

**Lumineszenz eines
Europium-Komplexes als Sonde
zur quantitativen Bestimmung
der photokatalytischen
Aktivität selbstreinigender
Oberflächen**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Chem. Ana Teresa Blanco De la Cruz

2017

Referent: Prof. Dr. Detlef Bahnemann
Koreferent: Prof. Dr. Thomas Schäper
Tag der Promotion: 15. März 2017

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis Photokatalyse und Nanotechnologie unter der Leitung von Prof. Dr. Bahnemann im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft geförderten Projekts „PhotoLab“ (01FS10043) durchgeführt.

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr. Detlef W. Bahnemann dafür bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Doktorarbeit unter seiner Betreuung zu realisieren. Dr. Ralf Dillert danke ich für seine große Diskussionsbereitschaft, das Gegenlesen meiner Arbeit und viele hilfreiche Verbesserungsvorschläge, die ganz wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Meinen Projektpartnern möchte ich meinen Dank für all die Diskussionen und Verbesserungsideen, sowie die hohe Kooperationsbereitschaft aussprechen.

Außerdem möchte ich mich bei verschiedenen Personen bedanken, die mich bei der Verfassung dieser Arbeit auf ganz individuelle Art unterstützt haben. In besonderem Maße gilt dies dem gesamten Arbeitskreis Bahnemann für die freundliche Aufnahme, Unterstützung, Hilfsbereitschaft, Zusammenarbeit und Freundschaft. Auch meinem Verlobten Djamal Oucherif möchte ich hier für seine Hilfe bei der Gestaltung meiner Arbeit in LaTeX, sowie für seine Unterstützung während meiner Promotionszeit meinen Dank aussprechen. Ebenso haben meine Eltern mich während meiner gesamten Doktorarbeit unterstützt, auch ihnen möchte ich an dieser Stelle meinen Dank bekunden. Schließlich möchte ich mich natürlich bei allen meinen Freunden bedanken, die mich auf diesem Weg begleitet haben.

Kurzzusammenfassung

An photokatalysatorhaltigen Oberflächen werden bei Einstrahlung von Licht mit Energien, die größer als die Bandlückenenergie des verwendeten Photokatalysators sind (ultraviolettes Licht (UV-Licht)), organische Verbindungen oxidativ zu Kohlendioxid, Wasser und gegebenenfalls Mineralsäuren abgebaut und oxidierbare anorganische Verbindungen zu den korrespondierenden Oxosäuren mineralisiert. Auf diese Weise werden Luftschadstoffe, Schmutzpartikel oder auch Mikroorganismen zerstört oder durch teilweisen Abbau wenigstens leichter entfernbar gemacht. Dieser photokatalytische Effekt beruht auf der Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband des halbleitenden Photokatalysators. Dadurch entsteht ein Elektron-Loch-Paar. Das Elektron und das Loch (die Ladungsträger) können an die Oberfläche des photokatalytisch aktiven Nanoteilchens wandern, wo sie Oxidations- und Reduktionsprozesse auslösen, die zur Mineralisation führen.

Methoden zur Bestimmung der Aktivität photokatalytisch aktiver Materialien sind in verschiedenen Normen beschrieben. Diese sind in der Regel mit einem hohen experimentellen Aufwand und langen Messzeiten behaftet.

In dieser Arbeit wird eine neue Methode entwickelt, die mit geringem Geräteaufwand und in sehr kurzer Zeit in der Lage ist, die Aktivität photokatalytisch aktiver Materialien zuverlässig zu ermitteln. Hierbei wird ein lumineszierender Europium-Komplex durch thermisches Verdampfen im Vakuum (Grobvakuum) auf die Oberfläche photokatalytisch aktiver Proben aufgebracht. Stabile und homogene Beschichtungen können in einer Beschichtungskammer unter Änderung der eingesetzten Farbstoffmenge und des Druckes erhalten werden. Die Lumineszenzintensität des Farbstoffes wird in einem Spektrofluorometer mit einer eingebauten LED-Lampe als Lichtquelle innerhalb von 15 Minuten gemessen. Nach dieser Zeit wird die Lumineszenzintensitätsabnahme bei den photokatalytisch aktiven Proben ermittelt. Es wird angenommen, dass die Abnahme der Lumineszenz des Farbstoffes auf den Substraten proportional zu der photokatalytischen Aktivität des Photokatalysators ist. So wird der Quotient $I_{900}/I_0 \times 100\%$, der aus der Lumineszenzintensität nach 900 Sekunden, I_{900} , und der Anfangslumineszenzintensität, I_0 , berechnet wird, als Maß für die photokatalytische Aktivität vorgeschlagen.

Durch Vergleich mit den Ergebnissen aus etablierten Standardverfahren wurde festgestellt, dass die hier vorgestellte Methode oftmals besser zwischen photokatalytisch aktiven und inaktiven Materialien differenziert. Auf der Grundlage der hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse wurde ein Vorschlag für eine standardisierte Verfahrensvorschrift erarbeitet.

Schlagworte: Photokatalyse, Farbstoff, photokatalytischer Abbau

Abstract

At the surface of materials containing photocatalytic substances, organic substances are, by exposition to light with wavelengths smaller than the bandgap energy (ultraviolet light (UV light)), degraded yielding carbon dioxide, water and, if so, mineral acid. Furthermore, oxidisable inorganic compounds are mineralised to their corresponding oxo acids. Thus, toxic substances in the air, particles of dirt or microorganisms are destroyed or, by partial degradation, their removal becomes easier. This photocatalytic effect is based on the excitation of electrons from the valence band into the conduction band of the semiconductive photocatalyst. Thus, an electron and hole pair is created. The electron and the hole (the charge carriers) may then move to the surface of the photocatalytically active nanoparticle, where they may initiate oxidation and reduction processes leading to the mineralisation of adsorbed species.

Different standards describe procedures to determine the activity of photocatalytically active materials. These methods require high experimental effort and long measuring times.

In this work, a new method is developed, which is able to reliably determine the photocatalytic activity of active materials with low requirements on hardware and measuring time.

A luminescent Europium complex is deposited on the surface of a photocatalytically active sample by thermal evaporation in vacuum. The stable and homogenous coating procedure is carried out inside a coating chamber by varying the amount of luminescent dye and the pressure. The intensity of luminescence of the luminescent dye is measured by fluorescence spectrometry with a built-in LED serving as light source within 15 minutes. The decrease in the luminescence intensity of the photocatalytically active samples is determined. The decrease of the luminescence of the dye on the samples is assumed to be proportional to the photocatalytic activity of the photocatalyst. Thus, the quotient $I_{900}/I_0 \times 100 \%$, determined by the luminescence intensity after 900 seconds, I_{900} , and the luminescence intensity at the beginning, I_0 , is proposed to be a measure of the photocatalytic activity.

By comparing the results with that of well-established standard procedures, it is demonstrated that the method presented here is able to better differentiate between photocatalytically active and inactive materials. Based on the results, a standard protocol has been proposed.

Keywords: Photocatalytic, Dye, photocatalytic degradation

Inhaltsverzeichnis

Glossar	ix
1 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Methoden zur Bestimmung der Aktivität photokatalytisch aktiver Materialien (ISO-Normen)	5
2.2 Farbstoffe als Indikatoren für die photokatalytische Aktivität	6
2.2.1 Farbstoffe in der Lösung	6
2.2.2 Farbstoffe als Film	11
2.2.3 Lumineszenzfarbstoffe als Film	14
2.3 Kinetik des Abbaus von Filmen auf photokatalytischen Oberflächen	18
3 Experimenteller Teil	21
3.1 Messungen in homogener Lösung	21
3.2 Messungen in Suspensionen	22
3.3 Messungen an Farbstoffschichten	22
3.3.1 Geräte	22
3.3.2 Vorreinigung und Vorkonditionierung	26
3.3.3 Beschichtung	26
3.3.4 Lumineszenzintensitätsmessung	26
3.4 Verfahrensvorschriften für die Ringversuche	27
4 Ergebnisse	29
4.1 Spektren des Europium-Komplexes EuK in Lösung	29
4.2 Spektren des Europium-Komplexes EuK in Titandioxidsuspensionen	32
4.3 Europium-Komplex EuK auf photokatalytisch inaktiven Quarz-, Glas- und Silizium-Substraten	35
4.3.1 Voruntersuchungen	35
4.3.2 Untersuchungen von selbsthergestellten Schichten des Europium-Komplexes EuK auf Quarz	43
4.3.3 Untersuchungen von selbsthergestellten Schichten des Europium-Komplexes EuK auf Glas	51
4.4 Europium-Komplex EuK auf photokatalytisch beschichtetem Glas	54
4.4.1 Absorption vor der Bestrahlung	55
4.4.2 Lumineszenz vor der Bestrahlung	56

Inhaltsverzeichnis

4.4.3	Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von den Beschichtungsparametern	58
4.4.4	Zeitliche Änderung der Lumineszenz unter Bestrahlung	60
4.5	Europium-Komplex EuK auf anderen photokatalytisch aktiven Substraten	62
4.5.1	Kacheln	62
4.5.2	Ziegel und Pflastersteine	63
4.5.3	Fliesen	65
4.5.4	Farben	66
4.5.5	Ringversuche	69
5	Diskussion	73
5.1	Photochemie des Europium-Komplexes	73
5.1.1	Homogene Photochemie des Eu-Komplexes in Lösung	75
5.1.2	Photochemie des Eu-Komplexes in Suspension	76
5.1.3	Optische Eigenschaften des Eu-Komplexes an der Gas/Feststoff-Oberfläche	80
5.2	Photokatalytischer Abbau von EuK-Schichten auf aktiven Substraten	85
5.2.1	Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK-Schichten auf aktiven Substraten	85
5.2.2	Einfluss der Farbstoffschichtdicke auf die Abnahme der Lumineszenzintensität	89
5.2.3	Kinetik des Abbaus von EuK-Filmen auf photokatalytischen Oberflächen	90
5.3	Lumineszenzfarbstoff als Testsubstanz für die Bestimmung der Aktivität photokatalytischer Materialien	94
6	Zusammenfassung und Ausblick	101
	Abbildungsverzeichnis	103
	Tabellenverzeichnis	107
	Literatur	109
	Lebenslauf	113
	Publikationsliste	115

Glossar

a.u.	Atomare Einheit (atomic unit)
Abb.	Abbildung
AV7	Acid Violet 7
BB66	Basic Blue 66
β	Absorptionskoeffizient
BG	Hintergrund (Background)
CH ₂ CL ₂	Dichlormethan
CO ₂	Kohlendioxid
DCIP	Dichlorindophenol
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMSO	Dimethylsulfoxid
Dwell	Haltezeit
E_{BG}	Bandlückenenergie
eV	Elektronenvolt
Eu	Europium
EuK	Europium(III)-Komplex
F.	Fluoreszenz
h	Dicke des Films
H ⁺	Wasserstoffion
HEC	Hydroxyethylzellulose
H ₂ O	Wasser
I	Fluoreszenzintensität
I.PLS	Mindesttaktzeit
IHF	Labor für Elektrooptik am Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Braunschweig
ISO	Internationale Organisation für Normung (International Organization for Standardization)
κ	Geschwindigkeitskonstante

Glossar

Kat.	Katalysator
$\lambda_{Abs.}$	Absorptionswellenlänge
$\lambda_{Em.}$	Emissionswellenlänge
$\lambda_{Ex.}$	Anregungswellenlänge
LED	Lichtemittierende Diode (Light emitting diode)
m	Masse
MB	Methylenblau
NO	Stickstoffmonoxid
NO _x	Stickstoffoxide
$OH\cdot$	Hydroxyl-Radikal
OM	Oxidationsmechanismen
Ω	Dichte
OP.HI.	Ausgangsleistung obere Grenze
p	Druck
PB	Proportionalband
PID	Temperaturregler-Parameter
PK	Photokatalysator
PMMA	Polymethylmethacrylat
Ref.	Referenz
Rf	Resorufin
$RGB_{(red)}$	Anteil roter Farbe
Rz	Resazurin
SED	Elektronendonor (sacrificial electron donor)
Si	Silizium
SP	Sollwert
T	Temperatur
t	Zeit (time)
TD	Vorhaltezeit
THEO	Thermal Evaporation for Organics
THRES	Startzeit Grenzwert
TI	Nachstellzeit
TiO ₂	Titandioxid
UV	Ultraviolett

Vis Sichtbares Licht (visible)

WRK.OP Aktive Leistung

Z. Zeichen

1 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Photokatalytisch aktive Materialien nutzen eine spezielle Eigenschaft einiger Photohalbleiter. Der photokatalytische Effekt beruht auf der lichtinduzierten Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband des halbleitenden Photokatalysators. Dadurch entsteht ein Elektron-Loch-Paar. Das Elektron und das Loch - die Ladungsträger - können an die Oberfläche des photokatalytisch aktiven Teilchens wandern, wo sie Oxidations- und Reduktionsprozesse auslösen können, die in günstigen Fällen zur Mineralisation adsorbierter Verbindungen führen [1]. An der Oberfläche von photokatalysatorhaltigen Materialien werden bei Einstrahlung von Licht mit Wellenlängen höherer Energie als die Bandlückenenergie des Halbleiters, organische Verbindungen, wie z. B. Fette, zu Kohlendioxid und Wasser, sowie anorganische Verbindungen, wie z. B. NO_x, zu den korrespondierenden Oxosäuren mineralisiert. Auf diese Weise werden Luftschadstoffe, Schmutzpartikel oder auch Mikroorganismen zerstört oder sind durch teilweisen Abbau zumindest leichter entfernbar [2]. Neben diesem photokatalytischen Effekt ist in vielen Fällen eine hohe Benetzbarkeit von photokatalytisch aktiven Materialien mit Wasser und organischen Flüssigkeiten bei Belichten mit UV-Licht zu beobachten. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht mit einer Energie größer der Energie der Bandlücke wird der Kontaktwinkel des Wassers kleiner. Dies führt dazu, dass ein sich auf der Oberfläche befindender Wassertropfen beginnt, sich auszubreiten. Nach hinreichend langer Bestrahlungszeit entsteht ein sehr kleiner Kontaktwinkel. Die Oberfläche ist superhydrophil. Wassertropfen können sich nicht ausbilden, sondern die Flüssigkeit benetzt die Oberfläche als dünner Film [3]. Diese Effekte nutzt man für Materialien mit einer sogenannten selbstreinigenden Oberfläche. Die Schmutzpartikel werden während der Bestrahlung durch die photokatalytisch aktive Beschichtung zersetzt und später vom Regen unterspült und abgewaschen. So bleiben photokatalytisch beschichtete Scheiben bei Regen klar und durchsichtig, da durch die superhydrophile Eigenschaft kein Tropfrückstand darauf zurückbleibt. Es werden verschiedene Mechanismen, die die photokatalytische Selbstreinigung erklären, diskutiert [4]. Diese photokatalytisch selbstreinigende Eigenschaft weckte das Interesse der Industrie, die in Forschung und Entwicklung von neuen Materialien und Produkten investierte [5, 6, 7]. Es gibt mittlerweile viele kommerziell erhältliche photokatalytisch aktive Produkte. Beispiele sind beschichtetes Glas, Betonsteine und Farben. Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien sind in Tabelle 1.1 aufgelistet.

Allen diesen Produkten ist eine photokatalytisch aktive Oberflächenschicht auf Titandioxidbasis gemein.

TiO₂ kommt in der Natur in drei Modifikationen (Rutil, Anatas und Brookit) vor und hat eine Bandlückenenergie $E_{BG} > 3 \text{ eV}$, weswegen es technisch zu der Klasse

1 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

Tabelle 1.1: In dieser Arbeit verwendete photokatalytisch aktive Materialien

Substrate	Hersteller
Glas	PILKINGTON
Roter Ziegelstein	ERLUS
Schwarzer Ziegelstein	ERLUS
Rote Dispersionsfarbe auf Glas	MONIER
Schwarze Dispersionsfarbe auf Glas	MONIER
Hydrotec-Fliese	DEUTSCHE STEINZEUG
Weißer Dispersionsfarbe auf Alufolien	STO

der Isolatoren gehört [8]. TiO_2 ist jedoch auch ein Photohalbleiter, da die Leitungsbandelektronen die Bandlücke mit Hilfe energetisch geeigneter Strahlung überwinden können. Anatas bietet mit einer Bandlückenenergie von $E_{BG} = 3,2 \text{ eV}$ ($\lambda \leq 380 \text{ nm}$), der Lage des Valenz- und Leitungsbandes und der niedrigen Rekombinationsrate beste Voraussetzungen für den Einsatz als Photokatalysator, insbesondere für selbstreinigende Produkte [9]. Photokatalyse im Zusammenhang mit Selbstreinigung bezeichnet die Anregung des Katalysators, der mit einem adsorbierten Molekül wechselwirkt.

Für die Bestimmung der Aktivität photokatalytischer Oberflächen existieren mehrere standardisierte Testverfahren. Von Mills et al. wurden die Vor- und Nachteile dieser standardisierten Testmethoden diskutiert, Verbesserungsvorschläge unterbreitet und andere mögliche Testverfahren vorgeschlagen [10]. Als etablierte Testverfahren für den Nachweis der photokatalytischen Aktivität in Hinblick auf das Entfernen von Luftschadstoffen seien die Normen ISO 22197-1 (Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials -Part 1: Removal of nitric oxide) und ISO 22197-2 (Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials -Part 2: Removal of acetaldehyde) genannt. Testmethoden für die Bestimmung der Aktivität photokatalytisch selbstreinigender Oberflächen sind in ISO 27448-1 (Test method for self-cleaning performance of semiconducting photocatalytic materials -Part 1: Measurement of water contact angle), sowie in der auf die DIN 52980 zurückgehende Norm ISO 10678 (Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue) beschrieben [10]. Als Testmethode für photokatalytisch selbstreinigende Oberflächen, entwickelt am Institut für Technische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, hat sich der Abbau von Methylstearatfilmen bewährt [11]. Allen genannten Methoden sind jedoch ein hoher experimenteller Aufwand und lange Messzeiten gemein. Daher sind diese Methoden nur in entsprechend ausgestatteten Laboratorien durchführbar. Tabelle 1.2 zeigt eine Übersicht der für die Testverfahren gemäß der genannten Normen benötigten Zeiten und Geräte.

Kürzlich wurde eine Methode für die Aktivitätsmessung selbstreinigender Oberflächen vorgeschlagen [12, 13], die auf der Abnahme der Lumineszenzintensität eines

Tabelle 1.2: Messzeit für die Aktivitätsmessungen ausgewählter ISO- und DIN-Normen

ISO / DIN Normen	Zeit*	Geräte
ISO 22197-1	5h	Chemielumineszenz, NO/NO _x -Analysator, Ionenchromatographie
ISO 22197-2	3h	Gaschromatograph, IR-Spektrometer
ISO 27448-1	76h	Kontaktwinkelmessgerät
DIN 52980, ISO 10678	4h	UV-Vis-Spektrometer

*ohne Probenvorbereitung

auf der Oberfläche aufgebrachtem Farbstoffes unter UV-Bestrahlung basiert. Als Testsubstanz für dieses Verfahren wurde vom Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig ein Europium(III)- β -Diketonat-Komplex entwickelt [12, 14], der sich stabil, einfach und schnell auf Oberflächen aufbringen lässt. Dieser Farbstoff verändert seine Lumineszenzintensität, wenn er mit einer UV-Lampe mit der Wellenlänge, bei der auch Titandioxid aktiviert wird, bestrahlt wird. Diese Intensitätsänderung ist dementsprechend ein Zeichen für die photokatalytische Aktivität des mit dem Farbstoff beschichteten Materials [13].

Ziel dieser Arbeit ist die Ausarbeitung einer Testmethode, die in der Lage ist, in kurzer Zeit und mit wenig Aufwand (kleine und mobile Apparatur) die Aktivität photokatalytisch aktiver Materialien zu ermitteln. Die photokatalytisch aktiven Materialien sollten am besten gleich vor Ort gemessen werden können und sich durch den Test nicht verändern. Außerdem sollten bereits geringe Mengen der Testsubstanz genügen. In dieser Arbeit wird eine Methode entwickelt, mit der man innerhalb weniger Minuten die photokatalytische Aktivität von Oberflächen auch außerhalb eines Labors messen kann. Das bedeutet, dass die photokatalytische Aktivität von Oberflächen bereits bekannter Materialien auch nach einigen Jahren vor Ort überprüft werden kann.

Das Verfahren beruht auf der Messung der Lumineszenz eines Farbstoffes, der auf die Oberfläche der photokatalytisch aktiven Probe aufgebracht wird. Die Beschichtung des photokatalytisch aktiven Substrates mit dem organischen Farbstoff erfolgt hier durch thermisches Verdampfen und Abscheiden bei spezifischer Temperatur und Druck in einer Beschichtungskammer. Die entstehenden Beschichtungen sind stabil und homogen. Die Messung der Lumineszenzintensität des Farbstoffes wird hier in einem Spektrofluorometer mit einer eingebauten LED als Lichtquelle durchgeführt und innerhalb von 15 Minuten vorgenommen. In dieser Zeit kann die Abnahme der Lumineszenzintensität gemessen werden und somit ist es möglich, eine Charakterisierung von verschiedenen photokatalytisch aktiven Substraten vorzunehmen. Die Annahme ist, dass die Abnahme der Lumineszenzintensität des Farbstoffes proportional zu der Aktivität des Photokatalysators ist.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Methoden zur Bestimmung der Aktivität photokatalytisch aktiver Materialien (ISO-Normen)

Die typischen Anwendungsfelder für photokatalytisch aktive Materialien sind: (1) Luftreinigung, (2) Wasserreinigung, (3) selbstreinigende Oberflächen und (4) Photosterilisation. Der meist verwendete photokatalytisch aktive Halbleiter ist Titandioxid, das chemisch und photochemisch stabil ist. Außerdem ist es preisgünstig, gilt als nicht toxisch [15] und ist eine gut verfügbare Substanz. Diese Eigenschaften führen dazu, dass Titandioxid in photokatalytisch aktiven Produkten verwendet wird. Beispiele sind: (1) Duftentfernerfarben für Innenräume, NO_x-Entfernerfarben auf Beton und Ziegeln im Außenraum, (2) Wasserreinigung, (3) selbstreinigende Gläser, Zelte, Markisen und Fliesen-Materialien, (4) Spiegel mit einer Antibeschlag-Eigenschaft, (5) photoinduzierte sterile Oberflächen von Keramiken und Metallen [16]. Um die photokatalytischen Eigenschaften von kommerziellen Produkten miteinander vergleichen zu können, werden einheitliche Prüf- und Messverfahren benötigt. Dazu existieren verschiedene internationale ISO-Normen. Diese Normen ermöglichen einen effektiven Vergleich verschiedener Materialien in Bezug auf definierte, vom Material erwünschte Merkmale (z. B. hohe photokatalytische Aktivität, einfaches Design der Stoffstruktur und große Festigkeit). Für die Industrie sind die ISO-Normen eine Möglichkeit zur Bestätigung der Zuverlässigkeit und Qualität der Produkte. Die ISO-Normen für die Aktivitätsmessungen photokatalytisch aktiver Produkte basieren auf verschiedenen Testmethoden für die diversen Anwendungsfelder wie: (1) Abbau von NO, Acetaldehyd und Toluol, (2) Abbau von Methylenblau und Oxidation von DMSO, (3) Abbau von Ölsäure unter Messung des Kontaktwinkels, (4) Veränderung der Keimzahl von Bakterien als Maß für die antibakterielle Wirkung photokatalytisch aktiver Schichten. Eine Zusammenfassung der üblicherweise verwendeten Tests und der jeweiligen Dauer der Vorkonditionierung wird in Tabelle 2.1 gegeben [10].

Tabelle 2.1: Auswahl von verschiedenen existierenden ISO-Normen mit Bedingungen zur Vorkonditionierung

Anwendungsfeld des Produkts	Norm	Testsubstanz	UV-Be- strahlung mW cm^{-2}	Zeit h
Selbstreinigende Oberflächen	ISO 27448: 2009	Ölsäure	2	24
Photokatalytisch aktive Oberflächen	ISO 10678: 2010	Methylenblau	>1	24 - 72
Wasserreinigung	ISO 10676: 2010	Dimethylsulfoxid	2	≥ 5
Luftreinigung	ISO 22197-1: 2007	Stickstoffmonoxid	≥ 1	5
Luftreinigung	ISO 22197-2: 2011	Acetaldehyd	$\geq 1,5$	16 - 24
Luftreinigung	ISO 22197-3: 2011	Toluol	1,5	16 - 24
Luftreinigung	ISO 22197-4: 2013	Formaldehyd	-	-
Luftreinigung	ISO 22197-5: 2013	Methylmercaptan	-	-
Luftreinigung	ISO 18560-1: 2014	Formaldehyd	-	-
Desinfektion	ISO 27447: 2009	Bakterien	keine	keine
Desinfektion	ISO 17094: 2014	Bakterien	keine	keine
Desinfektion	ISO 18061: 2014	Bakterien	keine	keine

2.2 Farbstoffe als Indikatoren für die photokatalytische Aktivität

2.2.1 Farbstoffe in der Lösung

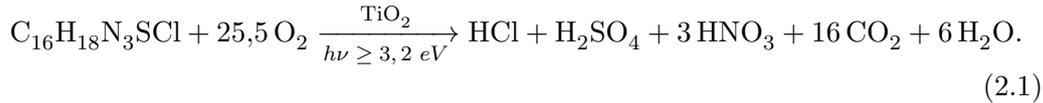
Für die Bestimmung der Aktivität von Photokatalysatoren und photokatalytischen Produkten werden häufig Farbstoffe in wässrigen Lösungen eingesetzt. Oft gewählte Farbstoffe sind Methylenblau, Rhodamin B und Methylorange [17]. Der photokatalytische Abbau von Methylenblau (N,N,N',N'-Tetramethylthioninchlorid) oder abgekürzt MB ist der bekannteste und meistgenutzte Test zur Bestimmung der Aktivität photokatalytischer Materialien (DIN 52980 und ISO 10678:2010).

Hierbei handelt es sich um den Abbau des Farbstoffes Methylenblau in wässriger Lösung zur Ermittlung der photokatalytischen Aktivität einer Oberfläche. Dabei wird die Lichtabsorption einer Methylenblaulösung in Kontakt mit einer bestrahlten, photokatalytisch aktiven Oberfläche während einer bestimmten Zeitspanne verfolgt. Die photokatalytische Aktivität wird aus der Abnahme der Absorption durch den Farbstoff bestimmt [18]. Diese Norm wird in der Literatur durchaus kritisch diskutiert. Einer der zur Diskussion stehenden Punkte ist, dass der Test in der Lösung durchgeführt wird. Die Methylenblau-Moleküle werden an der Oberfläche des Katalysators durch Adsorption und Desorption gebunden. Die Geschwindigkeit der photokatalytischen Reaktion in Methylenblaulösung muss durch die Aktivität

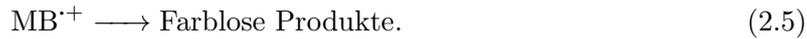
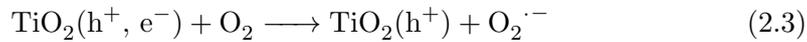
2.2 Farbstoffe als Indikatoren für die photokatalytische Aktivität

des Photokatalysators und nicht durch das Diffusionsverhalten der Methylenblau-moleküle in der Lösung limitiert werden. Um eine Reaktionslimitierung durch die Transportvorgänge zu verhindern wurden Rührvorgänge in 20 min Abstand festgelegt. Dennoch wird für stark photokatalytisch aktive Substrate die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Entsprechend wird von der Norm die Anpassung der Bestrahlungszeit empfohlen [18, 19].

Die Testsubstanz wird wegen ihrer Reduktionseigenschaft als Indikator ausgewählt [18]. Gleichung (2.1) wird für die vollständige Mineralisierung gegeben [20]:



Der Reaktionsmechanismus ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Der vorgeschlagene Mechanismus des oxidativen photokatalytischen Abbaus lautet wie folgt:



Durch Bestrahlung von TiO_2 wird ein Elektron-Loch-Paar erzeugt (Gleichung (2.2)). Nach Abgabe des Elektrons aus dem Leitungsband an Sauerstoff unter Bildung von $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Gleichung (2.3)) und später durch Auffüllung des Loches im Valenzband durch ein Elektron aus MB wird das TiO_2 vollständig wiederhergestellt und so entsteht ein hochgradig instabiles oxidiertes Farbstoffradikalkation $\text{MB}^{\cdot+}$, welches sich zu weiteren farblosen Produkten zersetzt (Gleichung (2.4) und Gleichung (2.5)) [10].

Die Durchführung des Methylenblautests nach der in den Normen DIN 52980 und ISO 10678:2010 beschriebenen Standardmethode ist nicht kompliziert, benötigt jedoch viel Zeit. Eine photokatalytisch aktive Probe (meistens quadratisch) wird zuerst für eine gewisse Zeit (meist 24h) unter UV-Bestrahlung vorkonditioniert. Als nächstes wird auf diese Probe ein Glaszylinder von 3 cm - 4,7 cm Durchmesser fixiert. In den Zylinder wird eine $20 \mu\text{mol l}^{-1}$ Methylenblaulösung gegeben und für mindestens 12 Stunden zur Preadsorption im Dunkeln aufbewahrt. Sodann wird die Methylenblaulösung durch eine Lösung mit $10 \mu\text{mol l}^{-1}$ MB ausgetauscht, der Zylinder mit einem UV-durchlässigen Glas bedeckt und anschließend das System mit einer UV-Lampe bestrahlt. Eine Abbildung des Messprinzips wird in Abb. 2.1 und eine Skizze der Testprozedur in Abb. 2.2 vorgestellt. Bei dem Test wird die Absorptionsänderung der MB-Lösung zeitlich verfolgt. Die Abnahme der Absorption deutet auf die Aktivität des Photokatalysators hin [21]. Dieser Test wird in der Literatur kritisch betrachtet, da ein Vergleich und eine Charakterisierung des untersuchten Materials bezüglich seiner photokatalytischen Aktivität nur unter bestimmten Umgebungsbedingungen aussagekräftig ist [18, 19].

