neu ist nun, dass diese bei transparenten Verbundwerkstoffen beschrieben wurde und dass sie bei diesen in bestimmten Grade mehrmals reversibel ist. Die Reversibilität wurde erreicht, indem die Nanoverbundstoffe mittels Wasser, durch Einlegen oder Aussetzen hoher Luftfeuchtigkeit, aufgeweicht wurden. Das führte dazu, dass das für die Blaufärbung verantwortliche, teilweise reduzierte TiO_2 zurückoxidiert wurde. Bei Belichtungsexperimenten, die mit Masken (TEM-Netze) durchgeführt wurden, wurde eine Auflösung von transparenten zu blauen (belichteten) Flächen von 1 μm ohne Probleme erreicht.

8.2 Ausblick

Um die Ausbeute an Rutil in der Dispersion zu erhöhen könnte man versuchen durch Zugabe (schnell oder langsam) von HCl ca. 5 Minuten vor der Trübung die Agglomeration von Rutilpartikeln zu verhindern. Gleichzeitig könnten sich die noch vorhandenen amorphen Anteile (polynukleare Komplexe) nach und nach in Rutil umwandeln, ohne dass sie agglomerieren. Die HCl-Zugabe führt zu einer Erniedrigung der relativen Dielektrizitätszahl der wässrigen Lösung und somit zu einer Erhöhung der Ladungsdifferenz zwischen Partikel und Medium, welche für die Partikel stabilisierend wirkt. Vielleicht lässt sich die damit verbundene Vergrösserung der Ladungsdifferenz zwischen Partikel und wässriger Lösung auch durch andere Stoffe (Salze) oder Techniken (Anlegen einer elektrischen Feldes) erreichen, ohne dass die Rutilbildung beeinflusst wird. Interessant wäre noch zu versuchen, ob die Agglomeration der Partikel kontrolliert durchgeführt werden kann, sodass zum Beispiel mittels Filtration monodisperse Partikel mit grösserem Durchmesser gewonnen werden könnten.

Um grössere Anteile an Rutil in apolare Polymere einzubringen, erscheint die Modifikation der Rutilpartikel mit einem funktionellen Tensid gefolgt von einer direkten Kopolymerisierung mit einem apolaren Polymer erfolgversprechend. Als funktio-

nelles Tensid kann zum Beispiel 4-Vinylbenzolsulfonsäure Natriumsalz ins Auge gefasst werden. Nach der Oberflächenmodifikation könnte in-situ mit Styrol oder Acrylatderivaten kopolymerisiert werden. Weiter wäre auch die Oberflächenmodifikation mit einem Silan bzw. Oxisilan zu prüfen. Diese werden auch kommerziell bei grösseren Rutilpartikeln zur Oberflächenmodifikation eingesetzt, um die, im Gegensatz zu Anatas, kleine Photoaktivität vollständig zu unterbinden.

Da PVAL-Fasern als künstliche Seide hergestellt und verwendet werden, wäre es interessant zu wissen, ob aus den beschriebenen Rutil-PVAL-Gelen Fasern hergestellt werden könnten. Diese sollten einerseits undurchlässig für UV-Strahlung sein und andererseits könnten sie durch die Blaufärbung, bei geeigneter Eichung, als Indikator für die UV-Strahlung dienen. Es bleibt noch zu prüfen, ob durch das Dotieren von TiO_2 mit Elementen wie zum Beispiel Chrom, Silizium oder Antimon noch andere Farbeffekte zu erreichen wären als die gelbbraunen, die bei undialysierten Filmen, und die blauen, die bei dialysierten Filmen entstehen (bei gleichzeitiger Absenkung der Photoaktivität als Nebeneffekt). So wurde zum Beispiel durch einen undokumentierten Zufall festgestellt, dass mit Spuren von Aluminium die Farbe von blau zu blau-schwarz verlagert werden kann, während das Trocknen der undialysierten Filme über Phosphorpentoxid (10 mbar, 40 °C) zu einer reversiblen rostbraunen Färbung der Filme führte.

Interessant wäre auch der Einbau des modifizierten Rutils in kommerzielle Lacksysteme, PET (Polyethylenterephthalat) oder die Verwendung von kolloidalem Rutil zur Herstellung von optischen Bauteilen wie zum Beispiel von holographische Speicherbauteilen.

Dank

Viele Leute haben auf die eine oder andere Weise dazu beigetragen, dass die Zeit an der ETH Zürich ein Lebensabschnitt geworden ist, an den ich mich jederzeit mit Freude zurück erinnern werde.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Paul Smith, PD Dr. Walter R. Caseri und Dr. Theo A. Tervoort dass sie mir die Möglichkeit gegeben haben, an diesem faszinierenden Projekt zu arbeiten, für ihr Vertrauen und ihre Unterstützung, die ich jederzeit gespürt habe.

Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler möchte ich herzlich danken für die spontane Übernahme des Korreferates meiner Doktorarbeit.

Speziell bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Martin Müller (ETH Zürich), Dr. Henri Chanzy (CNRS Grenoble), Dr. Han Goossens (TU Eindhoven), Dr. Wim Bras (ESRF Grenoble) und Dr. Greg Beaucage (UC Cincinnati) für ihre uneigennütigen Ratschläge und Hilfestellungen.

Weiter möchte ich mich bei den folgenden Personen und Institutionen bedanken, die ich während dieser Arbeit getroffen habe oder die in der einen oder anderen Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben (in alphabetischer Aufzählung): Jérôme Bernhard, Vinzenz Bissig, Dr. Céline Bonini, Lorenz Brunner, Dr. Stephano Busato, Ilse van Casteren, Martin Colussi, Simon Dellsberger, Igor Dolbnya, Sascha Eggmann, Dr. Moritz Ehrenstein, Dr. Kirill Feldman, Margherita Fontana, Dr. Stephen Fougler, Mathias Gössi, Martin Halter, Dr. Sven Hoffmann, Christophe Houssin, Dr. Christoph Kocher, Per Magnus Kristiansen, Sabine Kurz, Harald Lehmann, Dr. Lorenz Meier, Dr. Harald Müller, Peter von Natzmer, Dr. Carlos Sanchez, Dr. Thomas Schweizer, Brigitte Spaargaren, Dr. Daniel Steiger, Dr. Nathalie Stutzmann, Dr. Jeroen Visjager, Dr. Christoph Weder, Irene Westphal, dem ESRF in Grenoble sowie dem Schweizerischen Nationalfonds für einen Teil der Finanzierung.

Ganz zum Schluss möchte ich mich bei Irma für die abwechslungsreiche Zeit und bei meinen Eltern und Geschwistern für die Unterstützung und den Rückhalt, den sie mir in all den Jahren gegeben haben bedanken.

Lebenslauf

René Josef Nussbaumer von Oberägeri (ZG),
geboren in Gossau (SG) am 26.09.1966

Ausbildung

- Mai 2000 - April 2004 Dissertation “Synthese und Charakterisierung von Rutilnanopartikeln und deren Einbau in transparente Polymer-Nanoverbundwerkstoffe”
Prof. P. Smith, Departement Materialwissenschaft, ETH Zürich
- Okt. 1994 - März 2000 Diplom als Werkstoffingenieur
ETH Zürich
- Jan. 1991 - Sept. 1994 Matura: Typus C
Ostschw. Maturitätsschule für Erwachsene, St.Gallen
- April 1983 - April 1987 Fähigkeitszeugnis als Möbelschreiner
Schreinerei Scherrer, Niederhelfenschwil

Beruflicher Werdegang

- Mai 2000 - Feb. 2004 diverse Studenten- und Praktikumsbetreuungen
Prof. P. Smith, Departement Materialwissenschaft, ETH Zürich
- Mai 1996 - Juni 1996 Industriepraktikum
5X Corp., San Jose CA, USA
- Nov. 1995 - Juni 1999 diverse Hilfsassistenzen
ETH Zürich
- Jan. 1991 - Sept. 1994 Sachbearbeiter
EGO Kiefer AG, Altstätten
- Mai 1987 - Dez. 1991 diverse Anstellungen als Bau- und Möbelschreiner

Publikationen

S. Köbel, R. Nussbaumer, D. Schneider, L. J. Gaukler, "Ceramic substrates for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ melt processing" *Physica C* **2002**, 377, 507.

R. J. Nussbaumer, W. Caseri, T. Tervoort, P. Smith, "Synthesis and characterization of surface-modified rutile nanoparticles and transparent polymer composites thereof" *J. Nanoparticle Res.* **2002**, 4, 319.

R. J. Nussbaumer, W. R. Caseri, T. Tervoort, P. Smith, "Polymer- TiO_2 nanocomposites: A route towards visually transparent broadband UV filters and high refractive materials" *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, 288, 44.

Vorträge

R. J. Nussbaumer; ECM Nanocomposites 2001, June 25 - 27 2001, Chicago IL, USA; Contributed lecture: "*Preparation and Optical Properties of TiO_2 -Polymer Nanocomposites*".

R. J. Nussbaumer; Symposium on Polymer Nanocomposites Science and Technology: Polymer Nanocomposites 2001, November 14 - 16 2001, Montreal Quebec, CA; Contributed lecture: "*Preparation of Rutile Nanoparticles and their Incorporation in Polymers: A Route Towards Visually Transparent Broadband UV Filters*".