Exemplarisch sind Auswertungen von Messergebnissen in Abb. 2.3 dargestellt.

2 Theoretische Grundlagen

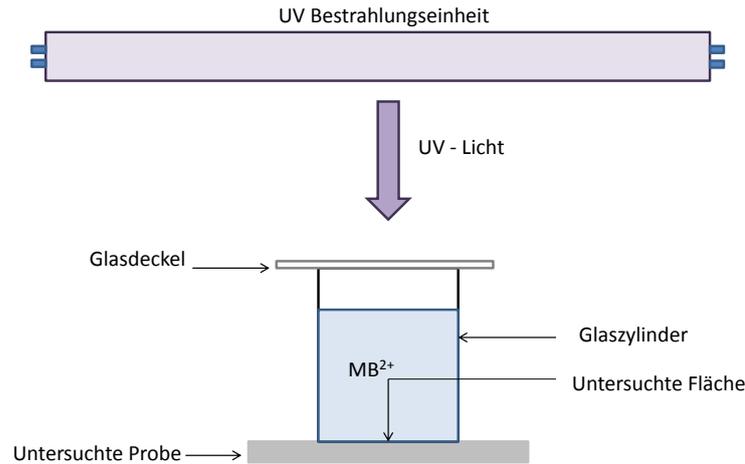


Abbildung 2.1: Skizze des experimentellen Aufbaus des Methylenblautests

Die Absorptionswerte der Lösung werden vor und nach der Adsorption (Versuch im Dunkeln) bei der Maximalwellenlänge von 664 nm gemessen, um die in der Lösung verbliebene Methylenblau-Konzentration zu bestimmen. Aus dem Absorptionsspektrum der nach verschiedenen Belichtungszeiten entnommenen Proben wird der Absorptionswert bei dem Absorptionsmaximum (664 nm) notiert (siehe Abb. 2.3a). Dieser Wert wird als Funktion der Bestrahlungszeit aufgetragen (siehe Abb. 2.3b). Sodann werden aus den gemessenen Absorptionswerten die Konzentrationen von Methylenblau für die einzelnen Bestrahlungszeiten ausgerechnet. Der Abbau von Methylenblau mit steigender Bestrahlungszeit wird als Abbaurate (Einheit mol h^{-1}) bezeichnet. Als letztes wird die Photoneneffizienz aus der auf den Photonenfluss bezogenen Abbaurate berechnet. Die Photoneneffizienz ist ein Maß für die photokatalytische Aktivität und entspricht der aus der Photochemie bekannten Quantenausbeute. Folgende Formel stellt die Beziehung zwischen der Photoneneffizienz ξ_{MB} in Prozent, der Abbaurate von Methylenblau r_{MB^+} in $\text{M cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und dem Photonenfluss unter UV-Bestrahlung I_{UV} als Zahl der Photonen $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$,

$$\xi_{MB} = \frac{100 r_{MB^+}}{I_{UV}}. \quad (2.6)$$

2.2 Farbstoffe als Indikatoren für die photokatalytische Aktivität

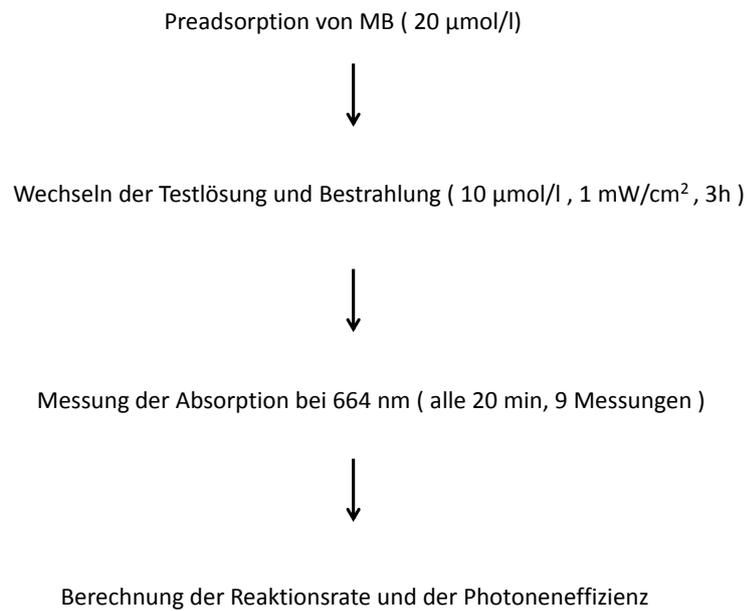


Abbildung 2.2: Ablaufschema des Methylenblautests

2 Theoretische Grundlagen

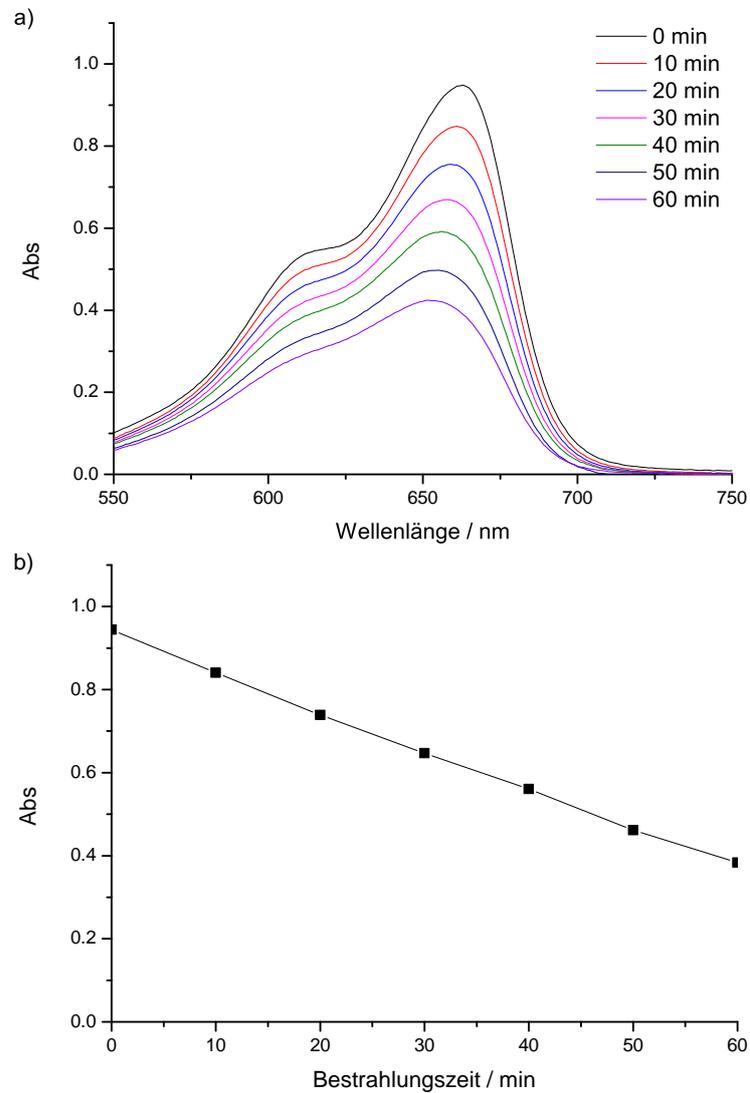
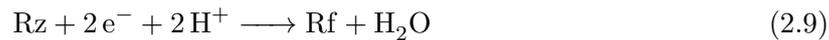
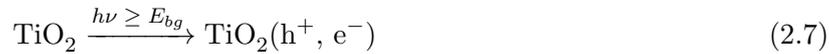


Abbildung 2.3: a) Absorptionsspektrum von Methylenblau auf Pilkington Aktiv TM -Substrat nach verschiedenen Zeitintervallen. b) Abnahme der Absorption bei $\lambda_{max.} = 664$ nm als Funktion der Bestrahlungszeit an einem Pilkington Aktiv TM -Substrat bei $10 \mu\text{mol l}^{-1}$, 1 mW cm^{-2} und einer Bestrahlungsfläche von $10,75 \text{ cm}^2$.

2.2.2 Farbstoffe als Film

Mills et al. haben mehrere Arbeiten über Farbstoffe als Indikatoren für die photokatalytische Aktivität von Materialien im Bereich der Selbstreinigung veröffentlicht. Unter anderem untersuchten sie 2,6 Dichloroindophenol (DCIP), Resazurin (Rz), Basic Blue 66 (BB66) und Acid Violet 7 (AV7) in Hinsicht auf ihre Eignung als Indikator [22, 23, 24, 1, 25]. Als Beispiel sei der blaue Farbstoff Resazurin (Rz) hier näher betrachtet [23]. Dieser Farbstoff reagiert in Gegenwart eines Elektronendonors (sacrificial electron donor, SED wie z. B. Glycerin) auf einer photokatalytischen Oberfläche bei UV-Bestrahlung zu Resorufin (Rf) [26]. Es handelt sich um eine photo-reduktive Reaktion für die kein Sauerstoff notwendig ist und die den Vorteil hat, dass es sich um eine reversible Reaktion handelt. Bei der UV-Bestrahlung des Photokatalysators reagieren die durch Absorption von Photonen entstehenden Löcher irreversibel mit dem SED auf der Farbstoffschicht, während die entstehenden Elektronen das Resazurin zu Resorufin reduzieren (siehe Abb. 2.4). Da es sich bei den meisten selbstreinigenden Oberflächen um TiO₂-Beschichtungen handelt, wird folgender Reaktionsmechanismus angegeben[24]:



Diese Methode hat den Vorteil, dass sie schnell und mit geringem experimentellen Aufwand (siehe Abb. 2.5) durchgeführt werden kann. Eine typische Testprozedur läuft wie folgt ab: Es wird eine Lösung aus Resazurin (Rz), wässriger Hydroxyethylcellulose (HEC), Glycerin und dem grenzflächenaktiven Polysorbat 20 (C₅₈H₁₁₄O₂₆) hergestellt. Ein paar Tropfen dieser Lösung werden auf eine photokatalytisch selbstreinigende Probe gegeben. Sodann wird die Lösung auf der gesamten Oberfläche der Probe durch das Rollen eines Stäbchens verteilt, um die Oberfläche homogen mit dem Farbstoff zu beschichten. Die Schicht wird mit UV-Licht bestrahlt und nach einem kurzen Zeitintervall von 60 s wird ein digitales Foto der Probe mit einem Hand-Scanner aufgenommen und auf den Computer übertragen. Anschließend wird die Probe weiter bestrahlt. Diese Prozedur wird wiederholt, bis die Probe ihre Farbe von Blau (Resazurin) zu Magenta (Resorufin) gewechselt hat (Abb. 2.6a). Von jedem gescannten Photo wird durch Bildanalyse der Anteil der Farbe Magenta aus dem RGB-Wert ermittelt. Dieser Wert steigt nach jeder Messung ein wenig bis zum vollständigen Farbumschlag an. Die aus den RGB-Werten dieser Photoserie (Abb. 2.6a) bestimmten Magenta-Werte der Farbe werden als Funktion der Bestrahlungszeit aufgetragen (Abb. 2.6b). Die sich aus dem Schnittpunkt der in Abb. 2.6b dargestellten Tangenten ergebende Zeit gibt die für den Farbumschlag von Blau nach Magenta benötigte Bestrahlungszeit an (Englisch: time to bleach, ttb).

Krýsa et al. haben eine quantitative Methode entwickelt, die sich mit dem oxidativen photokatalytischen Abbau von Acid Violet 7 (AV7) und mit dem reduktiven photokatalytischen Abbau von 2,6 Dichloroindophenol (DCIP) befasst. Krýsa et al.

2 Theoretische Grundlagen

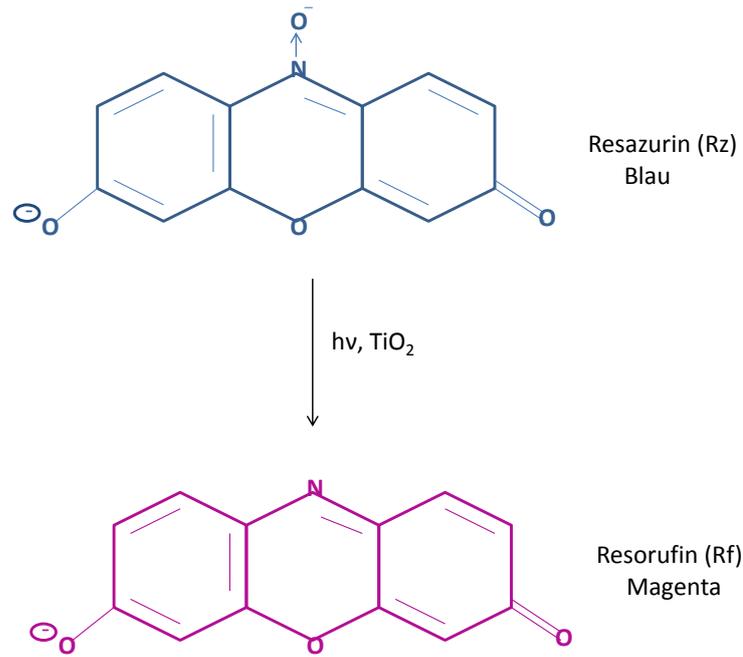


Abbildung 2.4: Skizze der Reduktion von Resazurin (Rz) zu Resorufin (Rf) in Anwesenheit von TiO_2 .

schlagen hiermit eine Methode zur Berechnung der Quantenausbeute vor [27].

2.2 Farbstoffe als Indikatoren für die photokatalytische Aktivität

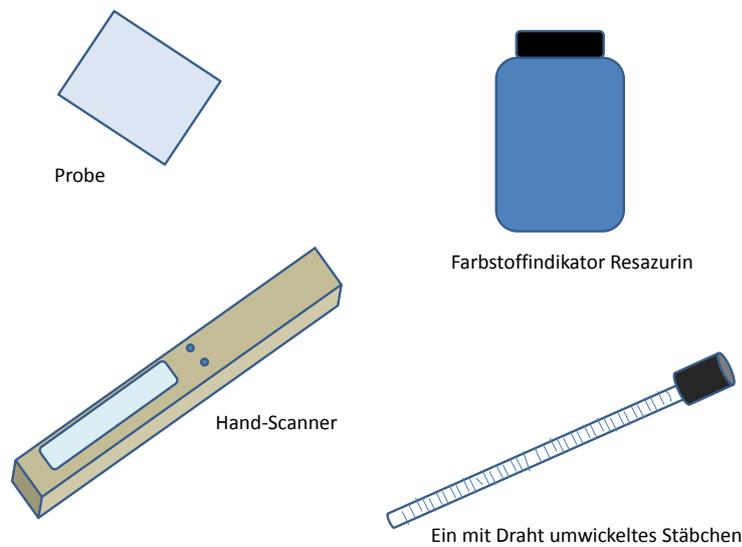


Abbildung 2.5: Skizze des Zubehörs für den Resazurin-Test.

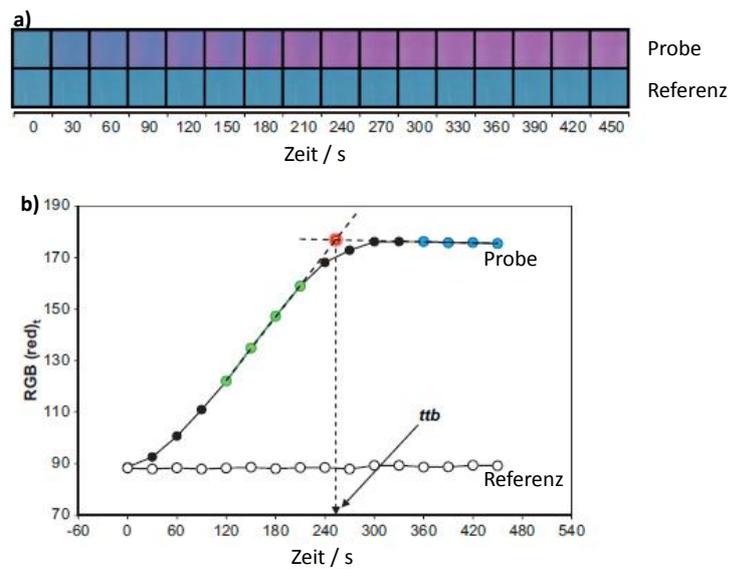


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Resazurin-Test-Auswertung. (a) Bilderserie für zwei verschiedene Proben mit einem Intervall von 30s. (b) Änderung der Rotkomponente (aus der Bilderserie in (a)) ($RGB(\text{red})_t$) bis zu der Zeit, in der nur die vollständige Magenta Farbe angezeigt wird.[24]

2.2.3 Lumineszenzfarbstoffe als Film

Von Böttger et al. wurden lumineszierende Seltenerdmetallkomplexe als Testsubstanzen für die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität vorgeschlagen [28]. Die Radikale, die nach Lichtanregung des Halbleiters durch Oxidations- und Reduktionsreaktionen entstehen, reagieren mit dem Lumineszenzfarbstoff. Dies verursacht eine Abnahme der Lumineszenz des Farbstoffes. Diese Lumineszenzabbaumethode erlaubt eine schnelle quantitative Bewertung von photokatalytisch aktiven Materialien durch Bestrahlung im UV- und Vis-Bereich. Das Prinzip des Abbaus der Farbstoffmoleküle auf einer photokatalytisch aktiven Oberfläche wird in Abb. 2.7 vereinfacht dargestellt. Die organischen Liganden werden durch photokatalytisch erzeugte Radikale zerstört. Eine Emission findet bei der gewählten Anregungswellenlänge nicht mehr statt. In Abb. 2.8 ist der Abbau der Lumineszenzintensität nach der Bestrahlungszeit dargestellt. Die Abbaurrate des Farbstoffs wird als Maß für die photokatalytische Aktivität genutzt.

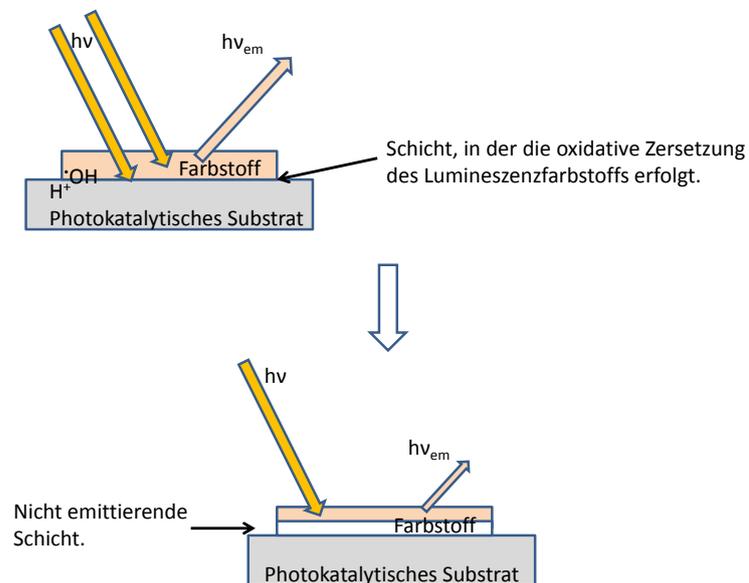


Abbildung 2.7: Idealisertes Prinzip des Abbaus einer lumineszierenden Farbstoffschicht auf einer photokatalytisch aktiven Oberfläche.



Abbildungung 2.8: Idealisiertes Prinzip des Abbaus einer lumineszierenden Farbstoffschicht in Anwesenheit eines photokatalytisch aktiven Substrats nach einer Bestrahlungszeit.

Photochemie des Eu(III)-Komplexes

Als lumineszierende Testsubstanzen wurden metallorganische Europium(III)-Komplexe vorgeschlagen. In dieser Arbeit wird ausschließlich mit dem Komplex Tris (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionat- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$)mono(2,2':6',2''-terpyridin $\kappa\text{N}1, -\kappa\text{N}1', \kappa\text{N}1''$)Europium (III), der in Abb. 2.9 dargestellt ist, gearbeitet. Es handelt sich um einen Europium (III)- β -Diketonat Komplex, welcher im Rahmen dieser Arbeit als EuK bezeichnet wird. Dieser lumineszierende Komplex wurde im Rahmen des PhotoLab-Projekts von Matthias Böttger basierend auf Arbeiten von De Silva et al. [29, 30, 31] synthetisiert und für die nachfolgend dargestellten Untersuchungen bereitgestellt.

Der gewählte Farbstoff weist folgende Eigenschaften auf: (a) isolierbar in hoher Reinheit (kristallin), kein Kristallwasser, (b) Absorption im UV-Bereich bis maximal $\lambda_{\text{Abs.}} = 355 \text{ nm}$, (c) Anregung der Lumineszenz bei $\lambda_{\text{Ex.}} = 350 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$, (d) Emission bei $\lambda_{\text{Em.}} = 617 \text{ nm}$, (e) Temperaturstabilität bis $T > 250 \text{ }^\circ\text{C}$, (f) rückstands- und zerstörungsfreie thermische Verdampfbarkeit im Vakuum, (g) homogene Abscheidung im Sublimationsprozess, (h) geringe Photolyse bei anhaltender Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Ex.}} = 365 \text{ nm}$, (i) deutliche Abnahme der Lumineszenz bei $\lambda_{\text{Em.}} = 617 \text{ nm}$ durch photokatalytische Aktivität [12].

Das Molekül des Eu(III)-Komplexes hat eine sphärische Form mit einer Schale aus organischen Molekülen und ein abgeschlossenes lumineszierendes Zentrum. Die drei negativ geladenen β -Diketonate werden jeweils über je zwei Sauerstoffatome an das Eu(III) koordiniert, während der neutrale Ligand durch zwei Bindungen an das Eu(III) koordiniert wird.

2 Theoretische Grundlagen

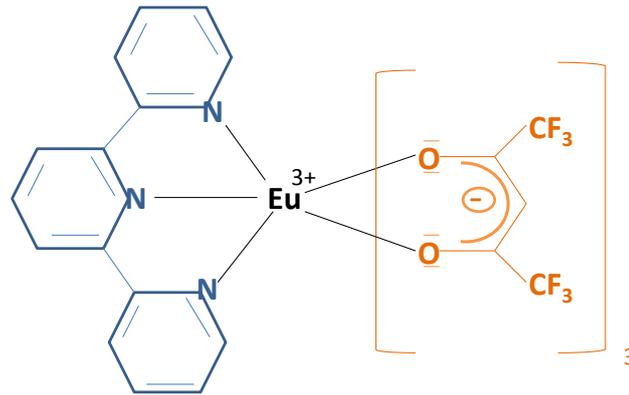


Abbildung 2.9: Struktur des Farbstoffs EuK (Tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionat- κ O, κ O')mono(2,2':6',2'')-terpyridin κ N1, κ N1', κ N1'')Europium (III)).

Der Eu(III)-Komplex luminesziert nach einem Antennen-Mechanismus [32]. Dafür muss die Energie des Triplettzustandes des Liganden größer sein als die Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand des lumineszierenden Europiumions. Eine schematische Darstellung des Antennen-Mechanismus, sowie ein Energie-Diagramm befinden sich in den Abb. 2.10 und Abb. 2.11. Durch Verringerung des Abstandes der Energieniveaus des Liganden und des Eu-Ions kann die Effizienz des Energietransfers vergrößert werden[33].

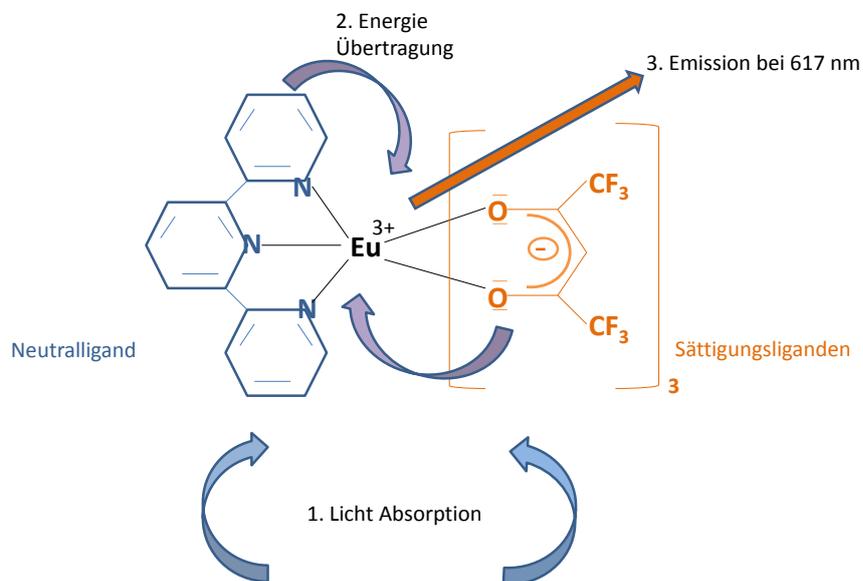


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Antennen-Mechanismus an EuK.

2.2 Farbstoffe als Indikatoren für die photokatalytische Aktivität

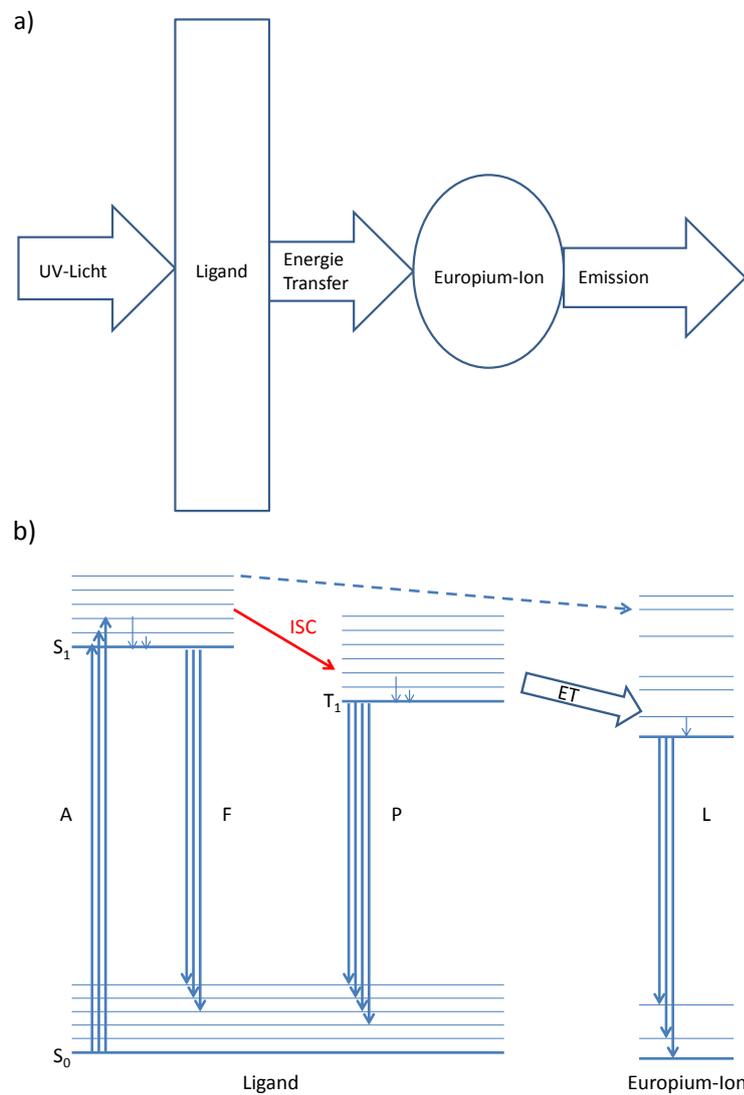


Abbildung 2.11: a) Schematische Darstellung des Antennen-Effekts durch einen aromatischen, chromophoren Liganden. b) Das Energie-Niveaudagramm mit Inter-System-Crossing ISC, Energietransfer ET, Absorption A, Fluoreszenz F, Phosphoreszenz P, Lumineszenz L, Singulettgrundzustand S_0 , angeregtem Singulettzustand S_1 und angeregtem Triplettzustand T_1 . [34]

Die Emissionswellenlänge des Eu(III)-Komplexes ist aufgrund der elektronischen Konfiguration von der chemischen Umgebung des Ions so gut wie unabhängig. Die partiell gefüllte 4f-Schale des Eu-Ions wird von den $5s^2$ - und den $5p^6$ -Orbitalen, die die Bindung der organischen Liganden vermitteln, abgeschirmt. Die organischen Substanzen, die an das Eu-Ion koordiniert sind, haben wenig Einfluss auf die Emission des Komplexes, da die Wellenlänge der Emission auf f-f-Übergängen basiert [34, 35]. So wird im ersten Schritt Licht bei einer Wellenlänge von 365 nm absorbiert. Im zweiten Schritt findet eine Energieübertragung vom neutralen Ligand zum Eu(III)-Molekül statt. Im dritten Schritt erfolgt die Emission bei 617 nm.

2.3 Kinetik des Abbaus von Filmen auf photokatalytischen Oberflächen

OLLIS und Koautoren haben die Kinetik photokatalytischer Abbaureaktionen von verschiedenen Substanzen auf verschiedenen Substraten analysiert und verschiedene kinetische Modelle hergeleitet [36, 37, 38]. In dieser Arbeit sind die Modelle für den Abbau an Feststoff-Feststoff-Grenzflächen wichtig, da der Farbstoff in dieser Arbeit als Feststoff im Kontakt mit dem Katalysator als Feststoff vorliegt. Für die Klassifizierung der zu oxidierenden Schicht-Photokatalysator-Konfiguration sind folgende Parameter von Relevanz: Der Abstand zwischen Photokatalysator und der zu oxidierenden Schicht, die Porosität des Photokatalysators und die Intensität des Lichts, das den Photokatalysator tatsächlich erreicht. Diese Modelle werden in Hinblick auf die Morphologie des Photokatalysators und der oxidativ zersetzbaren, organischen Schicht wie folgt unterteilt: (1) nicht-poröser Photokatalysator, nicht-poröse transparente organische Schicht, (2) poröser Photokatalysator, transparente organische Schicht verteilt im Photokatalysator, (3) nicht-poröser Photokatalysator, absorbierende poröse Schicht. (4) nicht-poröser Photokatalysator, angrenzende organische Schicht (separiert) [38]. OLLIS unterscheidet zwischen verschiedenen Oxidationsmechanismen (OM). Bei dem direkten OM (von Ollis als "direct oxidation" bezeichnet) [38] befindet sich die zu oxidierende Schicht in einem direkten Kontakt mit dem Photokatalysator, wohingegen bei dem entfernten OM (remote oxidation) eine photokatalytisch inaktive Schicht (z. B. Luft) zwischen der zu oxidierenden Schicht und dem Photokatalysator liegt. Der Unterschied zwischen den beiden Mechanismen liegt also in der Entfernung zwischen der zu oxidierenden Substanz und dem Photokatalysator.

Dieser Unterschied hat einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der photokatalytischen Reaktion. So erfolgt der direkte OM schnell und der entfernte OM langsam. Im folgenden sollen nur diese zwei von Ollis diskutierten Kinetiken näher betrachtet werden (siehe Abb. 2.12 [38]).

Modell 1 beschreibt die Abbaukinetik für eine transparente organische Schicht, die sich in einem direkten Kontakt mit dem Photokatalysator befindet. Hier ist die Lichtintensität, die den Photokatalysator erreicht, gleich der eingestrahnten Lichtintensität. So ergibt sich ein Geschwindigkeitsgesetz von pseudo-nullter Ordnung

2.3 Kinetik des Abbaus von Filmen auf photokatalytischen Oberflächen

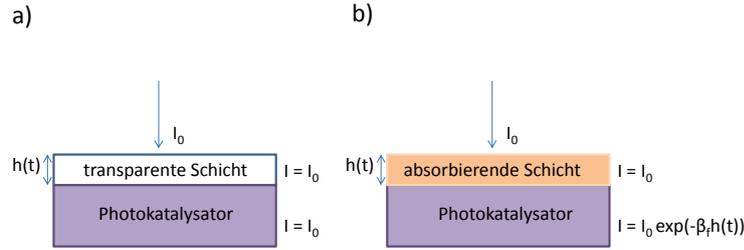


Abbildung 2.12: Modelle für Abbaukinetik nach OLLIS: a) für eine transparente Schicht (Modell 1) und b) für eine absorbierende Schicht (Modell 3) [38].

[38],

$$\Omega \frac{dh(t)}{dt} = -k_0. \quad (2.10)$$

mit der Dicke des Films h (in cm) und der Dichte der transparenten Schicht Ω (in mol cm^{-3}). Durch Integration folgt

$$h(t) = h_0 - \frac{k_0 t}{\Omega}. \quad (2.11)$$

In diesem Fall ist die Geschwindigkeit des Abbaus konstant. Als Beispiel für dieses Modell nennt Ollis den Abbau von Methylstearat zu CO_2 .

Das zweite hier betrachtete Modell beschreibt die Abbaukinetik für eine absorbierende poröse Schicht auf einer nicht porösen, photokatalytisch aktiven Oberfläche. Hier wird im Vergleich zu Modell 1 die Lichtintensität, die den Photokatalysator erreicht, durch die Absorption abgeschwächt. In diesem Fall gilt das Lambert-Beersche Gesetz und somit

$$\frac{dh}{dt} = k(h) = k_0 e^{-\beta h}. \quad (2.12)$$

Hier ist k_0 eine Konstante für $h \rightarrow 0$ und β der Absorptionskoeffizient der absorbierenden Schicht. Diese Reaktion ist wie die in Modell 1 von pseudo-nullter Ordnung. Gleichung (2.12) stellt eine separierbare Differentialgleichung erster Ordnung dar und lässt sich demnach mit dem Verfahren der Trennung der Veränderlichen lösen. Mit $h_0 = h(0)$ ergibt sich schließlich

$$h(t) = \frac{1}{\beta} \ln \left(e^{\beta h_0} + \beta k_0 t \right). \quad (2.13)$$

Ein Beispiel für dieses Modell ist die photokatalytische Oxidation einer absorbierenden Schicht aus Schwefel zu Schwefeldioxid.

Unter Idealbedingungen sind photokatalytische Abbaureaktionen von nullter Ordnung, wenn Sauerstoff und Wasser vorrätig sind und problemlos zur Oberfläche gelangen können. Wenn es sich um eine direkte Oxidation (Photokatalysator und Substanz befinden sich in direktem Kontakt) handelt, bei der die eingehende Strah-

2 Theoretische Grundlagen

lung nicht durch die Schicht abgeschwächt wird, ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus der Substanz nur von dem verwendeten Photokatalysator abhängig. Entsprechend kann die Geschwindigkeit als Maß für die photokatalytische Aktivität verwendet werden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Messungen in homogener Lösung

Für die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität selbstreinigender Oberflächen wurde der lumineszierende Farbstoff Tris (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionat- κ O, κ O') mono (2,2':6',2''-terpyridin κ N1, κ N1', κ N1'') Europium (III)(Reinheit > 99,5%), in dieser Arbeit EuK genannt, eingesetzt. Dieser lumineszierende Farbstoff wurde von Matthias Böttger vom Labor für Elektrooptik am Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Braunschweig (IHF) synthetisiert und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Für die Herstellung der Lösungen wurden 4 mg des Europiumkomplexes (EuK) in 100 ml 2-Propanol ($\geq 99,7\%$, SIGMA-ALDRICH) gelöst. Analog wurden auch Lösungen in Ethanol (vergällt, $\geq 99,8\%$, ROTH), Dichlormethan ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 \geq 99,9\%$ GL Ultra Grade, ROTH) und destilliertem Wasser hergestellt. Für die spektroskopischen Messungen wurden 2 ml der Lösungen in eine Quarzküvette (Präzisions-Küvette aus Quarzglas SUPRASIL[®], 10 mm Schichtdicke von Hellma) gegeben. Die Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 200 bis 500 nm wurden mit einem UV-Visible Spektrophotometer Modell Cary 100 Bio der Firma Varian aufgenommen.

Die Lumineszenzanregungsspektren und die Lumineszenzspektren wurden mit einem Spektrometer Model RF-540 der Firma Shimadzu gemessen (siehe Abb. 3.1). Die Lumineszenzintensitäten wurden mit einem Digital-Multimeter Model DM620 der Firma Reichelt Elektronik aufgezeichnet. Die Anregungsspektren wurden bei dem Emissionsmaximum des Eu(III)-Komplexes ($\lambda_{Em.} = 617 \text{ nm}$) unter Anregung bei $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$ von 200 bis 500 nm aufgenommen; die Lumineszenzspektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$ von 500 bis 650 nm aufgenommen.



Abbildung 3.1: Spektrofluorometer Model RF-540 der Firma Shimadzu

3.2 Messungen in Suspensionen

4 mg EuK wurden in 100 ml 2-Propanol gelöst. Zu der Lösung wurden 0,25 g Evonik AEROXIDE[®] TiO₂-P25 gegeben. Diese Suspension mit 40 mg l⁻¹ EuK und 2,5 g l⁻¹ TiO₂ wurde für 15 min in ein Ultraschallbad gestellt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der erhaltene Feststoff wurde zu 100 ml destilliertem Wasser gegeben. Diese Suspension wurde unter ständigem Rühren bei $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$ mit einer UV-Lampe (Philips, Original home Solaria) mit 20 W m^{-2} bestrahlt. Alle 15 min wurde eine Probe (2 ml) genommen und die Lumineszenzintensität gemessen. Nach der Messung wurde die Probe zurück in den Reaktor gegeben, um einen Volumenverlust zu vermeiden.

Die Lumineszenzmessungen wurden, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, in Präzisions-Küvetten in dem Spektrofluorometer durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Xenon-Lampe bei einer Wellenlänge vom 365 nm bestrahlt.

3.3 Messungen an Farbstoffschichten

3.3.1 Geräte

Am IHF wurden Substrate (Silizium-Wafer, Borosilikatgläser und Quarzglas) mit verschiedenen Mengen an EuK beschichtet. Die Schichtdicke wurde durch das Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik in Braunschweig bestimmt. Diese beschichteten Substrate wurden für diese Arbeit bereitgestellt. Eigene Farbstoffschichten wurden auf verschiedenen Substraten durch thermische Verdampfung des Farbstoffes und nachfolgende Abscheidung der organischen Verbindungen hergestellt.

Die photokatalytisch aktiven Substrate, die für diese Arbeit genutzt wurden, sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Verwendete photokatalytisch aktive Substrate.

Substrate	Herstellungsfirma
Maxit Airfresh Rauputz	SAINT-GOBAIN WEBER GmbH
APV Dachziegel in verschiedenen Farben	ERLUS AG
Dispersionsfarben	MONIER
Weißer Photosan Farbe auf Aluminiumfolien	STO
Hydrotec-Fliesen	DEUTSCHE STEINZEUG
Pilkington Aktiv TM Gläser	PILKINGTON

Die Beschichtungskammer wurde nach dem Prototyp des Fraunhofer Instituts für Schicht- und Oberflächentechnik in Braunschweig aufgebaut und ist in Abb. 3.2 dargestellt. Sie besteht aus einer TRINOS-Vertikal-Rohrkammer aus Edelstahl und einem Deckel aus PMMA-Acrylglas. Durch eine angeschlossene Membranpumpe MD 1 VARIO-SP MD 1 der Firma Vacuubrand wird der Druck in der Beschichtungskammer reguliert. Durch verschiedene Öffnungen an der Kammer konnten Vakuumzuführung, Druckmessung und Verdampferinheit installiert werden. Unten in der Mitte der Kammer befindet sich die Verdampferinheit. Der Heizer (Hochleistungs-Hohlwendelpatrone Typ RP 1,4 x 2,3 der Firma TÜRKHILLIGER GmbH), der gleichzeitig die Tiegelhalterung ist, befindet sich auf einer Porzellan-Bodenplatte. Eine Rückkopplung über die Temperatur wurde durch Integration eines Thermoelements vom Typ K (Ni–Cr/Ni) gewährleistet. Der Lumineszenzfarbstoff wurde in einem EVC7Q Quarztiegel der Firma KURT J. LESKER COMPANY Ltd. in den Heizer gestellt. Die Temperatur wurde durch einen Temperaturregler Serie 3200 der Firma EUROTHERM reguliert. Der Druck in der Kammer wurde durch ein Vakuummessgerät Model DVR 2 der Firma VACUUBRAND angezeigt.

Die Substrate wurden für die Beschichtung auf den Substrathalter mit der Seite nach unten gelegt, die mit dem Farbstoff zu beschichten ist.

Als Messkammer diente ein Spektrofluorometer der Firma Shimadzu Modell RF-540, das in Abb. 3.1 dargestellt ist. Die Lichtquelle (Xenon-Lampe im Spektrometer) wurde durch eine LED-Lampe ($\lambda = 365 \text{ nm}$) der Firma OMICRON für die Anregung des Photokatalysators und die Anregung des Farbstoffes und somit für die Messungen der Lumineszenzintensität der Farbstoffschichten ersetzt. In Abb. 3.3 ist das Emissionsspektrum der LED-Lampe dargestellt. In der institutseigenen Werkstatt wurde ein Halter für die zu vermessenden Schichtproben gebaut. Die Messungen wurden bei einer Anregungswellenlänge vom 365 nm durchgeführt; die Emission des Lumineszenzfarbstoffes wurde bei 617 nm gemessen. Vor den Detektor wurde ein 550 nm Langpassfilter (OG550 Farbglas von Schott, Dicke: $3 \pm 0,2 \text{ mm}$) gestellt. Das Messprinzip wird in Abb. 3.4 gezeigt. Die Probe wurde unter einem Winkel von 45° bestrahlt und bei gleichem Winkel im Detektor bestimmt. Absorptionsspektren der

3 Experimenteller Teil

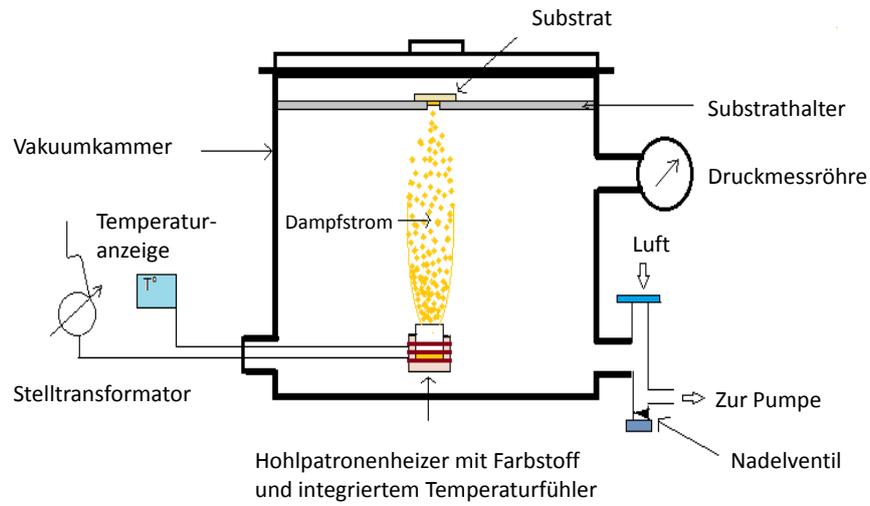


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Beschichtungskammer.

Proben wurden mit einem UV-Visible Spektrophotometer Cary 100 Bio der Firma Varian aufgenommen.

3.3 Messungen an Farbstoffschichten

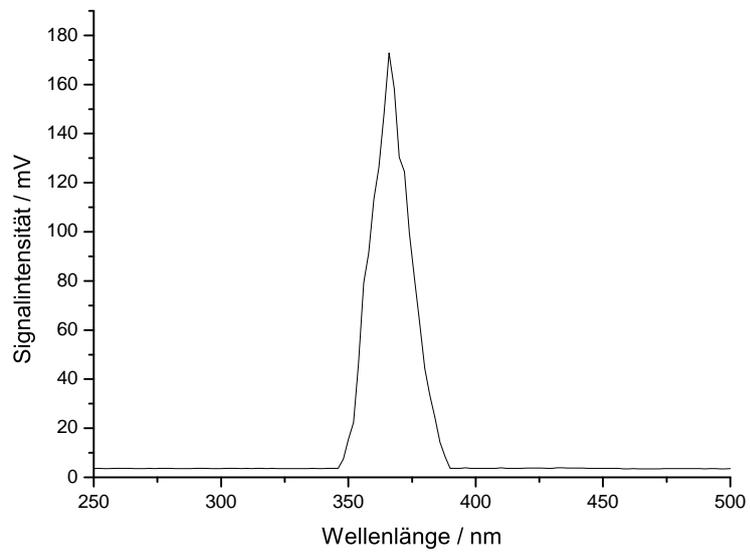


Abbildung 3.3: Emissionsspektrum der LED-Lampe.

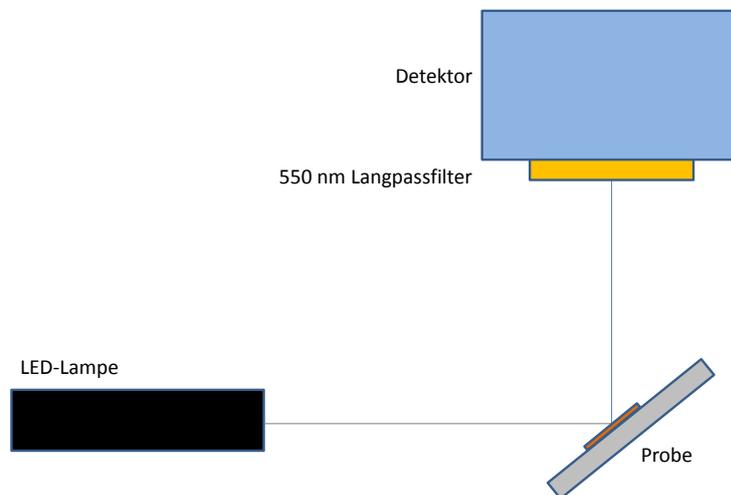


Abbildung 3.4: Prinzipskizze der Messkammer.

3.3.2 Vorreinigung und Vorkonditionierung

Vor der Beschichtung wurden die Substrate nacheinander mit 2-Propanol und destilliertem Wasser gereinigt. Bei einer Messreihe wurde auf diese Vorkonditionierung verzichtet, um zu beobachten, ob die Vorreinigung einen Einfluss auf die spätere Beschichtung bzw. Messung haben könnte. Vor der Beschichtung wurden alle Substrate für 24 h mit 20 W m^{-2} ($\lambda = 365 \text{ nm}$) auf einer UV-Bank (Philips Original home Solaria, 40 W) bestrahlt. Die Proben wurden trocken und staubfrei im Dunkeln gelagert.

3.3.3 Beschichtung

Der Farbstoff EuK wurde in einem EVC7Q Quarztiegel der Kurt J. Lesker Company Ltd. abgewogen. Der Tiegel mit der entsprechenden Menge an Lumineszenzfarbstoff und das Substrat wurden in die Beschichtungskammer (siehe Abb. 3.2) gestellt. Der Arbeitsdruck wurde eingestellt (10 mbar und 20 mbar). Nachdem der Arbeitsdruck erreicht war, wurde der Tiegel elektrisch auf $130 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur und einer Wartezeit von etwa 3 min wurde die gewünschte Temperatur auf $370 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Die Haltezeit bei $370 \text{ }^\circ\text{C}$ betrug 5 min. Anschließend, nachdem das Substrat wieder Raumtemperatur (ca. $25 \text{ }^\circ\text{C}$) erreicht hatte, wurde die Beschichtungskammer belüftet und das Substrat herausgenommen.

Die Parameter für den Temperaturregler wurden für die Beschichtung der Substrate im Allgemeinen so eingestellt, wie sie in Tabelle 3.2 angegeben sind:

Tabelle 3.2: Gewählte Parameter des Temperaturreglers

PID-Parameter	
SP1: Sollwert 1	130 °C
SP2: Sollwert 2	370 °C
SP.-Rate	100
WRK.OP: Aktive Leistungsarbeit	Auto
PB: Proportionalband	120 %
TI: Nachstellzeit	117 s
TD: Vorhaltezeit	20 s
OP.HI: Ausgangsleistung obere Grenze	40 %
I.PLS: Mindesttaktzeit	Auto
THRES: Startzeit Grenzwert	1 s
Dwell: Haltezeit	5 min

3.3.4 Lumineszenzintensitätsmessung

Nach der Beschichtung wurden die Proben in die Messkammer des Spektrometers (siehe Abb. 3.4) gestellt und 10 bis 15 Minuten bis zum Temperatúrausgleich stehen

3.4 Verfahrensvorschriften für die Ringversuche

gelassen. Im Regelfall lag die Temperatur zwischen 20 °C- 25 °C, der Luftdruck betrug 950 mbar - 1050 mbar und die relative Feuchte in der Messkammer betrug 30 % - 50 %. Die Messungen der Lumineszenzintensitäten der beschichteten Proben erfolgten über 900 s bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm. Die Lumineszenz des Farbstoffes wurde im Intensitätsmaximum ($\lambda_{Em.} = 617$ nm) gemessen. Die Messwerte wurden mit Hilfe eines Digital-Multimeters DM620 der Firma Reichelt Elektronik in mV pro Sekunde aufgenommen. Die Werte in mV sind direkt proportional zur Lumineszenzintensität des Farbstoffes. Für die Auswertung wird im Anschluss die Lumineszenzintensität als Funktion der Zeit in Sekunden aufgetragen. Der sich aus den Messergebnissen ergebende Quotient aus der Lumineszenzintensität nach 900 Sekunden und der Anfangsintensität ($I_{900}/I_0 \times 100$ %) wurde als Maß zur Quantifizierung der Lumineszenzabnahme einer Probe verwendet.

3.4 Verfahrensvorschriften für die Ringversuche

Um die Messergebnisse zu vergleichen, wurden die gleichen Proben (siehe Tabelle 3.1) in verschiedenen Laboren unter gleichen Bedingungen gemessen. Nach mehreren Versuchsreihen, in denen verschiedene Substrate bei unterschiedlichen Parametern beschichtet und gemessen wurden, wurde eine Verfahrensvorschrift erstellt. Dadurch wurden die Beschichtungs- und Messbedingungen optimiert.

Es fanden 2 Ringversuche statt. In der ersten Ringversuchsphase wurden die gleichen Proben in verschiedenen Laboren gemessen. Als Proben wurden nur Glassubstrate gewählt. Als photokatalytisch aktive Glassubstrate wurden Proben vom Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik in Braunschweig und Pilkington AktivTM, sowie als Referenzglas Borosilikat untersucht. Zunächst war wichtig, dass sowohl der Apparaturaufbau als auch die Beschichtungskammer sowie die Messkammer funktionierten und die Ergebnisse reproduzierbar waren. Es wurde beobachtet, dass sich der Farbstoff nach Spülung der Substrate mit 2-Propanol nicht zu 100 % entfernen lies. Dies bewirkte, dass nach jeder Messung die Menge an Farbstoff (EuK) auf dem Substrat zunahm. Dies entsprach einer dickeren Farbstoffschicht auf den Substraten. Die Messungen waren nicht gut reproduzierbar.

Bei dem zweiten Ringversuch wurden verschiedene photokatalytisch aktive Materialien (Fliesen, Ziegelsteine, Pilkington AktivTM, Dispersionsfarben auf Gläsern und Alufolien, Referenzen) getestet. Dieses Mal bekam jedes Labor eine Probe dieser verschiedenen photokatalytisch aktiven Substrate und beschichtete und maß diese in den eigenen Laboren. Damit der Vergleich der Ergebnisse der Labore untereinander einfacher ist, wurden die gleichen Parameter für die Beschichtung mit EuK und für die Lumineszenzintensitätsmessungen gewählt. Hier konnte man eine viel bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beobachten.

Nach diesen beiden Ringversuchen wurde folgende Verfahrensvorschrift festgelegt:

1. Vorreinigung: Die Proben werden ohne weitere Vorreinigung vorkonditioniert.
2. Vorkonditionierung: Die Proben werden aus der Verpackung genommen und

3 Experimenteller Teil

unter der UV-Bank bei 20 W m^{-2} für 24 h bestrahlt.

3. Beschichtung: Alle Proben werden direkt nach der Vorkonditionierung in die Beschichtungskammer gestellt. Die Proben werden dort mit $5,5 \pm 0,1 \text{ mg}$ EuK bei 10 mbar beschichtet. Die Proben werden dabei rückseitig abgedeckt, um eine Parasitärbeschichtung zu vermeiden. Sie werden mindestens zwei Mal hintereinander ohne erneute Vorkonditionierung vermessen. Zwischen der ersten und der zweiten Messung vergehen nicht mehr als 45 min.
4. Messung: Die Proben werden nach der Beschichtung direkt aus der Beschichtungskammer (nach dem Temperatúrausgleich) in die Messkammer gestellt und darin 10 Minuten stehen gelassen. Die Messung der Proben erfolgt bei Raumtemperatur mit $\lambda_{Em.} = 617 \text{ nm}$ unter Bestrahlung bei $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$ für 900 s.
5. Lagerung und Handhabung: Alle Proben werden trocken und staubfrei im Dunkeln gelagert. Die Proben werden nur mit Handschuhen berührt.

Während und nach den beiden Ringversuchen wurden die Parameter Druck und Masse des Farbstoffs verändert. Eine Übersicht befindet sich in Tabelle 3.3. Für die eigenen Beschichtungen der photokatalytisch aktiven Substrate wurden im Rahmen dieser Arbeit 4 mg EuK bei 10 mbar eingesetzt, da bei Verwendung dieser Beschichtungsparameter die hier verwendete Anlage bessere Ergebnisse zeigte.

Tabelle 3.3: Beschichtungsparameter zur Messung der Lumineszenzabnahme

Beschichtung	Masse EuK / mg	Druck / mbar
1. Ringversuch	2	20
2. Ringversuch	5,5	10
Eigene Versuche an photokatalytisch aktiven Materialien	4	10

4 Ergebnisse

4.1 Spektren des Europium-Komplexes EuK in Lösung

Eine erste Charakterisierung des Absorptions- und Emissionsvermögens des in dieser Arbeit verwendeten Europium-Komplexes EuK erfolgte in Lösung. Es wurden die Absorptions-, Anregungs- und Lumineszenzspektren homogener Lösungen des Komplexes in 2-Propanol und anderen organischen Lösungsmitteln gemessen. In Abb. 4.1 bis 4.3 werden das Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektrum einer Lösung in 2-Propanol als typische Beispiele wiedergegeben.

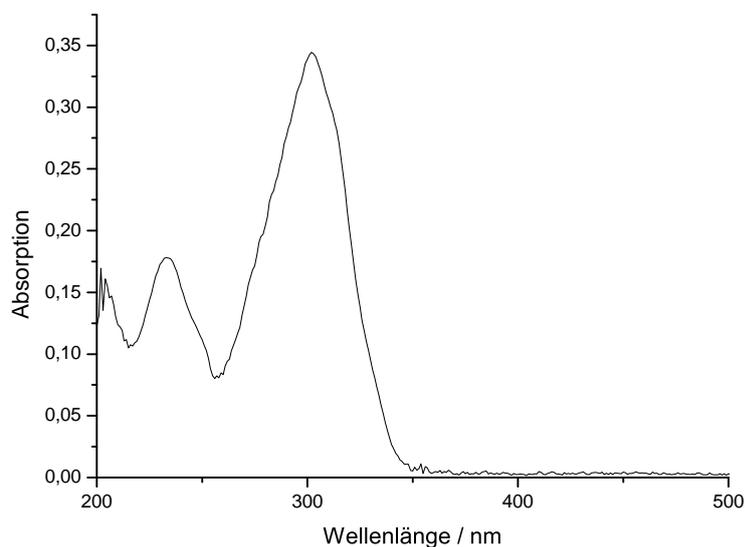


Abbildung 4.1: Absorptionsspektrum des lumineszierenden Europium-Komplexes EuK in 2-Propanol.

Experimentelle Bedingungen: 10 mm Küvette, Referenz: 2-Propanol, $1,99 \times 10^{-3}$ mol/l (2 mg EuK in 10 ml 2-Propanol).

Das Absorptionsspektrum Abb. 4.1 wurde mit einem Absorptionsspektrometer zwischen 200 nm und 500 nm aufgenommen. Die Absorption setzt unterhalb von 200 nm ein. Absorptionsmaxima finden sich bei 238 nm und 298 nm. Das Anregungsspektrum und das Lumineszenzspektrum wurden mit dem Spektrofluorometer gemessen. Im Anregungsspektrum (Abb. 4.2) im Bereich von 200 nm bis 500 nm, gemessen bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm, werden zwei Peaks beobachtet. Ein Peak findet sich bei ca. 250 nm und ein zweiter, der eine deutlich größere Lumineszenzintensität

4 Ergebnisse

zeigt, bei 346 nm. In Abb. 4.3 wird das durch Anregung mit $\lambda_{Ex.} = 365$ nm erhaltende Lumineszenzspektrum dargestellt. Hier werden zwei Peaks bei 587 nm und bei 617 nm beobachtet.

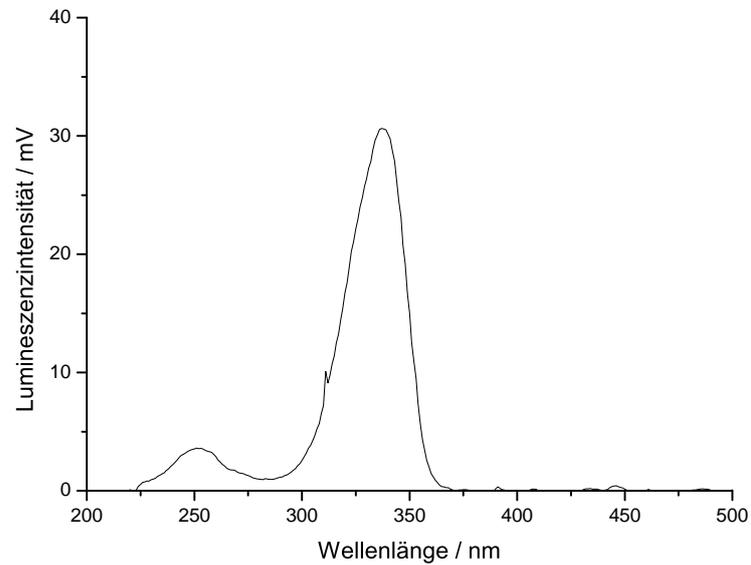


Abbildung 4.2: Anregungsspektrum des lumineszierenden Europium-Komplexes EuK in 2-Propanol.

Experimentelle Bedingungen: 10 mm Küvette, Referenz: 2-Propanol, $3,98 \times 10^{-4}$ mol/l (2 mg EuK in 50 ml 2-Propanol), $\lambda_{Em.} = 617$ nm, $200 \text{ nm} \leq \lambda_{Ex.} \leq 500 \text{ nm}$, Spaltweiten je 5 nm.

Der Farbstoff wurde auch in anderen Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Ethanol gelöst und ebenfalls mit $\lambda_{Ex.} = 365$ nm angeregt. Der Absorptionspeak verschiebt sich je nach Lösungsmittel ein wenig, wobei das Emissionsspektrum unverändert bleibt. Diese Tendenz wird in Abb. 4.4 zusammengefasst. Die Abbildung wurde auf 100 normiert, damit die Absorptionswerte, die in den verschiedenen Lösungsmitteln erhalten wurden, besser verglichen werden können.

4.1 Spektren des Europium-Komplexes EuK in Lösung

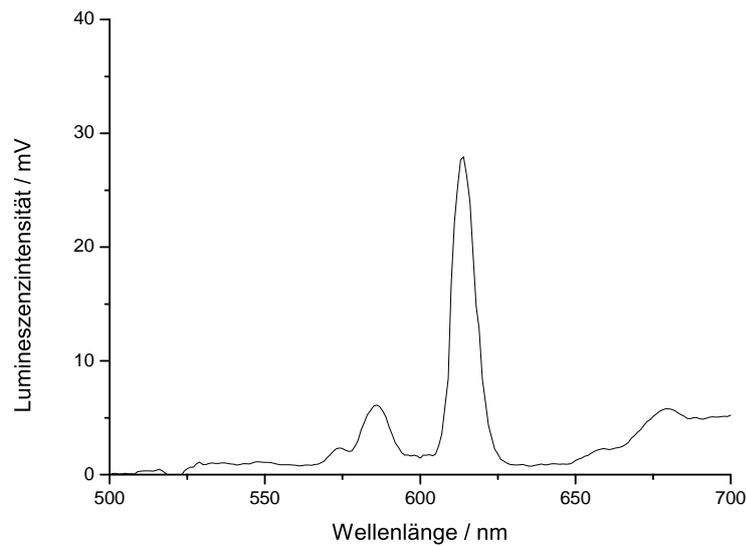


Abbildung 4.3: Lumineszenzspektrum des Europium-Komplexes EuK in 2-Propanol. Experimentelle Bedingungen: 10 mm Küvette, Referenz: 2-Propanol, $3,98 \times 10^{-4}$ mol/l (2 mg EuK in 50 ml 2-Propanol), $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $500 \text{ nm} \leq \lambda_{Em.} \leq 700$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

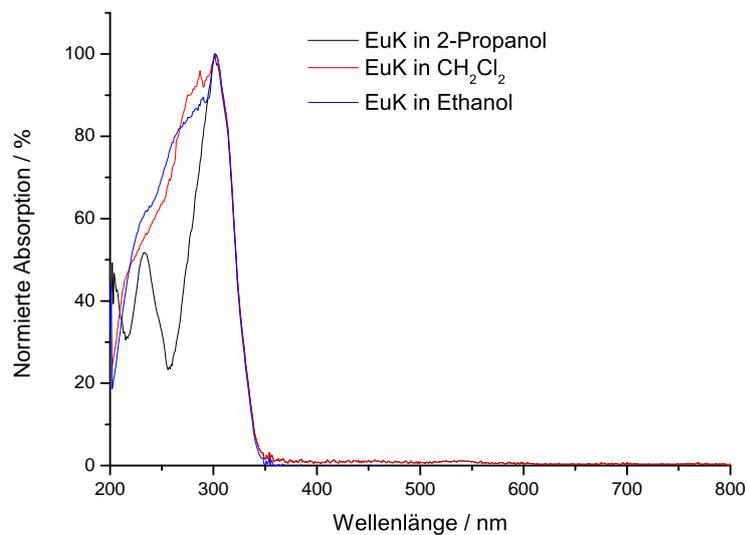


Abbildung 4.4: Absorptionsspektren des lumineszierenden Europium-Komplexes EuK in 2-Propanol, Dichlormethan und Ethanol. Experimentelle Bedingungen: 10 mm Küvette, Referenz: jeweils die reinen Lösungsmittel, $3,98 \times 10^{-4}$ mol/l (ca. 2 mg EuK in 50 ml Lösungsmittel).

4.2 Spektren des Europium-Komplexes EuK in Titandioxidsuspensionen

Es wurden Lumineszenzspektren von TiO_2 -Suspensionen, die den in dieser Arbeit verwendeten Europium-Komplex (EuK) enthielten, aufgenommen und die Änderung der Lumineszenzintensität unter Belichtung mit UV-Licht ($\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$) beobachtet. Diese Wellenlänge wurde gewählt, weil der Europium-Komplex dieses Licht nur wenig absorbiert. So kann das Licht die Farbstoffmoleküle, die an der Titandioxidoberfläche adsorbiert sind, durchdringen und den Photokatalysator anregen. Titandioxid absorbiert bei dieser Wellenlänge bereits stark. Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurden vier Suspensionen auf die gleiche Weise hergestellt und vermessen (siehe Abschnitt 3.2). Als Referenz wurde eine Lösung von EuK ohne Photokatalysator eingesetzt. Die Messungen wurden in einer Quarzküvette in einem Spektrofluorometer der Firma Shimadzu Modell RF-540 mit der Anregungswellenlänge $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$ durchgeführt.

In Abb. 4.5 sind die Spektren der Suspensionen (1) und (2) nach 0, 60, 180 und 300 min Bestrahlungszeit aufgetragen. Es wurde beobachtet, dass das Lumineszenzsignal des Farbstoffes EuK bei 617 nm mit steigender Bestrahlungszeit deutlich kleiner wird. Es wurde auch beobachtet, dass die Anfangsintensität des Signals bei $t = 0 \text{ min}$ trotz gleicher Menge an eingesetztem Farbstoff nicht reproduzierbar ist. In Abb. 4.6 ist die zeitliche Änderung der Lumineszenz von EuK in allen vier wässrigen TiO_2 -Suspensionen bei Bestrahlung mit UV(A)-Licht der Wellenlänge $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$ dargestellt. In den ersten 60 Minuten ist eine rasche Abnahme der Lumineszenzintensität sichtbar und daran anschließend ist eine langsame Abnahme zu sehen. Die absolute Intensität des Lumineszenzsignals bei $\lambda_{Em.} = 617 \text{ nm}$ ist nicht reproduzierbar. Deswegen werden die Messwerte bei 617 nm für einen besseren Vergleich mit $I_t/I_0 \times 100$ normiert, wobei I_t für den Wert der Lumineszenzintensität nach einer bestimmten Messzeit t und I_0 für den ersten Messwert bei 0 Sekunden steht. Nach der Normierung zeigen die Messungen mit Ausnahme von Suspension 4 eine ähnliche Abnahme der Lumineszenzintensität. Die gemessene Abnahme der Lumineszenzintensität mit der Bestrahlungszeit deutet auf einen photokatalytischen Abbau des Farbstoffes durch Anregung des Halbleiters bei 365 nm hin. Bei Bestrahlung mit $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$ in Abwesenheit des Photokatalysators zeigen die Messungen keine Änderung der Signalintensität über eine Bestrahlungszeit von 300 Minuten und somit eine photochemische Stabilität des Europium-Komplexes über mehrere Stunden.

4.2 Spektren des Europium-Komplexes EuK in Titandioxidsuspensionen

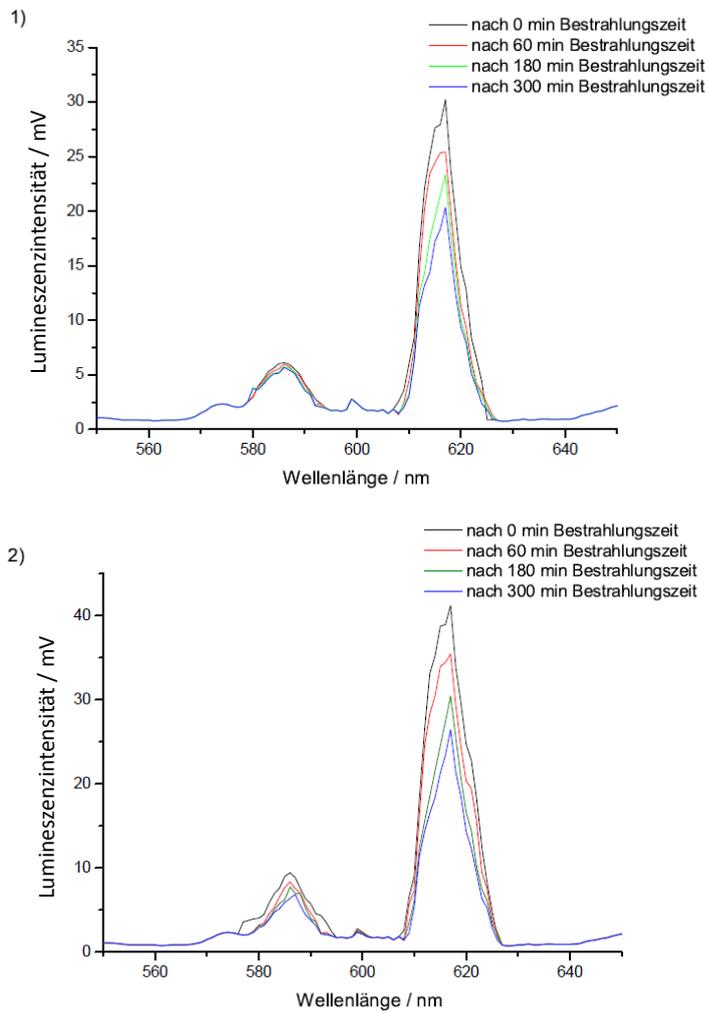


Abbildung 4.5: Lumineszenzspektren des Europium-Komplexes in zwei wässrigen TiO_2 -Suspensionen nach jeweils 0, 60, 180 und 300 min Bestrahlungszeit.

Experimentelle Bedingungen: 4 mg EuK in 100 ml TiO_2 -P25-Suspensionen ($2,5 \text{ g l}^{-1}$) (siehe Abschnitt 3.2), $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$, Spaltweiten je 5 nm.

4 Ergebnisse

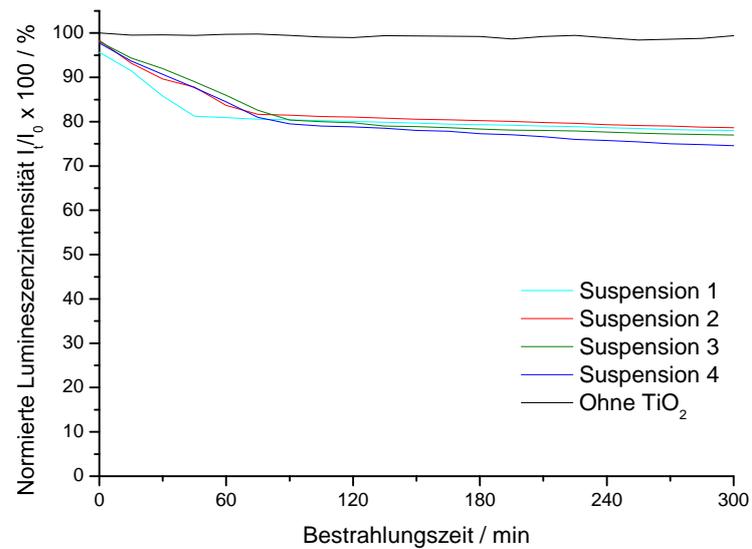


Abbildung 4.6: Lichtinduzierte Änderung der Lumineszenzintensität des Europium-Komplexes EuK in TiO₂-Suspensionen.

Experimentelle Bedingungen: 4 mg EuK in 100 ml TiO₂-P25-Suspensionen (2,5 g l⁻¹), $\lambda_{Em.} = 617$ nm, $\lambda_{Ex.} = 317$ nm. Spaltweiten je 5 nm.

4.3 Europium-Komplex EuK auf photokatalytisch inaktiven Quarz-, Glas- und Silizium-Substraten

4.3.1 Voruntersuchungen

Für die Voruntersuchungen wurden mit dem Europium-Komplex EuK beschichtete Substrate aus Quarz, Glas und Silizium vom Institut für Hochfrequenztechnik IHF (Braunschweig) zur Verfügung gestellt. Dort wurden die Substrate im Hochvakuum mit dem Farbstoff beschichtet. Die Dicke der Farbstoffschichten auf diesen Substraten wurde am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (Braunschweig) bestimmt. Insgesamt wurden 3 Quarzproben, 7 Glasproben und 3 Siliziumproben geliefert. Die Substrate und die jeweiligen Schichtdicken sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Es wurden die Absorptionsspektren der transparenten Quarz- und Glas-Substrate, sowie die Lumineszenzspektren der drei beschichteten Substrate gemessen.

Abb. 4.7 zeigt das Absorptionsspektrum von EuK auf dem Quarzsubstrat (Schichtdicke 100 nm), sowie das Spektrum in der Lösung (schwarze Linie in Abb. 4.7; vgl. Abb. 4.1). Der Absorptionspeak auf dem Quarzsubstrat zeigt eine Verbreiterung gegenüber dem Peak des Spektrums in der Lösung. Auf dem Quarzsubstrat zeigt sich erst ab 390 nm eine Abnahme des Absorptionssignals. Das Lumineszenzspektrum

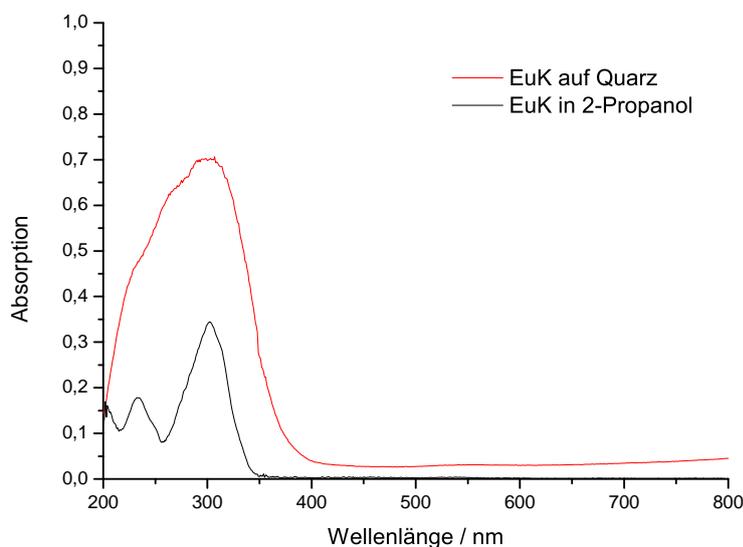


Abbildung 4.7: Absorptionsspektren von einem mit EuK beschichteten Quarzsubstrat (Schichtdicke = 100 nm) (rote Linie) und von EuK in 2-Propanol (schwarze Linie, vgl. Abb. 4.1).

von EuK (100 nm Schicht) auf einem Quarzglassubstrat wurde bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm gemessen und wird in Abb. 4.8 (rote Linie) dargestellt. Neben diesem Spektrum wird das Spektrum eines Quarzglassubstrats ohne EuK Beschichtung (grüne Linie) aufgetragen. Hier zeigt der vor dem Detektor platzierte Langpassfilter bei der Anregung mit $\lambda_{Ex.} = 365$ nm ein Lumineszenzsignal im Bereich von 550 nm - 610 nm. Abb. 4.9

4 Ergebnisse

zeigt die Lumineszenzspektren von EuK in der Lösung und auf Quarzsubstrat. Im Vergleich zur homogenen Lösung ist das Intensitätsmaximum des Farbstoffes auf dem Quarzsubstrat von 615 nm auf 621 nm (rote Linie) verschoben.

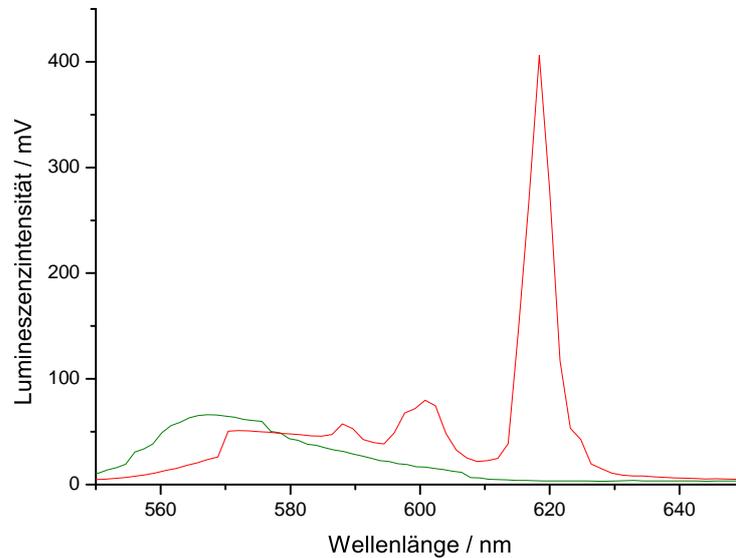


Abbildung 4.8: Lumineszenzspektrum von EuK auf Quarzglas (100 nm Schicht, rote Linie) und Lumineszenzspektrum des unbeschichteten Quarzglases (grüne Linie). Beide Spektren wurden mit einem 550 nm Langpassfilter im Strahlengang gemessen.

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$, $500 \text{ nm} \leq \lambda_{Em.} \leq 700 \text{ nm}$, Spaltweiten je 5 nm.

Es wurden, wie in Abb. 4.10A dargestellt, Absorptionsspektren von jeder Quarzprobe aufgenommen, um die Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke des Farbstoffes zu bestimmen. Es wurde eine Steigerung der Absorption mit der Erhöhung der Schichtdicke des Farbstoffes beobachtet. Die Lumineszenzintensität wurde ebenfalls in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Farbstoffes bestimmt. Dafür wurden die Quarzproben gemessen, die einen deutlichen Schichtdickeunterschied aufwiesen. Die Quarzsubstrate wurden in einem Photofluorospektrometer (siehe Abschnitt 3.3.4) mit einer LED-Lampe mit der Anregungswellenlänge $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$ bestrahlt. Die Lumineszenzintensität bei 617 nm wurde je Probe während der Dauer von 3 Sekunden gemessen. Sowohl in den Absorptionsspektren als auch in den Lumineszenzspektren ist eine deutliche Abhängigkeit der Signalintensität von der Schichtdicke des Europium-Komplexes auf dem Quarzsubstrat erkennbar (siehe Abb. 4.10). Für die bessere Vergleichbarkeit wurden die Lumineszenzintensitäten normiert.

Um die Schichtdickenabhängigkeit der Absorptions- und der Lumineszenzintensität zu bestimmen, werden die normierten Intensitäten als Funktion der gemessenen Schichtdicke aufgetragen (Abb. 4.11). Für die Normierung wurde die höchste ge-

4.3 EuK auf photokat. inaktiven Quarz-, Glas- und Silizium-Substraten

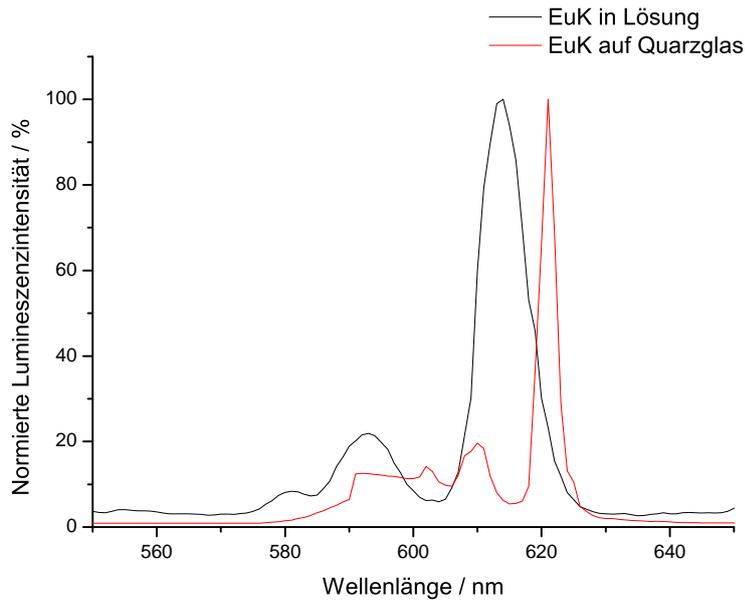


Abbildung 4.9: Lumineszenzspektrum von EuK auf Quarz (100 nm Eu-Schicht, siehe Abb. 4.8), rote Linie) und Lumineszenzspektrum von EuK in 2-Propanol (siehe Abb. 4.3, schwarze Linie).

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$, $500 \text{ nm} \leq \lambda_{Em.} \leq 700 \text{ nm}$, Spaltweiten je 5 nm.

gemessene Lumineszenzintensität der Quarzprobe von 925 mV auf 100 % festgelegt (gemessene und normierte Werte siehe Tabelle 4.1). Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass sowohl die Absorptions- als auch die Lumineszenzintensität eine lineare Funktion der Dicke der Farbstoffschichten auf dem Quarzsubstrat sind. Die Funktionen sind durch Ursprungsgeraden mit Steigungen von 0,84 gegeben. Das Lambert-Beersche Gesetz scheint somit erfüllt zu sein.

Entsprechende Messungen wurden auch für Schichten des Lumineszenzfarbstoffes EuK auf Glas durchgeführt. Wenn die Absorptionsspektren von EuK auf Quarz (20 nm Schichtdicke) und auf Glas (26,8 nm Schichtdicke) gemeinsam in einer Abbildung aufgetragen werden, ist keine signifikante Veränderung der Signale zu beobachten (siehe Abb. 4.12A). In beiden Fällen setzt die Absorption bei etwa 390 nm ein, die Absorptionsmaxima liegen bei 307 nm. Hier wurde wie erwartet eine größere Absorption für die Glasprobe gemessen, da die Glasprobe eine größere Farbstoffschichtdicke aufweist. Die normierten Lumineszenzspektren stimmen ebenfalls überein (siehe Abb. 4.12B). Bei den Glasproben zeigten die Lumineszenzspektren ähnlich wie bei den Quarzproben eine Zunahme der Lumineszenzintensität mit steigender Schichtdicke. Jedoch war die Zunahme der Intensität auf den Glasproben geringer als bei den Proben auf Quarz. Um die Schichtdickenabhängigkeit der Glasproben zu überprüfen, wurden die normierten Lumineszenzintensitäten der Peaks bei 617 nm als Funktion der Schichtdicke aufgetragen (siehe Abb. 4.13). Es wurde

4 Ergebnisse

hier die höchste Lumineszenzintensität der 100 nm Quarzprobe in Höhe von 925 mV für die Normierung auf 100 % festgelegt (gemessene und normierte Werte siehe Tabelle 4.1). Es wird beobachtet, dass die Gerade so wie bei den Quarzsubstraten durch den Ursprung läuft. In diesem Fall beträgt die Steigung der Ursprungsgeraden 0,18.

Als letztes wurden die mit EuK beschichteten Silizium-Wafer-Substrate (Si-Substrate) untersucht. Da die Substrate optisch dicht sind, wurden keine Absorptionsspektren gemessen. Die Farbstoffschichten auf den Si-Substraten zeigten eine geringe Lumineszenzintensität. Die gemessenen und normierten Intensitäten sind in Tabelle 4.1 aufgetragen. Das Lumineszenzspektrum stimmt überein mit den Spektren auf Quarz und Glas (Abb. 4.14). Die gemessenen und normierten Lumineszenzintensitäten in Abhängigkeit von der Schichtdicke aller Substrate sind in Abb. 5.6 dargestellt. Die vom EuK auf den Si-Substraten gemessenen Signale zeigen ebenfalls einen linearen Anstieg mit zunehmender Schichtdicke, die so erhaltene Ursprungsgerade (siehe Bildvergrößerung) besitzt eine Steigung von 0,3.

Tabelle 4.1: Lumineszenzintensität bei 617 nm in Abhängigkeit von der Dicke der EuK-Schicht auf Quarz, Borosilikatglas und Silizium.

Substrat	Schichtdicke nm	Lumineszenzintensität mV	Normierte Intensität %
Quarz-1	20	165,1	17,8
Quarz-2	50	539,2	58,3
Quarz-3	100	925,1	100
Glas-4	14,8	24,7	2,7
Glas-5	21,4	41,6	4,5
Glas-6	26,8	45,1	4,9
Glas-7	14,8	26,9	2,9
Glas-8	21,4	40,4	4,4
Glas-9	26,8	44,8	4,8
Glas-10	nicht bestimmt	72,9	7,9
Si-11	14,8	8,9	0,9
Si-12	21,4	10,4	1,1
Si-13	26,8	12,3	1,3

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

4.3 EuK auf photokat. inaktiven Quarz-, Glas- und Silizium-Substraten

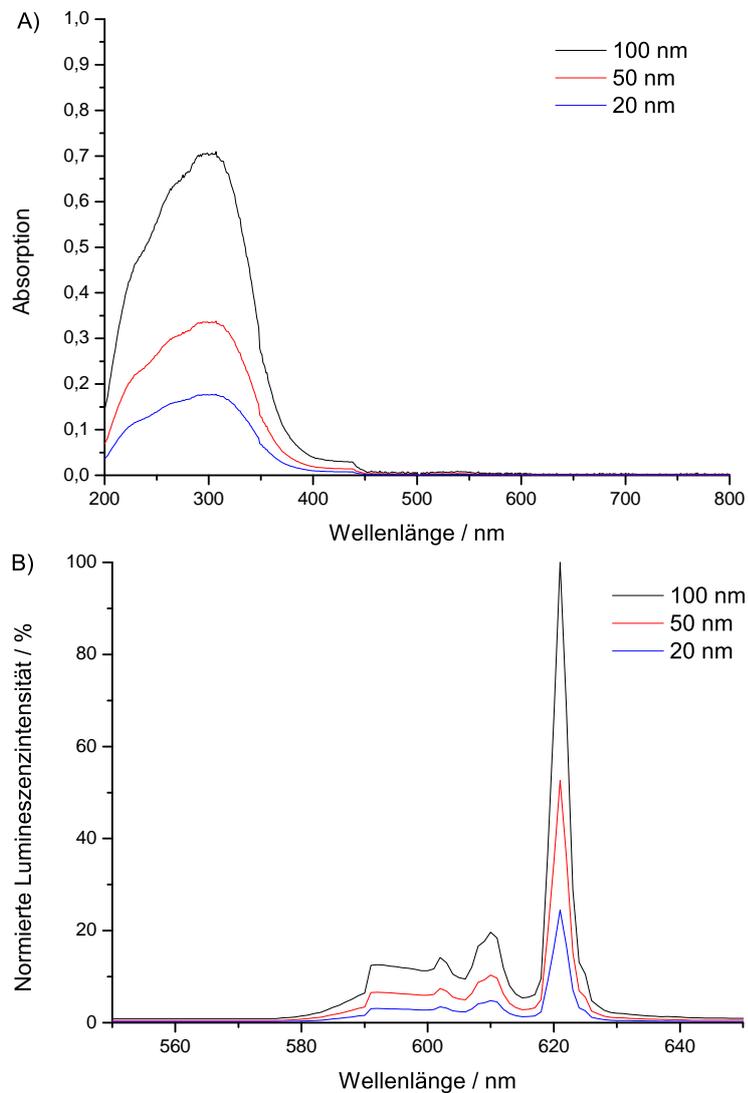


Abbildung 4.10: Einfluss der Schichtdicke auf die Absorptions- (A) und Lumineszenzspektren (B) des Europiumkomplexes EuK bei verschiedenen Wellenlängen auf Quarzglas.

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$, $500 \text{ nm} \leq \lambda_{Em.} \leq 700 \text{ nm}$, Spaltweiten je 5 nm.

4 Ergebnisse

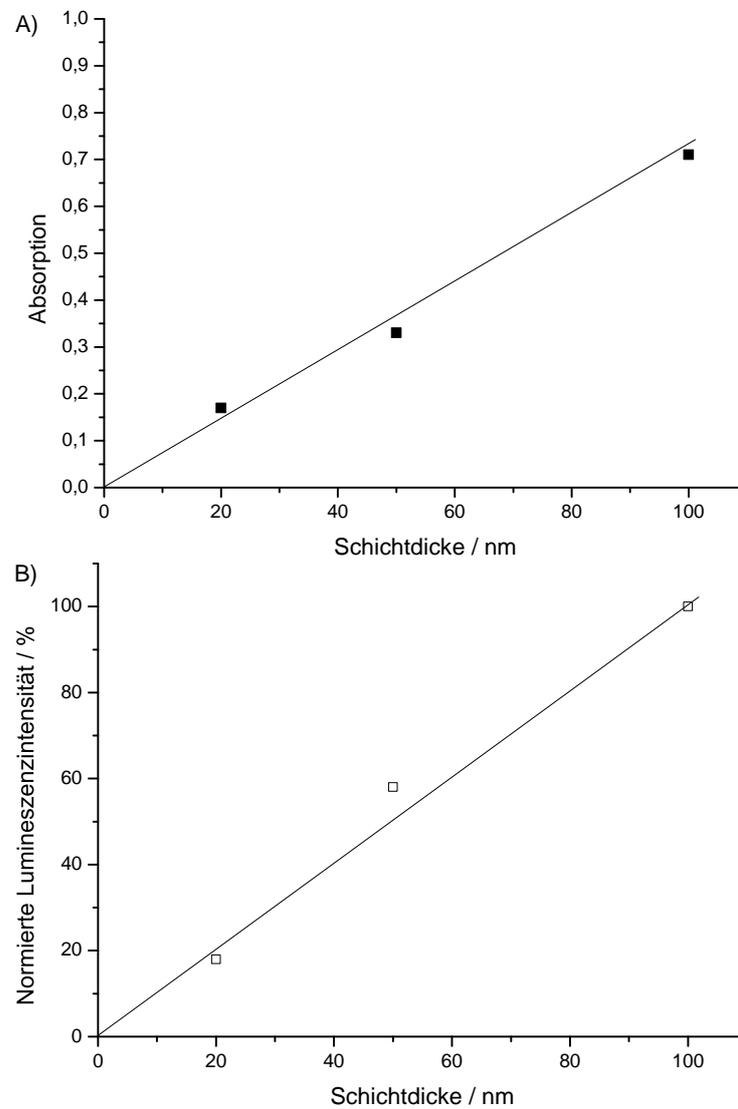


Abbildung 4.11: Absorption bei $\lambda_{max.} = 307$ nm in Abhängigkeit von der Schichtdicke (A) und Lumineszenzintensität bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm in Abhängigkeit der Schichtdicke (B).

Experimentelle Bedingungen: Quarzsubstrate, Messzeit: 3 s, $\lambda_{Ex.} = 365$ nm.

4.3 EuK auf photokat. inaktiven Quarz-, Glas- und Silizium-Substraten

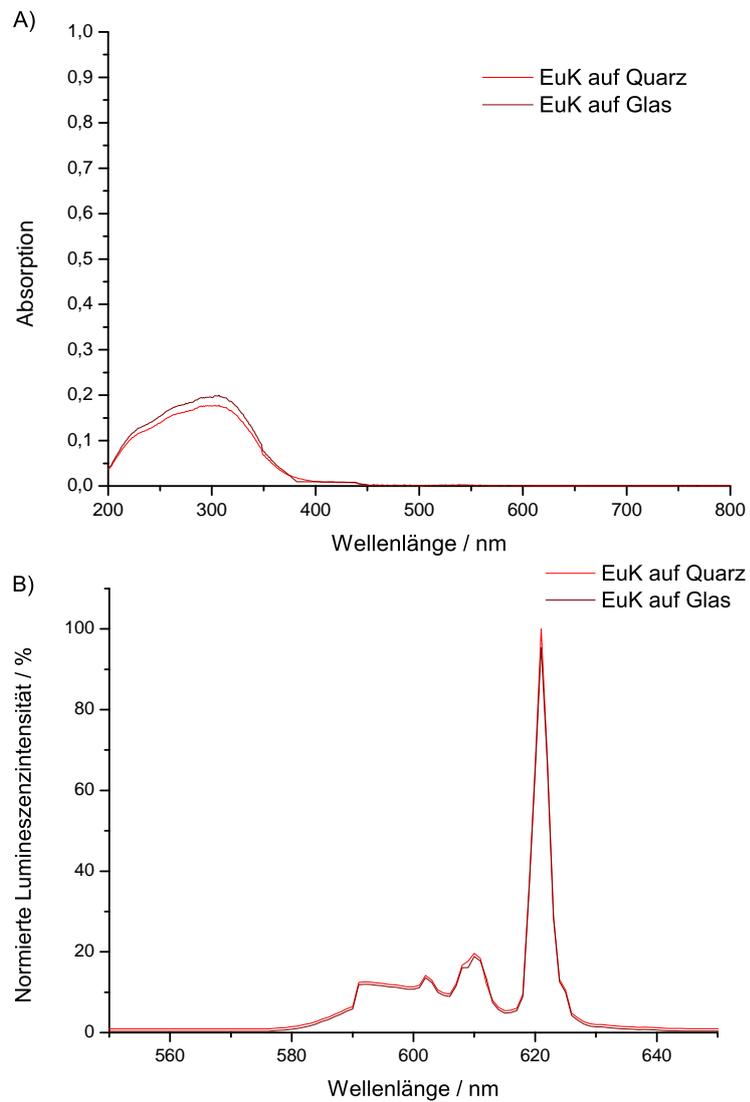


Abbildung 4.12: Absorptionsspektren von EuK auf Quarz und auf Glas (A) Lumineszenzspektren von EuK auf Quarz und auf Glas (B).

Experimentelle Bedingungen: In A) und B): Dicke der Farbstoffschicht auf Quarz = 20 nm, Dicke der Farbstoffschicht auf Glas = 26,8 nm. In B) $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, 500 nm $\leq \lambda_{Em.} \leq 700$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

4 Ergebnisse

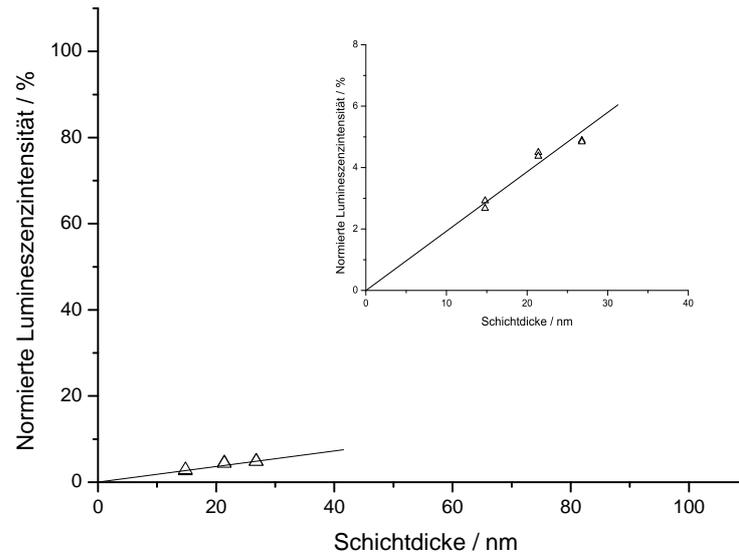


Abbildung 4.13: Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei Glassubstraten.
 Experimentelle Bedingungen: Messzeit = 3 s, $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm.

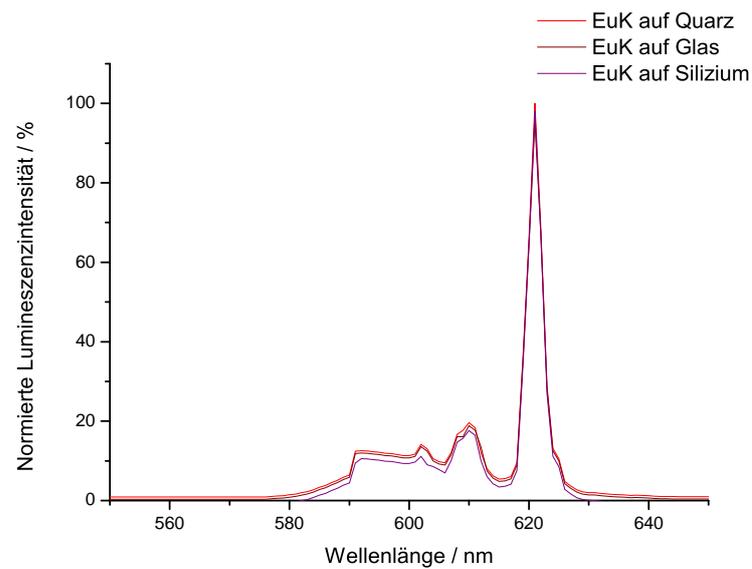


Abbildung 4.14: Lumineszenzspektren von EuK auf Quarz-, Glas- und Siliziumsubstraten.
 Experimentelle Bedingungen: Schichtdicke von EuK auf Quarz = 100 nm, Schichtdicke von EuK auf Glas = 26,8 nm, Schichtdicke von EuK auf Silizium = 26,8 nm, $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $500 \text{ nm} \leq \lambda_{Em.} \leq 700$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

4.3.2 Untersuchungen von selbthergestellten Schichten des Europium-Komplexes EuK auf Quarz

Der Farbstoff EuK wurde auf Quarz-Substrate durch Verdampfen des Farbstoffs in der Beschichtungskammer (siehe Abschnitt 3.3.3) aufgebracht. Die mit EuK beschichteten Substrate wurden anschließend in die Messkammer gestellt und die Absorptionsspektren sowie die Lumineszenzintensitäten nach Anregung mit $\lambda_{Ex.} = 365$ nm bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm gemessen. Die Schichten auf Quarz wurden unter Variation der Masse des zu verdampfenden Farbstoffes ($1,1 \text{ mg} \leq m_{EuK} \leq 4,1 \text{ mg}$) sowie des Druckes ($p = 10$ und 20 mbar) innerhalb der Beschichtungskammer hergestellt. Einzelheiten zur Herstellung der Schichten können aus Tabelle 4.2 entnommen werden.

Tabelle 4.2: Selbthergestellte Schichten des Europium-Komplexes EuK auf Quarz

Substrat	Druck/mbar	Masse EuK/mg
Quarz-01	20	1,9
Quarz-02	20	3,1
Quarz-03	20	4,1
Quarz-04	10	1,1
Quarz-05	10	1,8
Quarz-06	10	2,9
Quarz-07	10	3,8
Quarz-08	20	1,9
Quarz-09	20	2,0
Quarz-10	10	2,0
Quarz-11	10	2,0
Quarz-12	10	3,9
Quarz-13	10	4,0

Absorptionspektren

Abb. 4.15 zeigt die Spektren von EuK auf Quarz im Vergleich. Die rote Linie zeigt das Spektrum einer eigenen Beschichtung (3,8 mg EuK, 10 mbar) auf Quarz. Die schwarze Linie zeigt das Spektrum einer 100 nm EuK-Schicht, die vom IHF hergestellt wurde. Beide Spektren zeigen ab 365 nm eine deutliche Abnahme des Absorptionsspeaks. Es sind außer der Signalhöhe keine signifikanten sichtbaren Unterschiede zwischen den beiden Spektren im Bereich von 200 bis 430 nm zu erkennen. Demzufolge entsprechen im Grobvakuum hergestellte EuK-Beschichtungen auf Quarz in ihrer Qualität den am IHF im Ultrahochvakuum hergestellten Schichten. Es zeigt sich auch, dass die eigene Beschichtung zu einer dickeren Schicht als 100 nm führt.

Wie schon in Abschnitt 4.3.1 erwähnt, hat die Schichtdicke einen Einfluss auf die Absorption. In Abb. 4.16 ist die Absorption von vier Quarzproben aufgetragen,

4 Ergebnisse

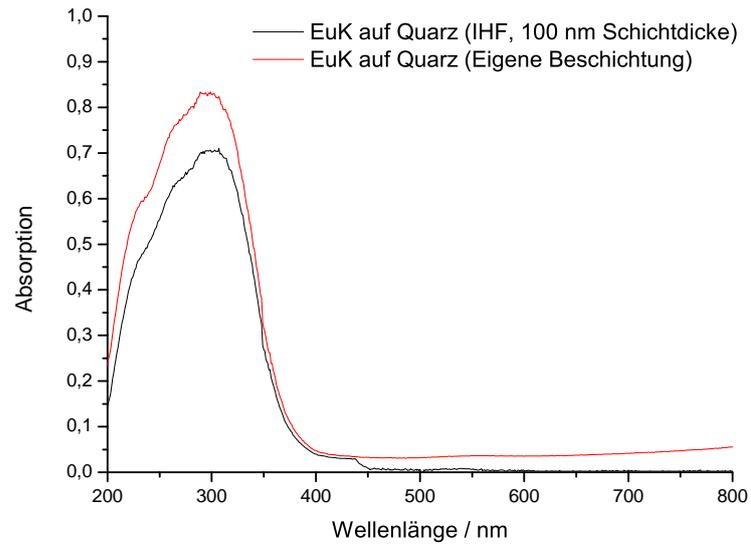


Abbildung 4.15: Absorptionsspektren von EuK auf Quarz.

Experimentelle Bedingungen: Schichtdicke der Probe aus IFH: EuK 100 nm . Selbstbeschichtete Probe : $m_{EuK} = 3,8$ mg, $p = 10$ mbar.

die in der Beschichtungskammer bei gleichem Druck (10 mbar) unter Variation der zu verdampfenden Masse an EuK beschichtet wurden. Wie erwartet steigt die Absorption der Proben mit steigender Menge an Farbstoff an. Es zeigt sich auch, dass bei einer Beschichtung mit 1,8 mg bei 10 mbar eine ca. 100 nm dicke Farbstoffschicht hergestellt wird (Siehe Abb. 4.10 (A)). Die Zunahme der Absorption mit zunehmender Farbstoffmasse wurde auch bei der Beschichtung mit einem Druck von 20 mbar beobachtet (siehe Abb. 4.18).

In Abb. 4.18 wurde die gemessene Absorption mit Absorptionsmaximum bei 299 nm als Funktion der Masse des eingesetzten Farbstoffes aufgetragen. Hier wird deutlich, dass die Beschichtungen bei 20 mbar eine höhere Absorption als die Beschichtungen bei 10 mbar zeigen. Dies lässt vermuten, dass die Beschichtungen bei 20 mbar, bei gleicher Menge an Farbstoff, zu einer größeren Schichtdicke führen.

4.3 EuK auf photokat. inaktiven Quarz-, Glas- und Silizium-Substraten

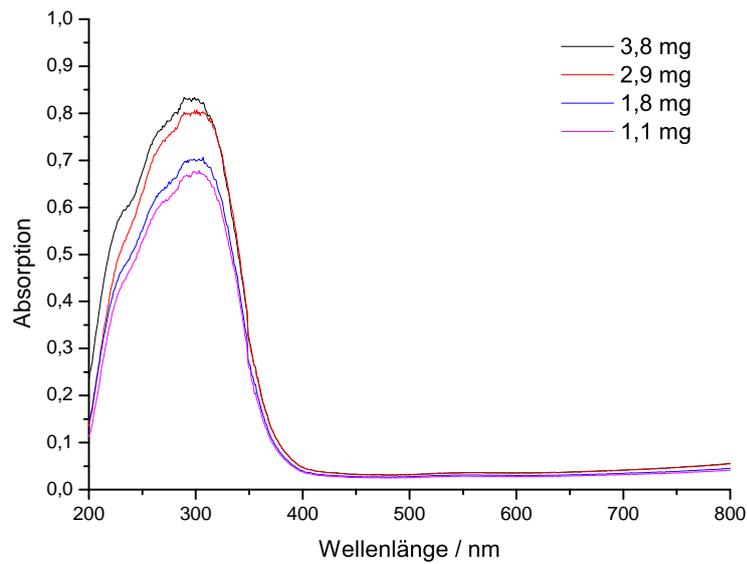


Abbildung 4.16: Absorptionsspektren von bei 10 mbar selbsthergestellten Schichten von EuK auf Quarz.
Experimentelle Bedingungen: Masse = 1,1; 1,8; 2,9; 3,8 mg EuK, $p = 10$ mbar.

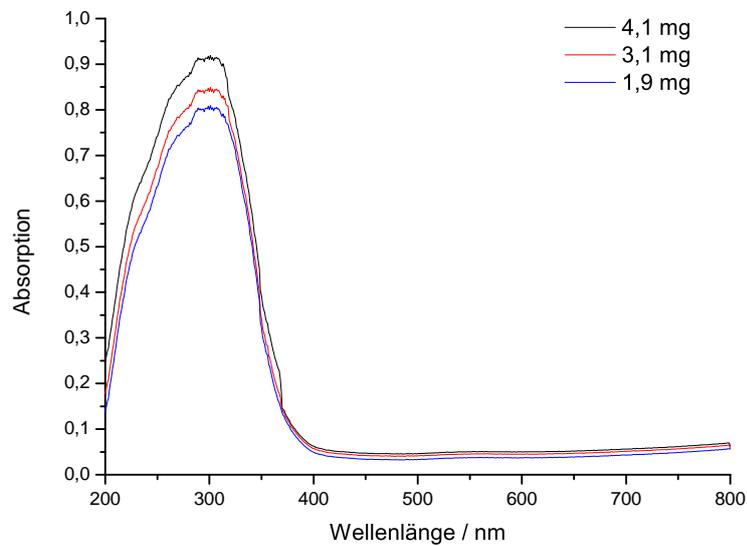


Abbildung 4.17: Absorptionsspektren von bei 20 mbar selbsthergestellten Schichten von EuK auf Quarz.
Experimentelle Bedingungen: Masse = 1,9; 3,1; 4,1 mg EuK, $p = 20$ mbar.

4 Ergebnisse

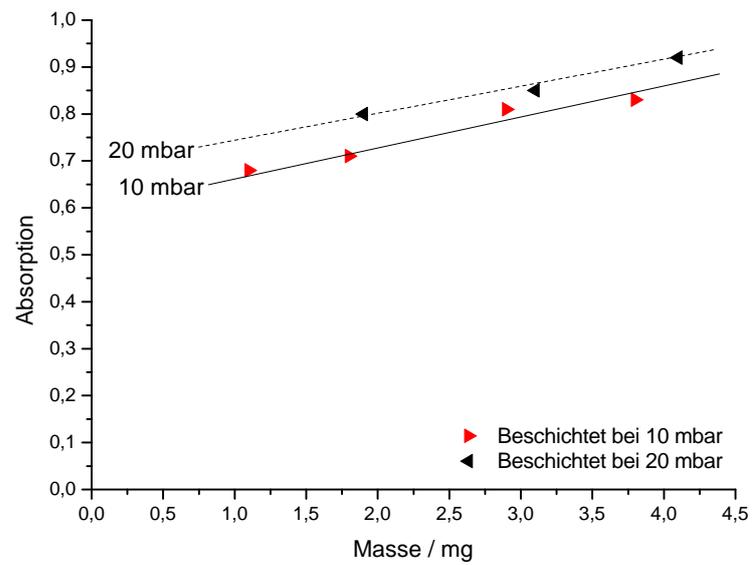


Abbildung 4.18: Absorption von EuK auf Quarzsubstraten als Funktion der bei der Beschichtung eingesetzten Masse bei $\lambda_{max} = 307$ nm.
Experimentelle Bedingungen: Masse = 1,1; 1,8; 2,9; 3,8 mg EuK, $p = 10$ mbar. Masse = 1,9; 3,1; 4,1 mg EuK, $p = 20$ mbar.

Lumineszenz

Abb. 4.19 zeigt das normierte Lumineszenzspektrum einer mit 3,8 mg EuK bei 10 mbar hergestellten Farbstoffschicht auf Quarz. Zum Vergleich ist das entsprechende Spektrum einer vom IHF beschichteten Probe ebenfalls dargestellt. Die Lage der Lumineszenzsignale stimmt überein.

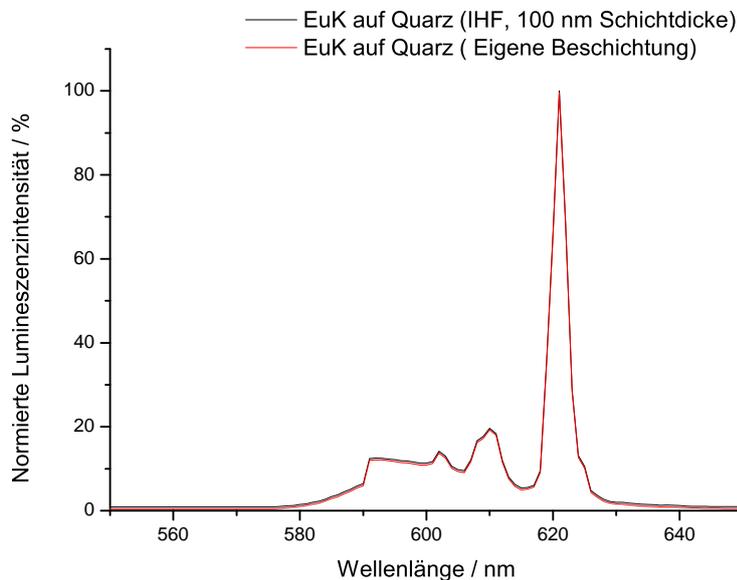


Abbildung 4.19: Lumineszenzspektren von EuK auf Quarz. Probe vom IHF mit EuK bei 100 nm Schichtdicke (schwarze Linie). Selbstbeschichtete Probe mit 3,8 mg EuK bei 10 mbar (Rote Linie).
 Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$, $500 \text{ nm} \leq \lambda_{Em.} \leq 700 \text{ nm}$, Spaltweiten je 5 nm.

In Tabelle 4.3 sind Quarzsubstrate aufgelistet, die mit verschiedenen Mengen an Farbstoff und bei unterschiedlichen Drücken beschichtet wurden. Bei konstanter Temperatur und gegebenem Druck nimmt die Lumineszenzintensität mit steigender Masse des Farbstoffes linear zu (siehe Abb. 4.20; die Steigung der Ursprungsgeraden beträgt bei $p = 20 \text{ mbar}$ 27,27 und bei $p = 10 \text{ mbar}$ 21,85). Dies lässt vermuten, dass bei gegebenem Druck die Dicke der Farbstoffschicht auf dem Substrat zu der Masse des Farbstoffes direkt proportional ist. Deutlich wird auch der Einfluss des Drucks auf die Intensität des Lumineszenzsignals. Die Reduktion des Drucks von 20 mbar auf 10 mbar führt zu einer deutlichen Verringerung der Signalintensität.

Die Schlussfolgerung ist, dass die Beschichtungsparameter Temperatur, Druck und Stoffmenge des Farbstoffes einen direkten Einfluss auf die Schichtdicke haben, die wiederum einen Einfluss auf die Lumineszenzintensität der Proben hat.

Wie schon erwähnt sind die Spannungssignale in mV direkt proportional zu den Werten der Lumineszenzintensität. Lumineszenzmessungen bei $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$ an nicht beschichteten Quarzsubstraten ergaben schwache Signale bei 617 nm. Diese

4 Ergebnisse

Tabelle 4.3: Einfluss von Beschichtungsparametern auf photokatalytisch unbeschichtetes Quarz. Dafür wurden verschiedene Proben bei unterschiedlichem Druck und verschiedenen Mengen an EuK beschichtet.

Substrate	Druck mbar	Masse EuK mg	Lumineszenzintensität mV	Normierung %
Quarz-01	20	1,9	69	53,5
Quarz-02	20	3,1	102	79,1
Quarz-03	20	4,1	129	100
Quarz-04	10	1,1	17	13,2
Quarz-05	10	1,8	35	27,1
Quarz-06	10	2,9	54	41,9
Quarz-07	10	3,8	76	59

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

Signale werden als I_{BG} (BG aus dem Engl. background) bezeichnet. Dieser Wert ist zeitlich konstant und materialabhängig. In Tabelle 4.4 werden die Quarzsubstrate mit den dazugehörigen I_{BG} Messwerten gelistet. Nach der Beschichtung mit EuK wurde die Zeitabhängigkeit der Lumineszenzintensität bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm unter Bestrahlung bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm untersucht. Die zum Zeitpunkt t gemessene Signalintensität wird mit $I_{t,m}$ bezeichnet. Die Messwerte $I_{t,m}$ werden gemäß

$$I_t = I_{t,m} - I_{BG} \quad (4.1)$$

korrigiert.

4.3 EuK auf photokat. inaktiven Quarz-, Glas- und Silizium-Substraten

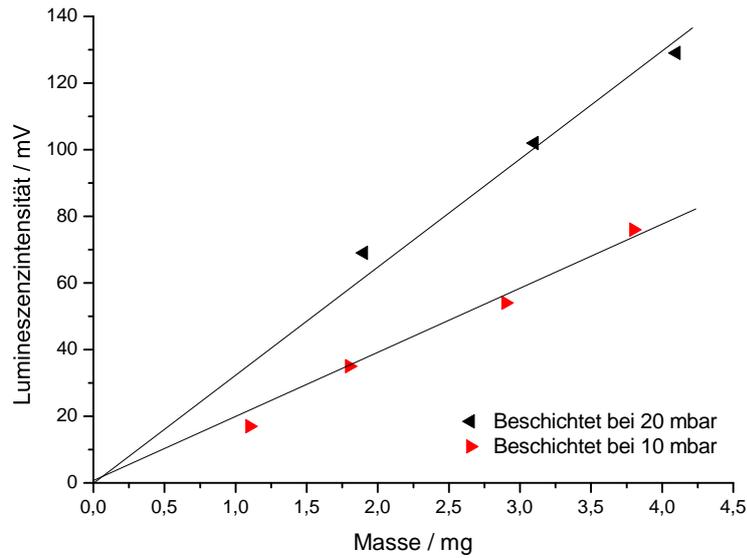


Abbildung 4.20: Lumineszenzintensität von EuK auf Quarzsubstraten als Funktion der bei der Beschichtung eingesetzten Masse von EuK.

Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität unter Bestrahlung

Ein typisches Intensität-Zeit-Diagramm wird in Abb. 4.21 am Beispiel der Probe Quarz-08 unter Bestrahlung mit $\lambda_{Ex.} = 365$ nm dargestellt.

Tabelle 4.4: Korrigierte Lumineszenzintensitäten der verschiedenen Quarz-Substrate.

Substrate	I_{BG}/mV	Druck / mbar	Masse EuK/ mg	$I_{t,m}/mV$	I_t/mV
Quarz-07	14,5	20	1,9	265	250,6
Quarz-08	16,2	20	2,0	273	256,9
Quarz-09	14,1	10	2,0	125	110,9
Quarz-10	15,5	10	2,0	134	118,5
Quarz-11	14,5	10	3,9	151	136,6
Quarz-12	16,1	10	4,0	161	144,9

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

Um die Spektren untereinander besser vergleichen zu können, wurden die Spektren mittels $I_t/I_0 \times 100\%$ normiert. Mit Abb. 4.22 wird gezeigt, dass die Lumineszenzintensität von Quarzproben, die mit verschiedenen Mengen an Farbstoff bei 10 mbar beschichtet wurden, bei $\lambda = 617$ nm so gut wie konstant bleibt. Der EuK zeigt keine Photochemie. In der Vergrößerung des Diagramms der ersten 30 Sekunden wird dagegen ein Anstieg der Lumineszenzintensität sowohl bei der mit EuK beschichteten Probe als auch bei der Referenz beobachtet.

4 Ergebnisse

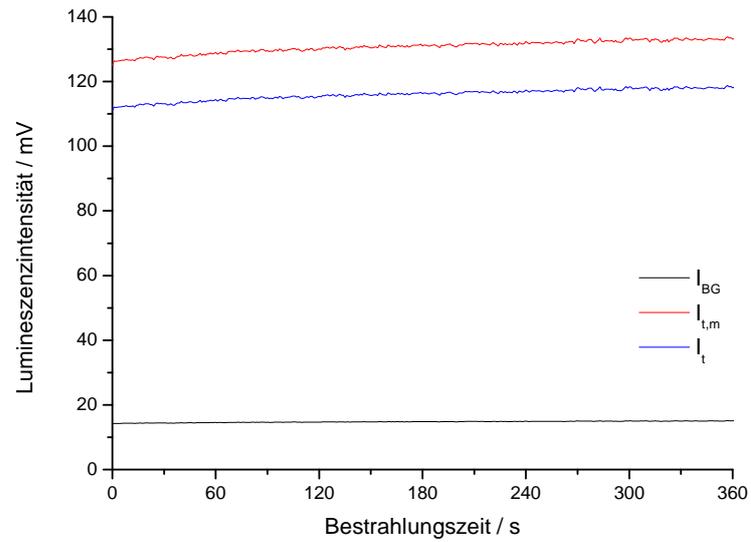


Abbildung 4.21: Lumineszenzintensitätsmessungen bei 617 nm an Probe Quarz-08

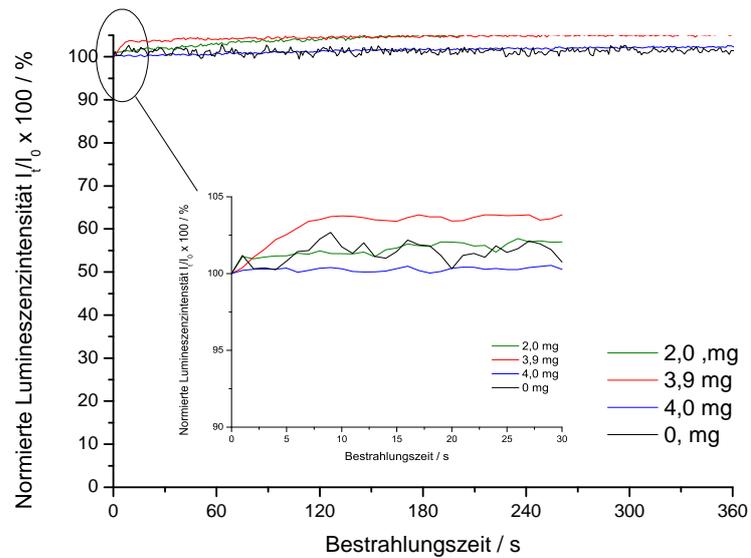


Abbildung 4.22: Lumineszenzintensitäten von EuK auf Quarzproben.
 Experimentelle Bedingungen: Beschichtung: $p = 10$ mbar, Bestrahlung: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm, Bestrahlungszeit: 360 s, Spaltweiten 5 nm.

4.3.3 Untersuchungen von selbsthergestellten Schichten des Europium-Komplexes EuK auf Glas

Absorption

Das Absorptionsspektrum von EuK auf Glas (Bor-Silikatglas) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das Absorptionsspektrum der Probe, die am IHF auf Glas beschichtet wurde (siehe Abb. 4.23). Es wird auf beiden Proben eine Absorption bis ca. 390 nm beobachtet. Die selbst hergestellte Schicht zeigt eine deutlich größere Absorptionsintensität, was auf eine deutlich dickere Farbstoffschicht auf dem Glas schließen lässt.

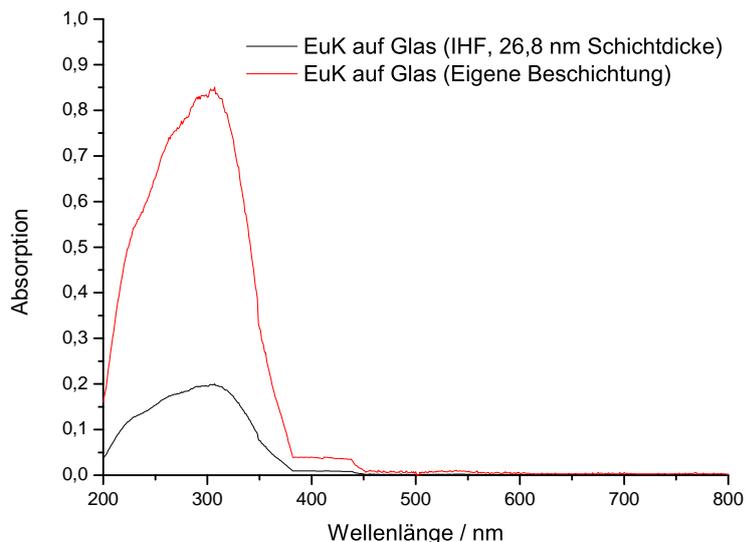


Abbildung 4.23: Absorptionsspektrum von einem mit EuK beschichteten Glassubstrat und von einem im IHF beschichteten Substrat (26,8 nm Schichtdicke).

Experimentelle Bedingungen: Eigene Beschichtung bei $m = 4,1$ mg und $p = 10$ mbar.

Lumineszenz

Das Lumineszenzspektrum der eigenen Beschichtungen von EuK auf Glas stimmt mit dem Spektrum der im IHF beschichteten Substrate gut überein. Beide Spektren werden in Abb. 4.24 dargestellt. Ebenfalls stimmen die Spektren auf Glas mit den Spektren auf Quarz überein (siehe Abb. 4.19). Beide zeigen die gleichen Lumineszenz-Peaks im Bereich von 500 nm bis 700 nm. Das sehr geringe Lumineszenzsignal im Lumineszenzbereich zwischen 550 nm und 580 nm wird, so wie bei den Spektren der auf den Quarzsubstraten abgeschiedenen Schichten, dem vor dem Detektor eingesetzten 550 nm Filter zugeordnet.

4 Ergebnisse

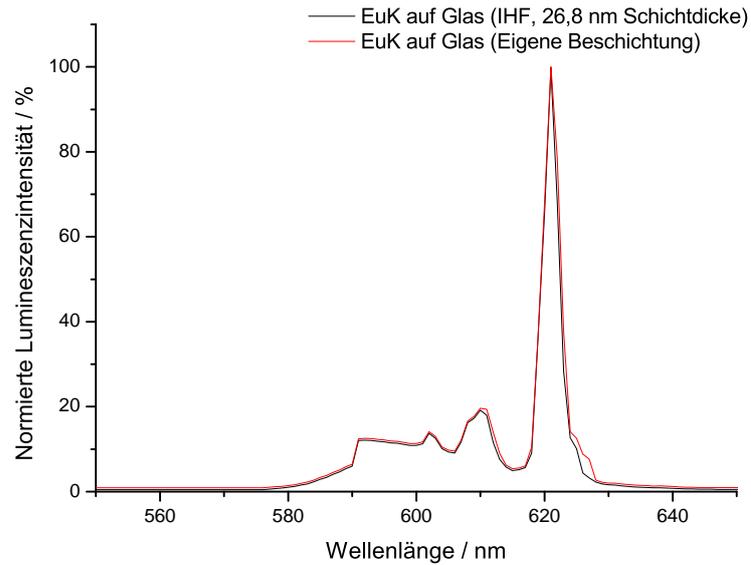


Abbildung 4.24: Lumineszenzspektrum von EuK auf Glas. Lumineszenzspektrum eines im IHF beschichteten Substrates (26,8 nm Schichtdicke, schwarze Linie). Lumineszenzspektrum von einem mit EuK selbst beschichteten Glassubstrat (rote Linie).

Experimentelle Bedingungen: Beschichtung: $m = 4,1$ mg, $p = 10$ mbar; Bestrahlung: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, 500 nm $\leq \lambda_{Em.} \leq 700$ nm, Spaltweiten je 5 nm

Einfluss der Beschichtungsparameter

Die Beschichtungsparameter Druck und Masse des Farbstoffes haben, wie in Abschnitt 4.3.1 gezeigt, einen direkten Einfluss auf die Schichtdicke, die wiederum einen Einfluss auf die Lumineszenzintensität der Proben hat. In Tabelle 4.5 sind Glassubstrate aufgelistet, die mit verschiedenen Mengen an Farbstoff (1,9 mg bis 4,1 mg) und bei unterschiedlichen Drücken (10 und 20 mbar) beschichtet wurden. Die Werte für die Lumineszenzintensität werden mit steigendem Druck bei gleicher Masse an Farbstoff ($\pm 0,2$ mg) größer. Dies entspricht auch einer größeren Schichtdicke. Wie bei den Quarzproben kann auch bei den Glasproben der Zusammenhang zwischen der Lumineszenzintensität und der Masse des Farbstoffes durch Ursprungsgeraden dargestellt werden (Abb. 4.25). Die Steigung wurde mit 26,3 bei 20 mbar und 15,2 bei 10 mbar bestimmt.

4.3 EuK auf photokat. inaktiven Quarz-, Glas- und Silizium-Substraten

Tabelle 4.5: Einfluss von Beschichtungsparametern auf die Lumineszenzintensität von EuK-Schichten auf photokatalytisch unbeschichtetem Glas. Dafür wurden verschiedene Proben mit unterschiedlichen Mengen an EuK bei verschiedenen Drücken beschichtet.

Substrate	Druck mbar	Masse EuK mg	Lumineszenzintensität mV	Normierung %
Glas-01	20	2,1	60	50
Glas-02	20	3,2	93	77,7
Glas-03	20	4,0	120	100
Glas-04	10	1,9	31	25,8
Glas-05	10	3,1	50	41,7
Glas-06	10	4,1	71	59,2

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{Em.} = 617 \text{ nm}$, Spaltweiten je 5 nm.

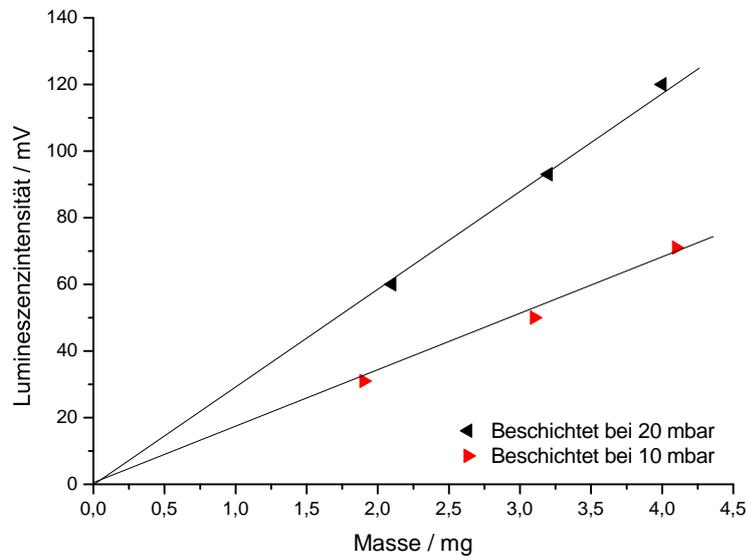


Abbildung 4.25: Lumineszenzintensität von EuK auf Glassubstraten als Funktion der Masse.

Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität unter Bestrahlung

Die Glas-Substrate wurden 360 Sekunden mit $\lambda_{Ex.} = 365$ nm bestrahlt, während dieser Zeit wurde die Lumineszenzintensität bei 617 nm gemessen. Abb. 4.26 zeigt, dass unter Bestrahlung mit dieser Wellenlänge keine Änderung der Lumineszenzintensität erfolgt.

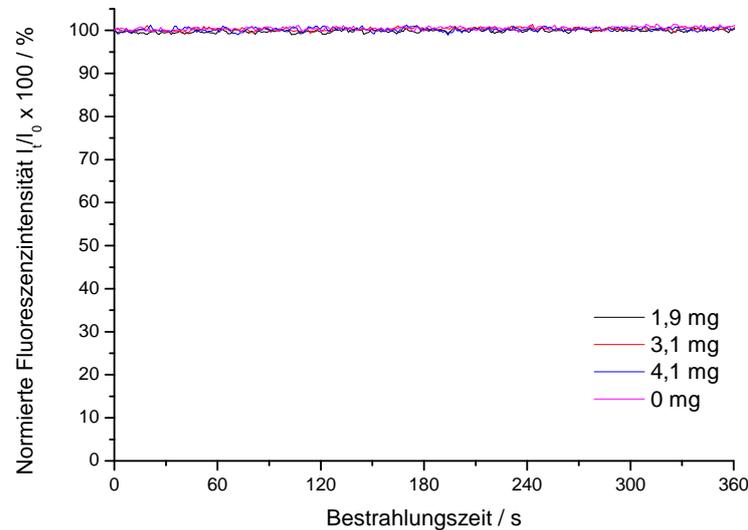


Abbildung 4.26: Lumineszenzintensitäten von EuK auf Glasproben. Die Proben wurden in der Beschichtungskammer bei 10 mbar beschichtet. Die Glasproben wurden bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm bestrahlt und bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm während des Zeitraums von 360 s gemessen.

4.4 Europium-Komplex EuK auf photokatalytisch beschichtetem Glas

Als Substratmaterial wurde Pilkington AktivTM der Firma PILKINGTON eingesetzt. Das Glas enthält eine etwa 15 nm starke Titandioxid-Schicht, die photokatalytisch aktiv ist [39]. Die Substrate wurden unter Variationen der eingewogenen Masse des Farbstoffes und des Druckes in der Beschichtungskammer mit dem Farbstoff EuK beschichtet. Eine Übersicht über die hergestellten Schichten ist in Tabelle 4.6 gegeben.

4.4 Europium-Komplex EuK auf photokatalytisch beschichtetem Glas

Tabelle 4.6: Pilkington AktivTM-Substrate Übersicht

Substrate	Druck/mbar	Masse EuK/mg
Pilkington-00	20	2,0
Pilkington-01	20	2,3
Pilkington-02	20	3,1
Pilkington-03	10	2,1
Pilkington-04	10	3,0
Pilkington-05	10	4,1
Pilkington-06	10	4,1
Pilkington-07	10	4,0
Pilkington-08	20	2,1
Pilkington-09	20	2,0
Pilkington-10	20	2,0
Pilkington-11	20	2,2
Pilkington-12	20	2,0
Pilkington-13	20	1,9
Pilkington-14	20	2,1
Pilkington-15	10	4,1
Pilkington-16	10	4,0
Pilkington-17	10	4,1

4.4.1 Absorption vor der Bestrahlung

Pilkington AktivTM zeigt eine steigende Absorption bei Wellenlängen unterhalb von 360 nm [39]. Wenn man das Absorptionsspektrum von EuK auf Pilkington AktivTM mit dem Spektrum von Pilkington AktivTM, wie in Abb. 4.27 gezeigt, vergleicht, ergibt sich, dass die Absorption von EuK auf Pilkington AktivTM nicht deutlich sichtbar ist. Bei den geringen hier aufgebrauchten Mengen EuK (siehe zum Vergleich grüne Linie im Abb. 4.27) wird das Absorptionsspektrum von Pilkington AktivTM nicht beeinflusst. Es werden deswegen in diesem Abschnitt keine weiteren Absorptionsspektren gezeigt.

4 Ergebnisse

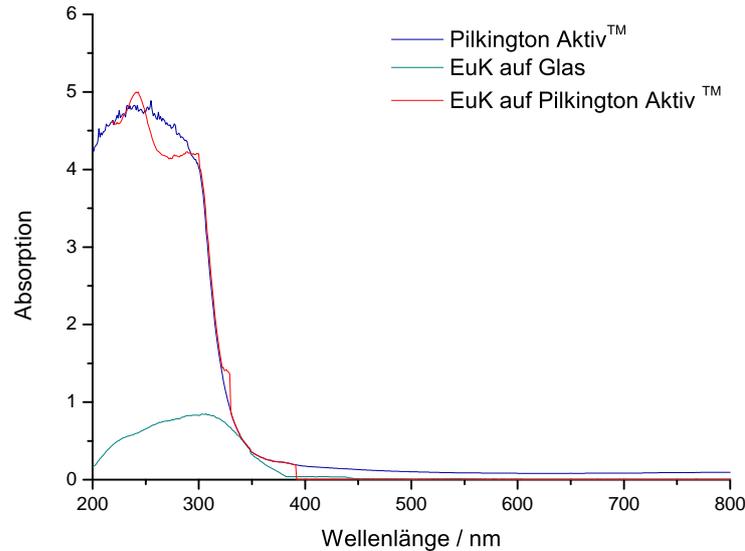


Abbildung 4.27: Absorptionsspektrum von Pilkington AktivTM (blaue Linie) sowie Absorptionsspektren von EuK auf Pilkington AktivTM (rote Linie) und auf Glas (grüne Linie).

Experimentelle Bedingungen: EuK auf Pilkington AktivTM und auf Glas, $m = 4,1$ mg, $p = 10$ mbar.

4.4.2 Lumineszenz vor der Bestrahlung

Pilkington AktivTM wurde mit ca. 4,1 mg EuK und bei 10 mbar beschichtet, um das Absorptions- und Lumineszenzspektrum zu messen. Das Lumineszenzspektrum wurde bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm gemessen und ist in Abb. 4.28 dargestellt. Zum Vergleich wird in Abb. 4.28 (schwarze Linie) auch das Lumineszenzspektrum von unbeschichtetem Pilkington AktivTM gezeigt. Der Peak zwischen 566 nm und 613 nm wird der Lumineszenz des 550 nm Langpassfilters zugeordnet.

Abb. 4.29 zeigt, dass sich der Lumineszenzpeak im Vergleich zu dem Lumineszenzspektrum von EuK in der Lösung nur ein wenig zu größeren Wellenlängen verschiebt, während im Vergleich zu dem Lumineszenzspektrum von EuK auf Glas eine deutliche Verschiebung (+ 6 nm) zu kleineren Wellenlängen sichtbar wird.

4.4 Europium-Komplex EuK auf photokatalytisch beschichtetem Glas

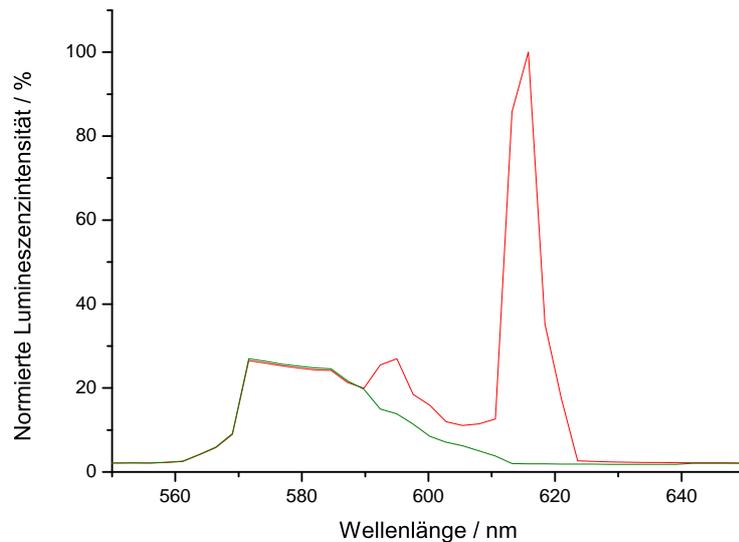


Abbildung 4.28: Lumineszenzspektrum von EuK auf Pilkington AktivTM mit Langpassfilter 550 nm (rot). Lumineszenzspektrum des Longpassfilters 550 nm (grün).
 Experimentelle Bedingungen: Beschichtung: $m = 4,1$ mg, $p = 10$ mbar; Bestrahlung: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, 500 nm $\leq \lambda_{Em.} \leq 700$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

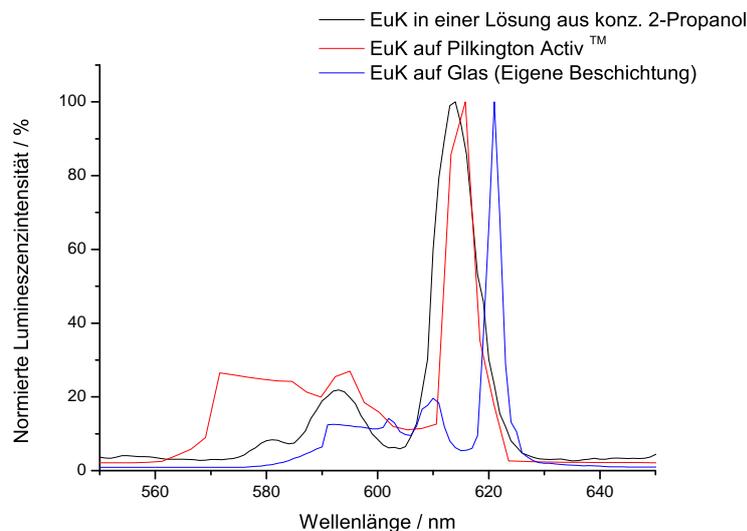


Abbildung 4.29: Lumineszenzspektrum von EuK auf Pilkington AktivTM (rot), Lumineszenzspektrum von EuK in der Lösung (schwarz), Lumineszenzspektrum von EuK auf Glas (blau).
 Experimentelle Bedingungen: Beschichtung: $m = 4,1$ mg, $p = 10$ mbar; Bestrahlung: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, 500 nm $\leq \lambda_{Em.} \leq 700$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

4.4.3 Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von den Beschichtungsparametern

Wie die photokatalytisch inaktiven Substrate wurde auch Pilkington AktivTM unter Variation der Masse des Farbstoffes und des Druckes in der Beschichtungskammer beschichtet und die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm gemessen. Die Beschichtungsparameter und die gemessenen Intensitäten sind in Tabelle 4.7 zusammengestellt. Die graphische Auftragung der Lumineszenzintensitäten als Funktion der Farbstoffmasse (Abb. 4.30) lässt auch hier den linearen Zusammenhang deutlich werden. Die Steigungen der Ursprungsgeraden werden zu 28,7 für die Beschichtungen bei 20 mbar und 0,8 für die Beschichtungen bei 10 mbar berechnet.

Tabelle 4.7: Einfluss der Beschichtungsparameter auf photokatalytisch beschichtetes Glas (Pilkington AktivTM). Dafür wurden verschiedene Proben mit unterschiedlichen Mengen an EuK und verschiedenem Druck beschichtet.

Substrate	Druck mbar	Masse EuK mg	Lumineszenzintensität mV	Normierung %
Pilkington-01	20	2,3	210,07	77,01
Pilkington-02	20	3,1	272,77	100
Pilkington-03	10	2,1	24,84	8,79
Pilkington-04	10	3,0	25,69	9,42
Pilkington-05	10	4,1	28,35	10,39

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

Die nachfolgende Tabelle 4.8 zeigt einen Auszug aus anderen durchgeführten Messungen an Pilkington AktivTM, die der Festlegung der Reinigungsmethode, der einzusetzenden Masse des Lumineszenzfarbstoffes und des Arbeitsdrucks während der Beschichtung dienen. Aus dieser Tabelle lässt sich entnehmen, dass die Methode der Vorkonditionierung der Proben keinen statistisch signifikanten Einfluss auf den Lumineszenzabbau hat. Der Druck in der Beschichtungskammer scheint dagegen die entscheidende Einflussgröße zu sein.

4.4 Europium-Komplex EuK auf photokatalytisch beschichtetem Glas

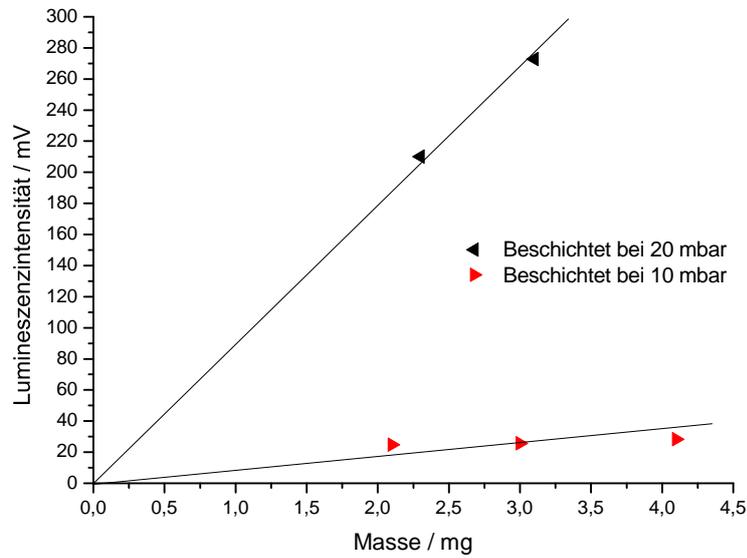


Abbildung 4.30: Lumineszenzintensität von EuK auf Pilkington AktivTM als Funktion der bei der Beschichtung eingesetzten Masse.

Tabelle 4.8: Einfluss der Vorkonditionierung auf den Lumineszenzabbau. $I_{900}/I_0 \times 100$ % nach $t = 900$ s Bestrahlungszeit.

Probe	Reinigung	Druck / mbar	Masse EuK/mg	$I_{900}/I_0 \times 100$ / %
Pilkington-10	2-Propanol	20	2,0	93
Pilkington-11	2-Propanol	20	2,2	95
Pilkington-12	2-Propanol	20	2,0	92
Pilkington-13	Wasser	20	1,9	88
Pilkington-14	Wasser	20	2,1	90
Pilkington-15	2-Propanol	10	4,1	76
Pilkington-16	2-Propanol	10	4,0	75
Pilkington-17	Wasser	10	4,1	80

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

4.4.4 Zeitliche Änderung der Lumineszenz unter Bestrahlung

Verschiedene Pilkington AktivTM Substrate wurden durch Verdampfen des Farbstoffes bei unterschiedlichen Bedingungen beschichtet (Pilkington-00, Pilkington-06 und Pilkington-07 mit 4 mg EuK bei 10 mbar; Pilkington-08 und Pilkington-09 mit 2 mg EuK bei 20 mbar). Diese Proben mit Ausnahme von Pilkington-00 (Lumineszenzintensität bei 0 s gemessen) wurden für 900 s bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurden die Lumineszenzspektren aufgenommen, siehe Abb. 4.31. Es wird deutlich, dass die Lumineszenzintensität der Proben unter Bestrahlung mit UV-Licht kleiner wurde. Bei den Proben Pilkington-06 und Pilkington-07 sank die Lumineszenzintensität am deutlichsten. Wird der Lumineszenzpeak bei $\lambda_{Ab.} = 617$ nm der Probe Pilkington-07 über einen Zeitraum von 900 s (in Zeitintervallen von 120 s) beobachtet, so zeigt sich deutlich eine zeitliche Abnahme der Lumineszenzintensität (Abb. 4.32). Für die vier oben genannten beschichteten Proben ist der zeitliche Verlauf des normierten Lumineszenzsignals im Emissionsmaximum bei 617 nm während der Bestrahlung mit UV-Licht in Abb. 4.33 dargestellt. Als Referenz wurde ein mit EuK beschichtetes Quarzsubstrat (4 mg, 10 bar) genutzt.

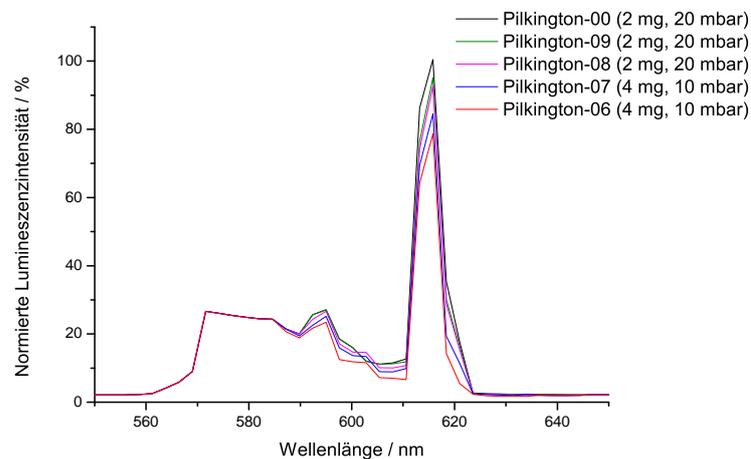


Abbildung 4.31: Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Pilkington AktivTM hergestellt unter verschiedenen Beschichtungsparametern nach 900 s Bestrahlung bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm. Die Legende ist sortiert nach der Höhe des Lumineszenzpeaks bei 617 nm.

Experimentelle Bedingungen: Beschichtung: Bestrahlung: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $500 \text{ nm} \leq \lambda_{Em.} \leq 700$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

Wie Abb. 4.33 zeigt, ändert sich die Lumineszenzintensität des Farbstoffs während der Bestrahlung nur in Gegenwart photokatalytisch aktiver Substrate. Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, dass der gegenüber der Photolyse stabile Farbstoff EuK photokatalytisch abgebaut wird. Abb. 4.33 lässt auch deutlich werden, dass:

a) die Beschichtungsparameter die Kinetik der Lumineszenzintensitätsänderung beeinflussen.

4.4 Europium-Komplex EuK auf photokatalytisch beschichtetem Glas

b) eine reproduzierbare Herstellung der Farbstoffschichten offenbar nicht möglich ist.

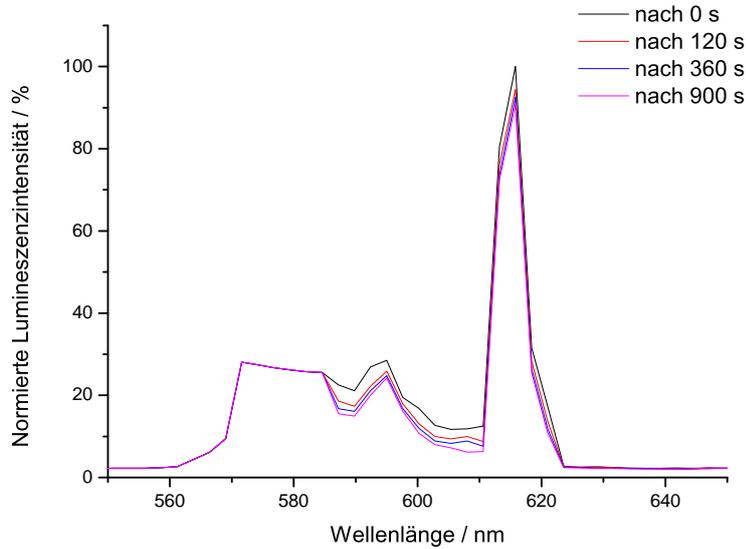


Abbildung 4.32: Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Pilkington Aktiv TM unter Bestrahlung mit $\lambda_{Ex.} = 365$ nm. Experimentelle Bedingungen: Beschichtung: $m = 4,1$ mg, $p = 10$ mbar; Bestrahlung: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, 500 nm $\leq \lambda_{Em.} \leq 700$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

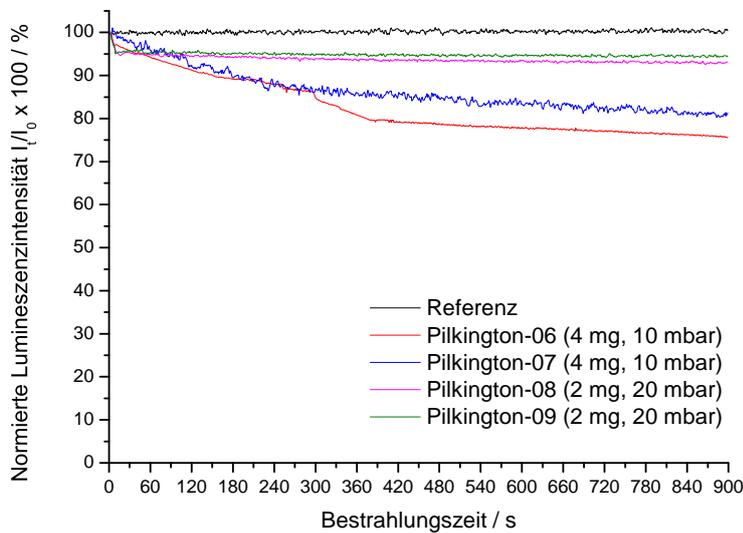


Abbildung 4.33: Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Pilkington Aktiv TM bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm unter Bestrahlung mit $\lambda_{Ex.} = 365$ nm.

4.5 Europium-Komplex EuK auf anderen photokatalytisch aktiven Substraten

Die in diesem Kapitel untersuchten photokatalytisch aktiven Substrate wurden mit 4 mg ($\pm 0,15$) EuK bei 10 mbar beschichtet. Die Lumineszenzintensität wurde bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm unter Anregung mit $\lambda_{Ex.} = 365$ nm gemessen. Die Normierung der Lumineszenzintensität erfolgte wie bisher durch $I_t/I_0 \times 100\%$. Die Bestrahlungszeit aller Substrate betrug 900 s. Die Beschichtungsparameter, sowie die Normierungsregel wurden als Ergebnis eines Ringversuchs festgelegt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Labore zu gewährleisten.

4.5.1 Kacheln

Es wurden zwei photokatalytisch aktive und zwei inaktive Kacheln der Firma SAINT-GOBAIN WEBER untersucht. Alle mit EuK beschichteten Kachel-Substrate zeigten eine Abnahme der Lumineszenzintensität während der Bestrahlung mit UV-Licht, wobei das Substrat mit Photokatalysator eine etwas deutlichere Abnahme zeigte. Als Referenz wurden Kachelproben untersucht, die keinen Photokatalysator aufweisen. Abb. 4.34 zeigt eine gute Reproduzierbarkeit, sowohl für die Referenzen als auch für die photokatalytisch aktiven Substrate. In Tabelle 4.9 sind die Endintensitäten der verschiedenen Proben nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und der Abbau der Lumineszenzintensität in Prozent eingetragen.

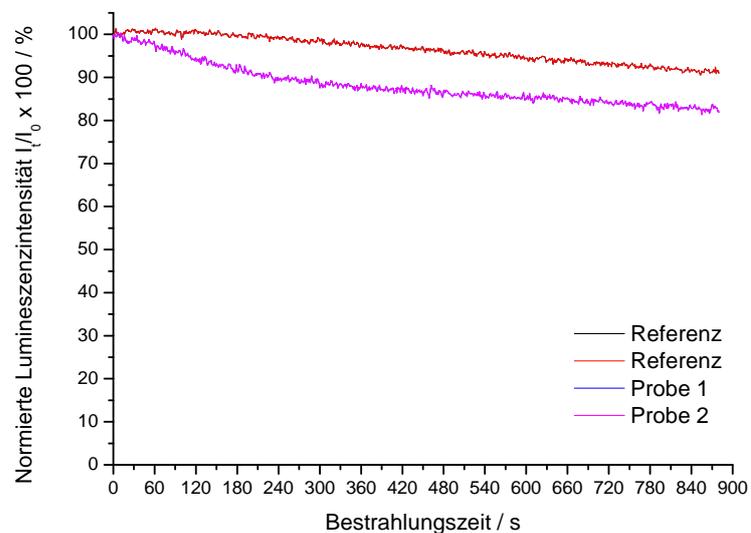


Abbildung 4.34: Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Kachelsubstraten. Die verschiedenen Substrate wurden mit $4 \pm 0,15$ mg EuK bei 10 mbar beschichtet und die Lumineszenzintensität wurde bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm gemessen.

4.5 Europium-Komplex EuK auf anderen photokatalytisch aktiven Substraten

Tabelle 4.9: Normierte Endintensitäten der Kachelproben ($I_t/I_0 \times 100 \%$) nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die entsprechende prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität.

Proben	I_0 / mV	$I_{900}/I_0 \times 100$ / %	Prozentuale Abnahme
Referenz 1	73,14	91	9 %
Referenz 2	75,67	91	9 %
Probe 1	66,53	82	18 %
Probe 2	63,45	82	18 %

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

4.5.2 Ziegel und Pflastersteine

Es wurden Ziegelproben der ERLUS AG und Pflastersteine der STROHMAIER GmbH untersucht. Die Ziegelproben zeigten eine starke Abnahme der Lumineszenzintensität während der Bestrahlung mit UV-Licht, wie in Abb. 4.35 deutlich wird. Die Lumineszenzabnahme erreicht bei Probe 1 60 % (siehe Tabelle 4.10). Dagegen zeigen die Pflastersteine keine Abnahme der Lumineszenzintensität (Abb. 4.36 und Tabelle 4.11). Die Lumineszenzintensität bleibt über 900 s unverändert. Eine mögliche Erklärung ist die unterschiedliche Oberfläche der Proben bzw. die Porosität der Steinproben.

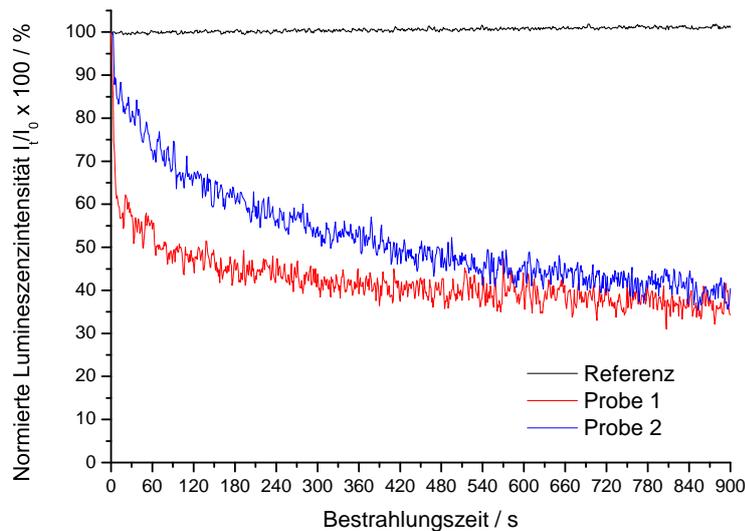


Abbildung 4.35: Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Ziegel-Substraten. Die verschiedenen Substrate wurden mit $4 \pm 0,15$ mg EuK bei 10 mbar beschichtet und die Lumineszenzintensität wurde bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm gemessen.

4 Ergebnisse

Tabelle 4.10: Normierte Endintensitäten der Ziegelproben ($I_t/I_0 \times 100 \%$) nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die entsprechende prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität

Proben	I_0 / mV	$I_{900}/I_0 \times 100$ / %	Prozentuale Abnahme
Referenz	81,67	101	0 %
Probe-1	58,48	34	66 %
Probe-2	54,36	40	60 %

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

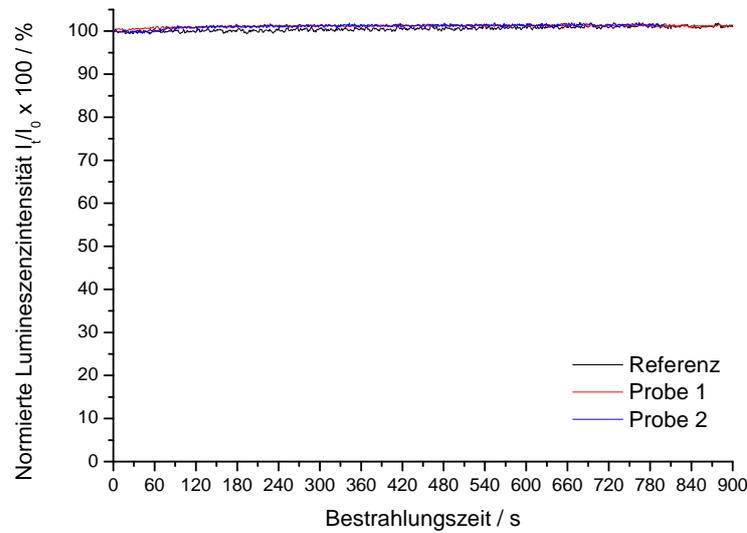


Abbildung 4.36: Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Pflastersteinen. Die verschiedenen Substrate wurden mit $4 \pm 0,15$ mg EuK bei 10 mbar beschichtet und die Lumineszenzintensität wurde bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm gemessen.

Tabelle 4.11: Normierte Endintensitäten der Pflastersteine ($I_t/I_0 \times 100 \%$) nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die entsprechende prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität

Proben	I_0 / mV	$I_{900}/I_0 \times 100$ / %	Prozentuale Abnahme
Referenz	126,76	101	0 %
Probe 1	118,45	101	0 %
Probe 2	113,45	101	0 %

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

4.5.3 Fliesen

Hier wurden vier photokatalytisch aktive und zwei inaktive Fliesensubstrate der Firma DEUTSCHE STEINZEUG untersucht. Bei allen aktiven Fliesensubstraten ist eine Abnahme der Lumineszenzintensität deutlich zu sehen (Abb. 4.37). Die größte Abnahme der Lumineszenzintensität unter Bestrahlung mit $\lambda_{Ex.} = 365$ nm zeigte die Probe 1 mit 29 % (Tabelle 4.12). Die Reproduzierbarkeit variiert ein wenig, je nach Substrat.

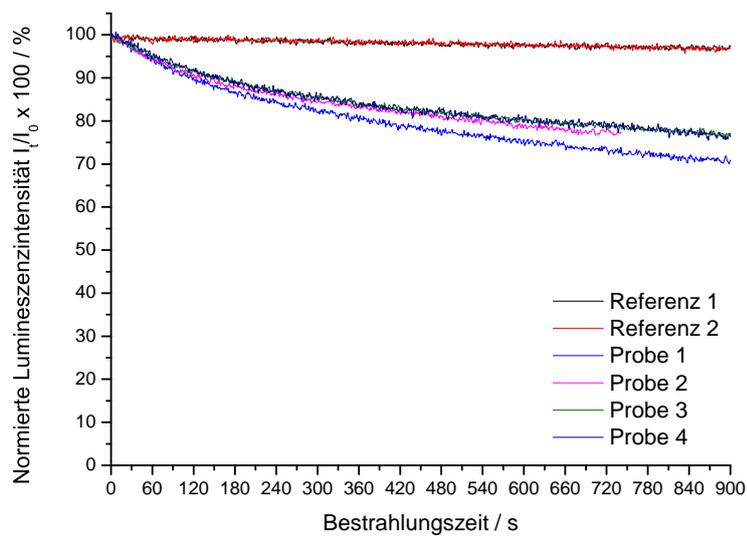


Abbildung 4.37: Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Fliesen-Substraten. Die verschiedenen Substrate wurden mit $4 \pm 0,15$ mg EuK bei 10 mbar beschichtet und die Lumineszenzintensität wurde bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm gemessen.

4 Ergebnisse

Tabelle 4.12: Normierte Endintensitäten der Fliesenproben ($I_t/I_0 \times 100\%$) nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die entsprechende prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität

Proben	I_0 / mV	$I_{900}/I_0 \times 100$ / %	Prozentuale Abnahme
Referenz-1	67,04	97	3 %
Referenz-2	67,64	97	3 %
Probe-1	45,31	71	29 %
Probe-2	43,71	74*	26 %
Probe-3	44,76	76	24 %
Probe-4	49,54	76	24 %

$$*t = I_{743}/I_0 \times 100$$

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

4.5.4 Farben

Hier wurden verschiedene Dispersionsfarben gemessen. Einige wurden auf Aluminiumfolie (von der Firma STO PHOTOSAN) aufgetragen und andere auf Glas (von der Firma MONIER). Die weiße Farbe auf den Aluminiumfolien substraten zeigte eine stärkere Abnahme der Lumineszenzintensität schon nach wenigen Sekunden Bestrahlungszeit, wie in Abb. 4.38 und Tabelle 4.13 dargestellt ist.

Bei den auf Glas aufgetragenen Farbproben (Rot, Silber und Schwarz) zeigte sich lediglich eine geringe Abnahme der Lumineszenzintensität. Darunter zeigten die Rotfarben die größte Abnahme, wobei die rote Referenz eine ähnliche Abnahme zeigt (siehe Abb. 4.39 und Tabelle 4.14).

Tabelle 4.13: Normierte Endintensitäten der weißen Dispersionsfarben auf Aluminiumfolie ($I_t/I_0 \times 100\%$) nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die entsprechende prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität

Proben	I_0 / mV	$I_{900}/I_0 \times 100$ / %	Prozentuale Abnahme
Referenz	33,6	101	0 %
Probe-1	22,9	55	45 %
Probe-2	27,65	57	43 %

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

4.5 Europium-Komplex EuK auf anderen photokatalytisch aktiven Substraten

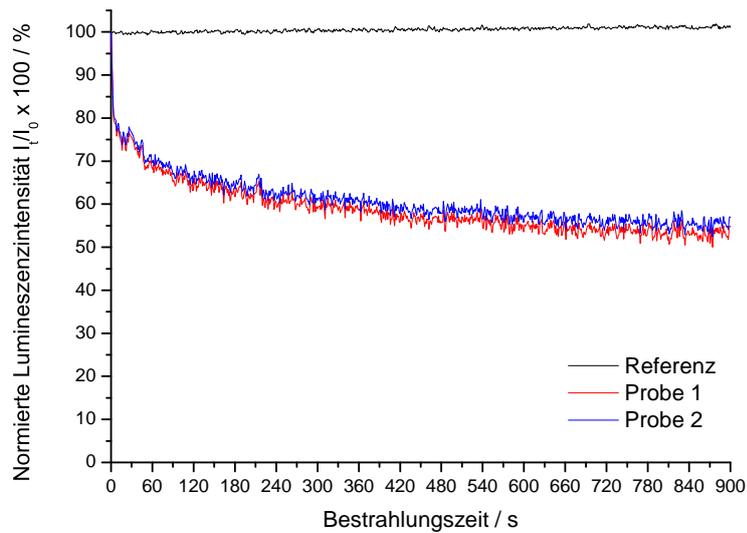


Abbildung 4.38: Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf weißen Dispersionsfarben auf Aluminiumfolien. Die verschiedenen Substrate wurden mit $4 \pm 0,15$ mg EuK bei 10 mbar beschichtet und die Lumineszenzintensität wurde bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm gemessen.

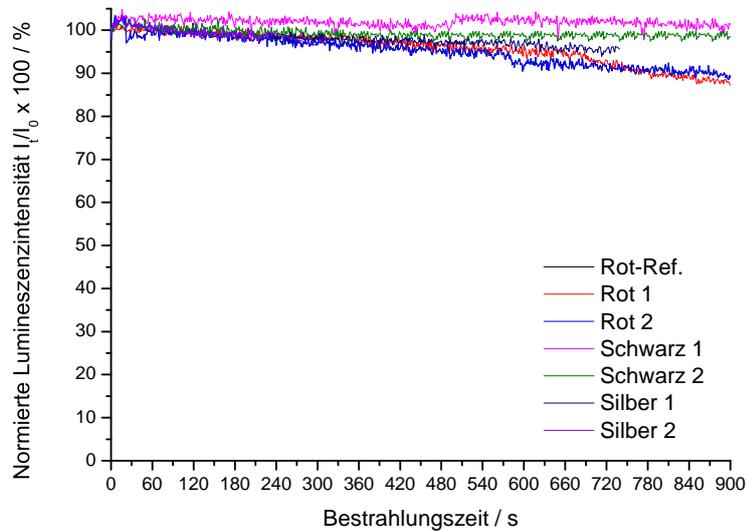


Abbildung 4.39: Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Dispersionsfarben auf Glas. Die verschiedenen Substrate wurden mit $4 \pm 0,15$ mg EuK bei 10 mbar beschichtet und die Lumineszenzintensität wurde bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm gemessen.

Tabelle 4.14: Normierte Endintensitäten der Dispersionsfarben auf Glas ($I_t/I_0 \times 100$ %) nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die entsprechende prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität

Proben	I_0 / mV	$I_{900}/I_0 \times 100$ / %	Prozentuale Abnahme
Rot-Ref.	42,73	89	11 %
Rot 1	35,61	87	13 %
Rot 2	31,45	89	11 %
Schwarz 1	38,61	102	0 %
Schwarz 2	43,87	99	1 %
Silber 1	39,01	97 ¹	3 %
Silber 2	33,86	96 ²	4 %

¹ $I_{300}/I_0 \times 100$, ² $I_{740}/I_0 \times 100$

Experimentelle Bedingungen: $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

4.5.5 Ringversuche

Es wurden Ringversuche unter Beteiligung der an dem Projekt "PhotoLab" beteiligten Arbeitsgruppen aus dem Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST in Braunschweig, dem Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Braunschweig und der Firma KRONOS INTERNATIONAL, Inc. in Leverkusen mit dem Ziel durchgeführt, die Ergebnisse der Lumineszenzintensitätsabnahme der verschiedenen photokatalytisch aktiven Substrate untereinander zu vergleichen und eine Aussage hinsichtlich der Reproduzierbarkeit zu gewinnen.

1. Ringversuch

In dem ersten Ringversuch wurden nur photokatalytisch aktive Gläser als Substrate verwendet. Diese Substrate wurden vom Fraunhofer IST bereitgestellt. Die Beschichtungen mit dem Farbstoff wurden mit 2 mg EuK aus Feststoff bei 20 mbar durchgeführt. Als Referenz wurde ein Borosilikatglas benutzt. Jede Probe wurde drei Mal neu beschichtet und jedes Mal für 3600 s gemessen. Zwischen den Messungen wurde die Probe mit 2-Propanol gespült und für 24 h unter UV-Licht vorkonditioniert. In Abbildung Abb. 4.40 wird die zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf einem photokatalytisch aktiven Glas dargestellt (Probe 1 C wird als Beispiel genommen). Hier kann beobachtet werden, dass die Abnahme der Lumineszenzintensität, die meist erst nach der 600. Sekunde eintritt, sich bei jeder zweiten Messung von der Vorhergehenden unterscheidet. In Abb. 4.40 zeigen die Messungen nach der 1. und 3. Beschichtung nahezu die gleiche Abnahme. Diese drei Messungen wurden auf der gleichen Probe durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass

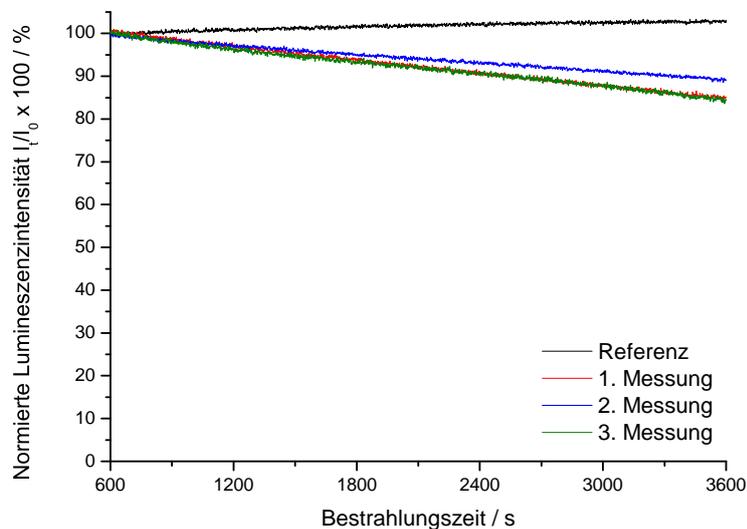


Abbildung 4.40: Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf photokatalytisch aktivem Glas (Fraunhofer IST). Bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm und $\lambda_{Ex.} = 365$ nm gemessen.

4 Ergebnisse

- die Messungen nicht reproduzierbar waren.
- der Farbstoff nicht durch Ausspülen mit 2-Propanol zu 100 % entfernt werden kann. Deswegen wurden die Farbstoffschichten über den Substraten jedes Mal dicker.
- die zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität bei den photokatalytisch aktiven Proben bis $t = 600$ s genau wie die der Referenz war.
- nicht alle Substrate eine Abnahme der Lumineszenzintensität zeigten, darunter keines der PILKINGTON-Substrate.

2. Ringversuch

In einem 2. Ringversuch, an dem ebenfalls die Labore aus dem Fraunhofer-Institut Schicht- und Oberflächentechnik IST in Braunschweig, dem Institut für Hochfrequenztechnik der Technische Universität Braunschweig und KRONOS INTERNATIONAL, Inc. in Leverkusen beteiligt waren, wurden Proben aus verschiedenen Materialien von diversen Herstellern eingesetzt (Tabelle 4.15). Die Proben wurden mit 4 mg Farbstoff bei 10 mbar beschichtet. Als Referenz dienten die jeweils gleichen Substrate, die jedoch keinen Photokatalysator beinhalteten. Für diesen Ringversuch wurde die im experimentellen Teil (siehe Kapitel 3.4) gegebene Verfahrensvorschrift streng eingehalten. Die Messergebnisse sind in Tabelle 4.16 zusammengestellt. Um eine bessere Übersicht über die Ergebnisse zu erhalten, wurden die Lumineszenzintensitätswerte nach 900 s in Abb. 4.41 eingetragen. Alle mit Photokatalysator beschichteten Proben zeigten eine Abnahme der Lumineszenzintensität (7 - 43 %). Dagegen wurde in der Regel nur eine geringe Abnahme der Lumineszenzintensität bei den Referenzmaterialien beobachtet (1 - 4 %), mit Ausnahme von A und I (10 - 21 %). Zusammengefasst zeigten die Kacheln von Saint-Gobain Weber (A) die größte Lumineszenzintensitäts-Abnahme gefolgt von den roten (B) und schwarzen Ziegeln (C) der Erlus AG.

Nach dem 2. Ringversuch wurde festgestellt, dass

- eine Lumineszenzabbaukurve während 900 s messbar war.
- die Intensitätsabbaukurven der photokatalytisch aktiven Substrate deutlich von ihren jeweiligen Referenzen zu unterscheiden waren.
- die Substrate eine gute Reproduzierbarkeit zeigten.
- die Anfangsintensität (I_{BG}) der verschiedenen Substrate vor der Beschichtung nicht gleich null war. In Zukunft sollte diese erst gemessen und nach der Messung von I_0 abgezogen werden.

4.5 Europium-Komplex EuK auf anderen photokatalytisch aktiven Substraten

Tabelle 4.15: Materialien, Bezeichnung und Hersteller

Z.	Material	Bezeichnung	Hersteller
A	Kacheln	Maxit Airfresh Rauputz	SAINT-GOBAIN WEBER
B	Rote Ziegel	Ziegel	ERLUS
C	Schwarze Ziegel	Ziegel	ERLUS
D	Rote Farbe	disp. Farbe auf Glas	MONIER
E	Schwarze Farbe	disp. Farbe auf Glas	MONIER
F	Silber Farbe	disp. Farbe auf Glas	MONIER
G	Fliesen	Hydrotec	DEUTSCHE STEINZEUG
H	Aktiv Glas	Pilkington Aktiv TM	PILKINGTON
I	Weißer Farbe	disp. Farbe auf Alufolie (96h voraktiviert)	STO PHOTOSAN

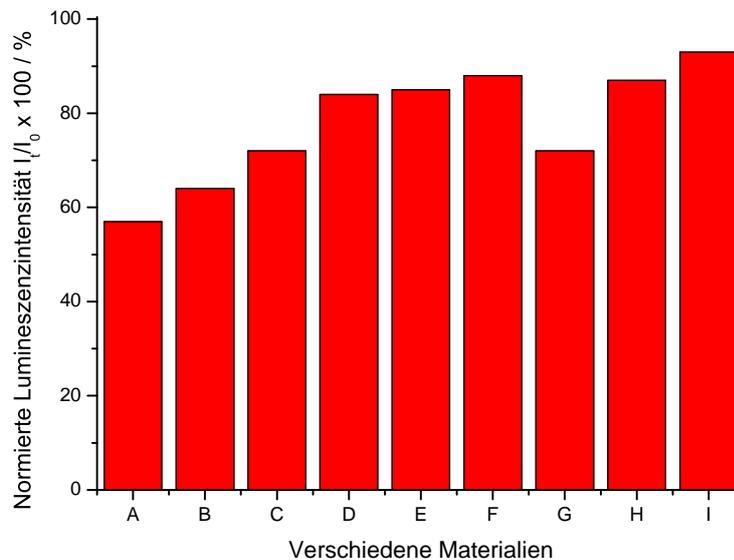


Abbildung 4.41: Lumineszenzintensität der Materialien des 2. Ringversuchs nach 900 s

Tabelle 4.16: Lumineszenzintensitätsabnahme in % der verschiedenen Materialien mit I_t/I_0 mit Background-Korrektur nach 900 s.

Z.	Material	I_{BG} / mV	$I_{0,m}$ / mV	I_0 / mV	$I_{900,m}$ / mV	I_{900} / mV	$I_{900}/I_0 \times 100$ / %	F. Abnahme %
A	Ref.	2,53	75,67	73,14	69,09	66,56	91	10
A	Kat.	13,3	79,83	66,53	51,61	38,31	57	43
B	APV519,1-Ref.	0	81,67	81,67	80,67	80,67	98	2
B	APV620-Kat.	0	58,48	58,48	37,78	37,78	64	36
C	APV523-Ref.	0	78,59	78,59	77,85	77,85	99	1
C	APV622-Kat.	0	54,36	54,36	39,56	39,56	72	28
D	Rot-Ref.	2,64	45,37	42,73	43,67	41,03	96	4
D	Rot-Kat.	5,78	41,39	35,61	35,76	29,98	84	16
E	Schwarz-Ref.	2,64	48,56	45,92	47,67	45,03	98	2
E	Schwarz-Kat.	6,76	45,37	38,61	39,56	32,8	85	15
F	Silber-Ref.	2,64	45,76	43,12	45,56	42,92	99	1
F	Silber-Kat.	43,67	4,67	39	38,78	34,14	88	12
G	Ref.	11	78,07	67,07	76,36	65,36	97	3
G	Kat.	11,09	57,21	45,31	44,48	32,58	72	28
H	Ref.	0	77,47	77,47	77,07	77,07	99	1
H	Kat.	0	19,65	19,65	17,05	17,05	87	13
I	Ref.	0	33,6	33,6	26,82	26,82	79	21
I	Kat.	9,6	32,5	22,9	30,9	21,3	93	7

5 Diskussion

5.1 Photochemie des Europium-Komplexes

Die Emission des hier verwendeten Europium-Komplexes (Tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionat- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$)mono(2,2':6',2'')-terpyridin $\kappa\text{N1}, \kappa\text{N1}', \kappa\text{N1}''$)Europium(III)) findet durch einen Übergang innerhalb der 4f-Schale statt (f-f Übergang) [28]. Die partiell gefüllte 4f-Schale wird von den geschlossenen $5s^2$ - und $5p^6$ Orbitalen gegen die Umgebung abgeschirmt. Die organischen Liganden in der ersten und zweiten Koordination haben wenig Einfluss auf die Elektronenkonfiguration des Eu^{3+} -Ions. Die Abschirmung ist verantwortlich für die lange Lebensdauer des angeregten Zustands. Aus der elektronischen Konfiguration ergibt sich auch die wichtige Eigenschaft, dass die Emissionswellenlänge des Eu^{3+} -Ions nahezu unabhängig von seiner chemischen Umgebung ist und somit kaum von den an das Ion koordinierten organischen Liganden beeinflusst wird. Bei einer direkten Anregung der 4f-Niveaus wird nur eine begrenzte Menge des eingestrahlten Lichts absorbiert. Die Lumineszenzintensität ist proportional zu der Lumineszenz-Quantenausbeute (= Zahl der emittierten Photonen / Zahl der absorbierten Photonen). Eine schwache Lichtabsorption ergibt eine schwache Lumineszenzintensität [34]. Das Problem der schwachen Lichtabsorption kann mit Hilfe des Antennen-Mechanismus überwunden werden. In Abb. 5.1 wird dieser von Whan und Crosby vorgeschlagene Mechanismus dargestellt [40, 41]. Die Bestrahlung mit UV-Licht regt die organischen Liganden des Eu-Komplexes auf das erste angeregte Niveau des Singulett-Zustands ($S_0 \rightarrow S_1$) an. Die Moleküle gehen danach schnell in das niedrige Schwingungsniveau des S_1 -Zustands über, falls eine Interaktion mit Lösemittelmolekülen stattfindet. Der angeregte Singulett-Zustand kann unter Emission von Licht in den Grundzustand ($S_1 \rightarrow S_0$ unter Fluoreszenz) oder, wie in Abb. 5.1 gezeigt, durch ein Intersystem Crossing in den Triplett-Zustand übergehen. Natürlich kann auch dieser angeregte Triplett-Zustand unter Emission von Licht in den Grundzustand ($T_1 \rightarrow S_0$ unter Phosphoreszenz) deaktiviert werden. Für Europium-Komplexe scheint dieser Übergang jedoch ohne Bedeutung zu sein. Für diese Gruppe von Verbindungen beobachtet man einen Energietransfer aus dem Triplett-Zustand auf das Europium-Ion unter Bildung eines angeregten Zustands [42]. Nach dieser indirekten Anregung des Europium-Ions durch einen Energietransfer, geht dieses aus dem angeregten Zustand in die niedrigen 4f Niveaus mit einer dafür charakteristischen Photolumineszenz über. Als Alternative zeigen Whan und Crosby auch einen nicht-lumineszierenden Prozess. Sie geben als Grund für den nicht-lumineszierenden Prozess die vibronische Kopplung der Elektronenzustände mit den Liganden und den Lösemittelmolekülen an [40].

5 Diskussion

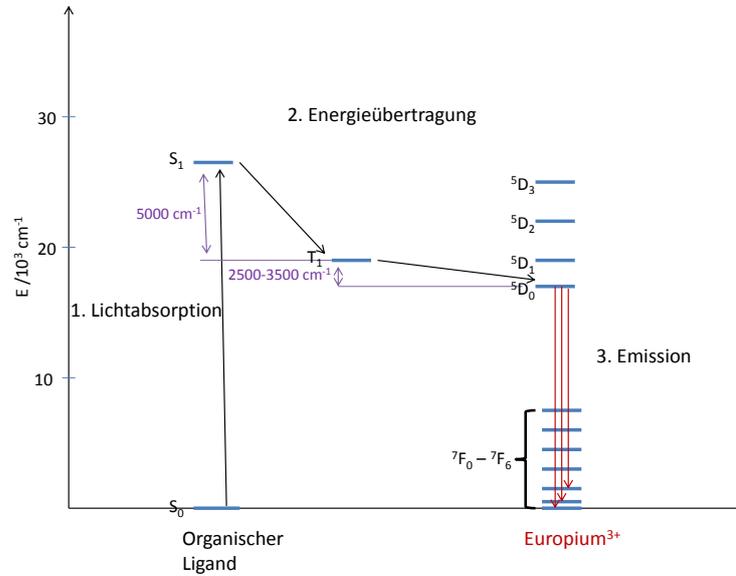


Abbildung 5.1: Diagramm des Energieübertragungsmechanismus im Eu(III)-Komplex [12].

Zwar besitzen die meisten β -Diketonat-Europium-Komplexe sehr gute Lumineszenz-Eigenschaften, jedoch nur eine geringe Photostabilität bei Bestrahlung mit UV-Licht [43]. In den letzten Jahren wurde aber durch die Anpassung der Liganden die Photostabilität erhöht. Der hier verwendete Farbstoff EuK hat den intensivsten Emissionspeak bei $\lambda_{Em.} = 617\text{ nm}$ bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{Ex.} \leq 365\text{ nm}$. Er hat als Ligand in dem β -Diketonat-Europium-Komplex eine aromatische Lewis-Base (Terpyridin, terpy), die für die erhöhte Lumineszenzintensität sorgt. Die aliphatischen β -Diketonate (Hexafluoroacetylaceton, Hhfac) verursachen nur eine schwache Lumineszenz im Komplex, da es einen großen Energieunterschied zwischen den Resonanzniveaus des Eu^{3+} -Ions und dem Triplet-Zustand dieses Liganden gibt. Dies hat zur Folge, dass die Energieübertragung des β -Diketonats zu dem Eu^{3+} Ion wenig effektiv ist. Die Kombination aus diesen beiden Gruppen von Liganden erhöht die Lumineszenzintensität des gesamten Komplexes, da die Anisotropie in der Nähe des Eu^{3+} -Ions steigt [44]. Ein weiterer Aspekt ist, dass die Lumineszenz dieses Komplexes bei einem Übergang vom Liganden zum Metall gelöscht werden kann. Hierdurch kann der angeregte Singulett- oder Triplet-Zustand des Ligands deaktiviert werden [45].

In Abb. 5.2 wird das durch Anregung mit $\lambda_{Ex.} = 365\text{ nm}$ erhaltende Lumineszenzspektrum des Europium-Komplexes EuK in 2-Propanol dargestellt. In der Abbildung sind die charakteristischen Übergänge aus dem 5D_0 -Niveau in die 7F_n -Zustände zu erkennen. Die Zuordnung basiert auf den Literaturwerten in Referenz [34]. Diese Übergänge zeigen die Emissionsintensitäten des Seltenerdmetallions, in diesem Fall von Europium.

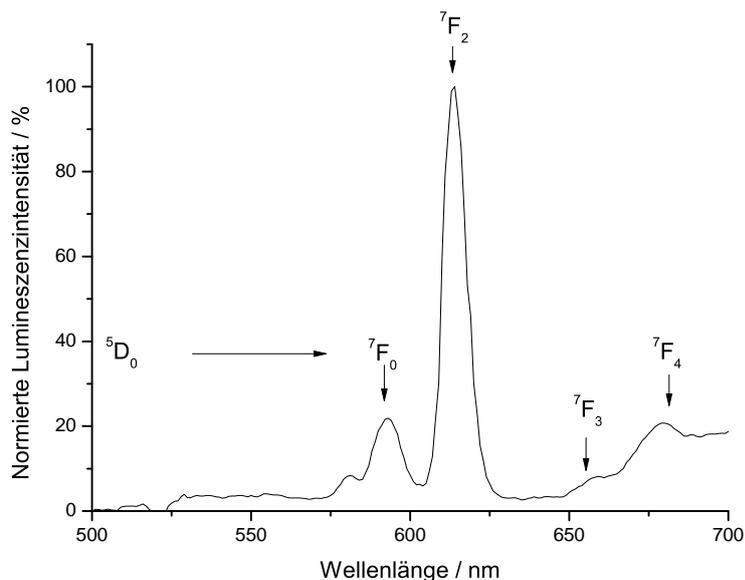


Abbildung 5.2: Lumineszenzspektrum des Europium-Komplexes EuK in 2-Propanol mit den für Europium charakteristischen Übergängen aus dem 5D_0 -Niveau in die 7F_n -Zustände.

Experimentelle Bedingungen: 10 mm Küvette, Referenz: 2-Propanol, $3,98 \times 10^{-4}$ mol/l (2 mg EuK in 50 ml 2-Propanol), $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $500 \text{ nm} \leq \lambda_{Em.} \leq 700$ nm, Spaltweiten je 5 nm.

Im Vergleich zu einzelnen Eu-Ionen besitzen Eu-Komplexe als Hybridmatrix (Eu-Komplex mit organischen Liganden) wie der EuK-Farbstoff bessere mechanische Eigenschaften und lassen sich einfacher verarbeiten. Zudem begünstigt die Einarbeitung des Eu-Ions in die Hybridmatrix die thermische Stabilität und erhöht die Lumineszenz des Komplexes.

5.1.1 Homogene Photochemie des Eu-Komplexes in Lösung

Beispiele für die Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren einer Lösung von EuK in 2-Propanol wurden in den Abbildungen 4.1, 4.2 und 4.3 dargestellt. Es wurde zudem gezeigt, dass sich das Absorptionsspektrum des Komplexes in verschiedenen Lösungsmitteln bei Wellenlängen, die kleiner sind als das Absorptionsmaximum ($\lambda_{max.} = 301$ nm), leicht verändert. Bei Wellenlängen, die größer sind als das Absorptionsmaximum, sind keine Unterschiede zu erkennen (siehe Abb. 4.4). Dass sich die Werte des Absorptionsmaximums bei den verschiedenen Lösungsmitteln leicht voneinander unterscheiden, hängt wahrscheinlich mit der Löslichkeit und der Struktur des Farbstoffs in der Lösung zusammen [43, 46].

Das Lumineszenzspektrum bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm bleibt bei den verschiedenen Lösungsmitteln mit einer Emission von $\lambda_{Em.} = 617$ nm, wie in Abb. 4.6 gezeigt wurde, so gut wie unverändert, da eine Abschirmung des zentralen Eu-Kations durch die

Liganden stattfindet und die Moleküle des Lösungsmittels somit keinen Einfluss auf die Orbitale des Eu-Kations ausüben und daher das Emissionsspektrum unverändert bleibt.

5.1.2 Photochemie des Eu-Komplexes in Suspension

In Abschnitt 4.2 wurden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Lumineszenzintensität von EuK in Suspensionen von Titandioxid (Evonik AEROXIDE® TiO₂-P25) dargestellt. Die Proben wurden in Anwesenheit von Sauerstoff bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm bestrahlt. Bei allen Suspensionen, die Titandioxid enthielten, wurde eine Abnahme der Lumineszenzintensität unter Bestrahlung mit UV-Licht beobachtet (siehe Abb. 4.6). In den ersten 90 min unter Bestrahlung wird eine rasche Abnahme der Lumineszenzintensität beobachtet. Anschließend verringert sich die Lumineszenzintensität nur noch langsam. Die Referenz, eine Lösung ohne Titandioxid, zeigte keine Abnahme der Lumineszenzintensität und somit die Photolyse-Stabilität des Farbstoffs.

Die beobachtete Abnahme der Lumineszenzintensität der Titandioxidsuspensionen lässt vermuten, dass ein oxidativer Angriff entweder durch Löcher (h^+) oder durch OH-Radikale ($\cdot OH$) stattfindet. Beide Spezies werden durch die Bestrahlung von Titandioxid mit UV-Licht erzeugt. Die genannten oxidierenden Spezies greifen die Liganden des Farbstoffes an und verändern deren Struktur. Zwei mögliche Mechanismen zur Erklärung der Entstehung von Abbauprodukten werden in Abb. 5.3 und Abb. 5.4 vorgestellt.

Abb. 5.3 zeigt schematisch die Oxidation eines adsorbierten Farbstoffmoleküles durch den direkten Angriff von durch Lichtanregung erzeugten Löchern. Ein möglicher Mechanismus würde ähnlich wie bei der Reaktion der OH-Radikale ablaufen (Abb. 5.5). In Abb. 5.4 ist schematisch die Reaktion des gelösten Farbstoffs mit OH-Radikalen dargestellt. Die OH-Radikale entstehen durch die Reaktion von Wasser mit den durch Lichtanregung erzeugten Löchern auf der Oberfläche der Titandioxidpartikel.

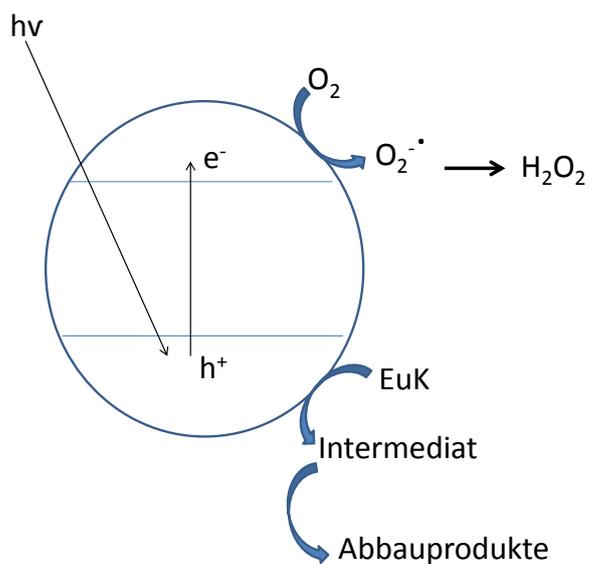


Abbildung 5.3: Vorgeschlagener Mechanismus zur Entstehung möglicher Abbauprodukte. Der Farbstoff EuK wird an der Oberfläche des Titandioxidteilchens oxidiert.

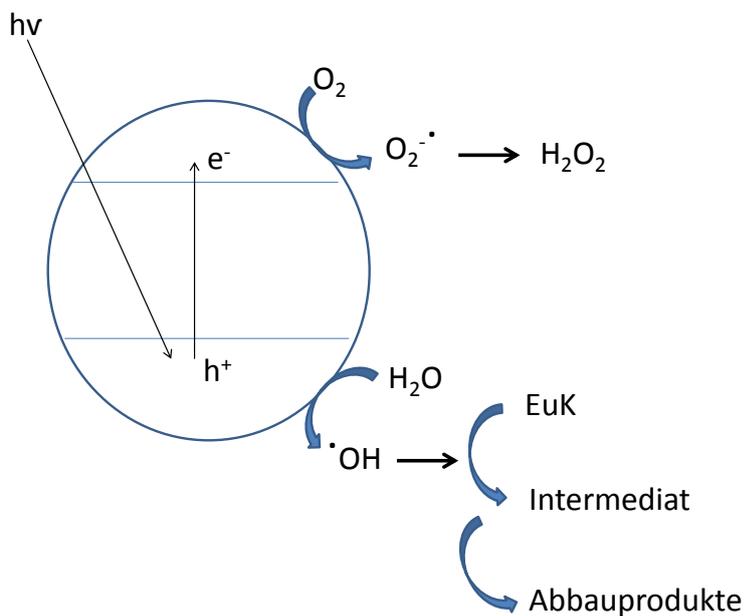


Abbildung 5.4: Vorgeschlagener Mechanismus zur Entstehung möglicher Abbauprodukte nach der Oxidation von Wasser zu Hydroxylradikalen.

Abb. 5.5 zeigt einen möglichen Mechanismus zur Erklärung der Lumineszenzabnahme des Farbstoffes. Es wird angenommen, dass die OH-Radikale, die durch die Bestrahlung der photokatalytisch aktiven Substrate als Folge der Einelektronenoxidation adsorbierter Wassermoleküle entstanden sind, den lumineszierenden Komplex an der Oberfläche des Substrates angreifen und zu einem anderen Komplex durch Addition oxidieren. Das OH-Radikal reagiert eher unselektiv [12]. Die Position an einer der β -Diketonat-Liganden, die mit einem Kreis gekennzeichnet sind, scheint die günstigste für die Oxidation zu sein, weil sich an dieser Stelle die größte Elektronendichte befindet [12]. Die Reaktion zwischen den OH-Radikalen und der C-F-Bindung wäre äußerst ungünstig, da diese Bindung chemisch sehr stabil ist. Durch den Radikal-Angriff wird das π -System des Liganden zerstört und die Anregung der Europium(III)-Lumineszenz kann nicht mehr durch Energietransfer dieser Liganden stattfinden. Dies führt zur Abspaltung der Liganden und somit zu einer Verringerung der Lumineszenz. Der hier eingesetzte Europium(III)-Komplex besitzt auch einen Neutralliganden, den Terpyridin-Liganden. Der Angriff der OH-Radikale kann auch an diesem Liganden an mehreren Positionen stattfinden. Es sind jedoch mehrere OH-Radikal-Angriffe erforderlich, um hier das π -System vollständig zu zerstören und so die gesamte Lumineszenz zu reduzieren. Wird berücksichtigt, dass nur ein OH-Radikal-Angriff an einem der β -Diketonat-Liganden genügt, um das π -System vollständig zu zerstören bzw. die gesamte Lumineszenz des Komplexes zu reduzieren, kann man einen selektiven photokatalytischen Abbau der β -Diketonat-Liganden vermuten.

Nach diesen Betrachtungen kann der Verlust der Lumineszenz des Europium(III)-Komplexes durch den photokatalytischen Abbau der Liganden erklärt werden. Der genaue Verlauf der photokatalytischen Abbaureaktionen des Farbstoffes wurde in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

Wie in Abb. 4.6 gezeigt, beobachtet man am Anfang der UV-Bestrahlung eine schnelle Abnahme der Lumineszenzintensität, während sich die Reaktion nach etwa 90 min verlangsamt. Bei beiden erwähnten Reaktionen entsteht eine wenig lumineszierende Spezies und/oder es bildet sich eine passive Schicht von Abbauprodukten. Diese passive Schicht entsteht möglicherweise aufgrund einer Akkumulation von stabilen Abbauprodukten an der Oberfläche der Titandioxidpartikel. Gleichzeitig findet eine Reduktion des Sauerstoffs zu Wasserstoffperoxid bzw. zu Wasser statt. Der Transfer von Eu^{3+} in Eu^{2+} wird hier ausgeschlossen, da keine für Eu^{2+} charakteristische grüne Lumineszenz messbar war.

5.1 Photochemie des Europium-Komplexes

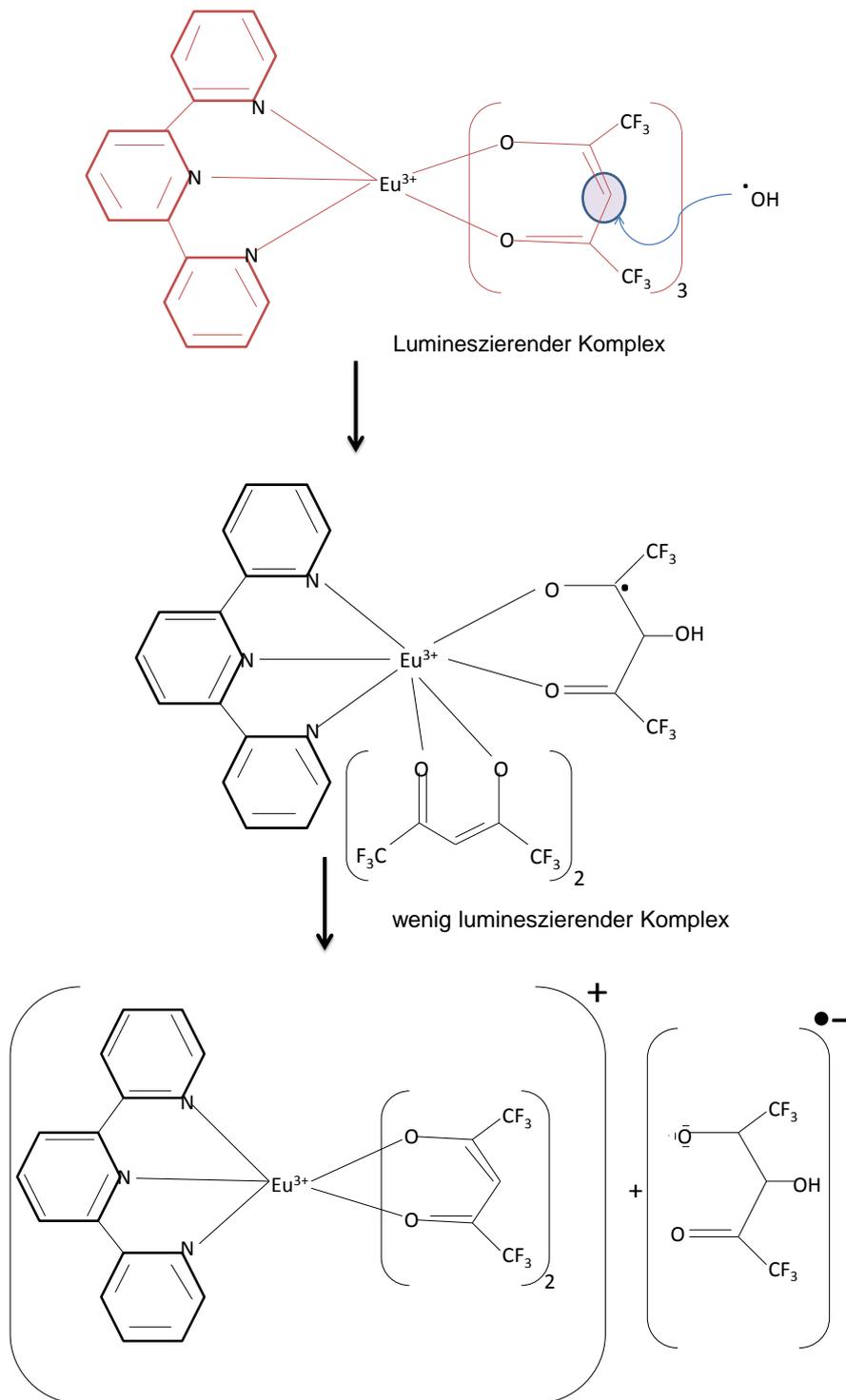


Abbildung 5.5: Möglicher Mechanismus der photokatalytischen Oxidation des Farbstoffes durch Hydroxylradikale

5.1.3 Optische Eigenschaften des Eu-Komplexes an der Gas/Feststoff-Oberfläche

Photokatalytisch inaktive Substrate

Es wurden Voruntersuchungen an mit EuK beschichteten photokatalytisch inaktiven Substraten (Quarz, Glas und Silizium) durchgeführt. Diese Substrate wurden am Institut für Hochfrequenztechnik IHF (Braunschweig) mit dem Lumineszenzfarbstoff in einer definierten Schichtdicke im Hochvakuum beschichtet (siehe Tabelle 4.1). Es wurden Absorptions- und Lumineszenzspektren (siehe Abschnitt 4.3.1) aufgenommen. Die gemessenen Spektren entsprechen den Spektren, die von Böttger [28] publiziert worden sind. Beim direkten Vergleich zwischen den Absorptions- und Lumineszenzspektren von EuK in Lösung und auf photokatalytisch inaktiven Substraten (Quarz, Glas und Silizium) wird eine Verbreiterung des Absorptionsmaximums bzw. eine Verschiebung des Signalmaximums im Lumineszenzspektrum beobachtet. Das Absorptionssignal reicht bei der Beschichtung auf photokatalytisch inaktivem Quarz und Glas bis ca. 390 nm, während das Spektrum in der Lösung schon bei 350 nm endet (Abb. 4.7). Dieser Unterschied im Absorptionsbereich wird aber kleiner, je geringer die Schichtdicke ist (Abb. 4.10a). Zugleich verschiebt sich das Lumineszenzsignal der Beschichtungen auf photokatalytisch inaktivem Quarz und Glas gegenüber dem Lumineszenzsignal aus der Lösung um ca. 6 nm (siehe Abb. 4.9 und Abb. 4.14).

In der Arbeit von Böttger et al. wurde nicht über einen Unterschied zwischen den Spektren in der Lösung und auf Glas berichtet. Dort deckt sich das Emissions- und Lumineszenzspektrum der Feststoffschicht mit dem der Lösung. Der Unterschied in den Resultaten könnte unter anderem dadurch erklärt werden, dass in Böttgers Arbeit sowohl die Beschichtungs- als auch die Messkammer einen anderen Aufbau besitzen, wobei der größte Unterschied darin besteht, dass die Beschichtungskammer im Ultrahochvakuum arbeitet [28]. Es lässt sich vermuten, dass Aggregationen und/oder Absorptionsprozesse auf der Oberfläche der Substrate stattfinden und für die Verschiebung der Signale verantwortlich sind. Außerdem könnten sich kleinere Verschiebungen auf Spektrometerungenauigkeiten zurückführen lassen [47].

Es wurden auch Voruntersuchungen zum Einfluss der Schichtdicke auf die Absorptions- und auf die Emissionsintensität des auf die Substratoberfläche aufgetragenen EuK-Farbstoffs durchgeführt. Wie in Abb. 4.11 dargestellt, sind die Absorption des Farbstoffes auf Quarz und die Lumineszenzintensität lineare Funktionen der Schichtdicke. Die Absorption A_λ der Schicht folgt also dem Lambert-Beerschen-Gesetz und kann wie in Gleichung (5.1) dargestellt werden. In dieser Gleichung ist H die Schichtdicke und ε_λ eine wellenlängenabhängige Konstante,

$$A_\lambda \approx \varepsilon_\lambda H. \quad (5.1)$$

Die Ergebnisse der Lumineszenzmessungen sind in Tabelle 4.1 aufgetragen. Zum Zwecke einer besseren Vergleichbarkeit wurde der höchste gemessene Wert (925,1 mV, Probe: Quarz-3) auf 100 normiert und alle anderen Werte entsprechend angepasst.

Abb. 5.6 zeigt die normierte und die nicht normierte Auftragung der Schichtdicke aller Substrate als Funktion der Lumineszenzintensität.

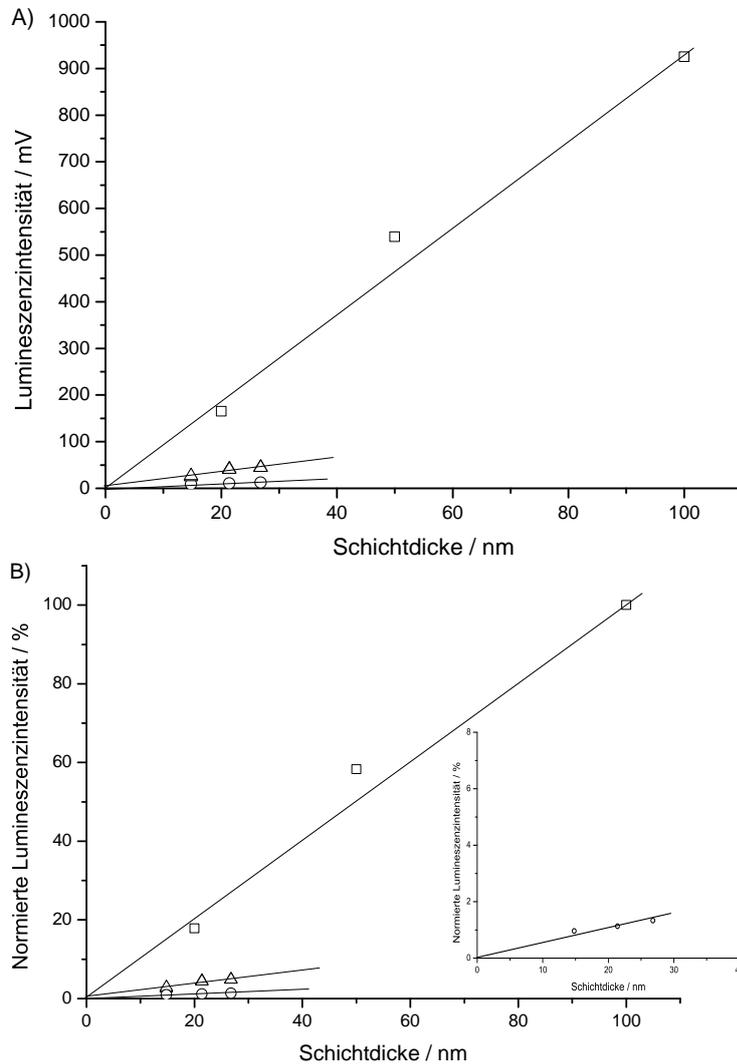


Abbildung 5.6: Gemessene Lumineszenzintensitäten in Abhängigkeit von den Schichtdicken bei Quarz-, Glas- und Siliziumsubstraten (A). Normierte Lumineszenzintensitäten in Abhängigkeit der Schichtdicken bei Quarz-, Glas- und Siliziumsubstraten (B) bei Quarz-, Glas- und Silizium. \square = Quarz, \triangle = Glas, \circ = Silizium. Messwerte siehe Tabelle 4.1.

Experimentelle Bedingungen: Messzeit = 3 s, $\lambda_{Ex.} = 365$ nm, $\lambda_{Em.} = 617$ nm, Spaltweite = 5 nm.

Abb. 5.6 zeigt eine lineare Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Schichtdicke bei allen Substraten (Quarz, Glas und Silizium). Allerdings zeigen sich bei

gleicher Schichtdicke je nach Substrat unterschiedliche Lumineszenzintensitäten. Aus diesem Grund ist eine Bestimmung der Schichtdicke durch die Messung der Lumineszenzintensität nicht möglich. Zusätzlich wurden in den Abschnitten 4.3.2 und 4.3.3 die Absorptions- und Lumineszenzspektren der hier hergestellten Farbstoffschichten (auf Quarz und auf Glas) mit den Spektren der am IHF hergestellten Schichten verglichen. Die Spektren (Abb. 4.15 und Abb. 4.19 auf Quarz sowie Abb. 4.23 und Abb. 4.24 auf Glas) zeigen keine relevanten Unterschiede. Dies deutet darauf hin, dass die Qualität der Beschichtung derjenigen der am IHF im Ultrahochvakuum hergestellten Proben entspricht.

Es wurde der Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Absorption und auf die Lumineszenzintensität untersucht. Die Beschichtungsparameter, die sich leicht verändern lassen, sind die Temperatur T , der Druck p , und die Masse an Farbstoff m . Die Temperatur wurde aber in dieser Arbeit konstant bei 370 °C gelassen, da bei dieser Temperatur alle Farbstoff-Moleküle in die Gasphase übergehen, ohne dass thermische Zersetzung stattfindet. Bei Erhöhung der eingewogenen Farbstoffmenge steigt sowohl die Absorption als auch die Lumineszenzintensität, da mehr Farbstoffmoleküle auf das Substrat gelangen und somit eine größere Schichtdicke erreicht wird. Die Auftragung der gemessenen Absorption am Absorptionsmaximum der mit EuK bei 10 und 20 mbar beschichteten Quarz-Substrate als Funktion der Masse zeigt bei beiden Drücken einen linearen Zusammenhang (siehe Abb. 4.18).

Graumann zeigte, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Schichtdicke d und dem Druck p in der Beschichtungskammer gemäß Gleichung (5.2) besteht [48],

$$d = c_1 p + c_2. \quad (5.2)$$

Die Konstanten c_1 und c_2 sind Größen, die von der verwendeten Beschichtungskammer abhängen. Aus Gleichung (5.2) folgt, dass bei einer Druckerhöhung eine größere Schichtdicke zu erwarten ist und damit auch eine Zunahme der Absorption und der Lumineszenzintensität.

Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass die Quarz-Substrate, die bei 20 mbar beschichtet wurden, bei gleicher Menge an Farbstoff eine größere Schichtdicke als die Quarz-Substrate, die bei 10 mbar beschichtet wurden, erhielten. Nach dieser Betrachtung würde die Schichtdicke einer Beschichtung mit 3,8 mg EuK bei 10 mbar in etwa der Schichtdicke einer Beschichtung mit 1,9 mg EuK bei 20 mbar entsprechen (siehe Abb. 5.7). Durch Vergleich mit den Absorptionsspektren der Proben des IHFs, bei denen die Schichtdicke schon definiert war, wurde beobachtet, dass das Spektrum der mit 1,8 mg bei 10 mbar am Institut in Hannover hergestellten Beschichtung der IHF-Probe mit einer Schichtdicke von 100 nm entspricht. Die Schichtdicke kann also durch Veränderung der Menge an Farbstoff bei gleichem Druck oder durch Änderung des Druckes bei gleicher Farbstoffmenge variiert werden.

Die normierte Lumineszenzintensität von bei 10 und 20 mbar hergestellten EuK-Schichten auf Quarz und Glas wurde ebenfalls als Funktion der vorgelegten Farbstoffmasse aufgetragen (Abb. 5.7 und Abb. 5.8). Bei beiden Drücken wird eine lineare Zunahme der Lumineszenzintensität mit Erhöhung der Farbstoffmasse beobachtet.

Die Beschichtungen mit gleicher Farbstoffmasse zeigten bei 20 mbar eine deutlich höhere Lumineszenzintensität als bei 10 mbar und entsprechen damit einer dickeren Farbstoffschicht.

Da die auf dem Substrat beschichtete Fläche A durch eine Blende vorgegeben ist, folgt aus diesen Beobachtungen, dass bei gleich eingewogener Masse m druckabhängige Schichten mit unterschiedlicher Teilchendichte $\varrho = \frac{m N_A}{M A H}$ (mit der Avogadrozahl N_A , der Molmasse des Lumineszenzfarbstoffes M und der Schichtdicke H) gebildet werden. Da die wellenlängeabhängige Konstante ε_λ in Gleichung (5.1) vom Beschichtungsdruck im Rahmen der Massengenauigkeit unabhängig ist (siehe Abb. 4.18), lässt sich vermuten, dass die Lumineszenzintensität eine Funktion der Teilchendichte ϱ ist (siehe 5.2.2).

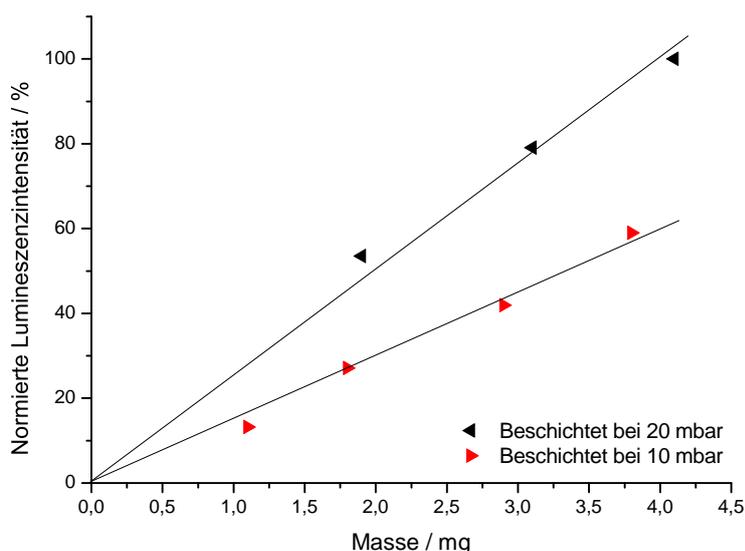


Abbildung 5.7: Normierte Lumineszenzintensität von EuK auf Quarzsubstraten als Funktion der Masse.

Es wurden zur Prüfung der Photolysestabilität des Farbstoffes auf photokatalytisch inaktiven Substraten Lumineszenzintensitätsmessungen bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm nach Anregung bei $\lambda_{Ex.} = 365$ nm durchgeführt. Abb. 4.22 für Quarz und Abb. 4.26 für Glas zeigen, dass nach einer Zeit von 360 s keine Abnahme der Lumineszenzintensität in Bezug auf die verschiedenen photokatalytisch inaktiven Substrate messbar war. Die Werte blieben nahezu konstant. So zeigte das EuK auch hier keine Photochemie. Die EuK-Schichten in Kontakt mit Luftsauerstoff können als stabil gegenüber der Photolyse angesehen werden.

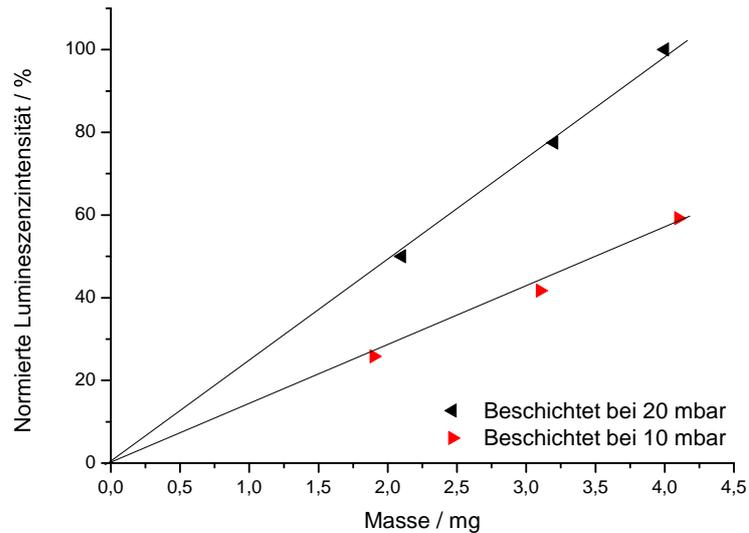


Abbildung 5.8: Normierte Lumineszenzintensität von EuK auf Glassubstraten als Funktion der Masse.

Photokatalytisch aktive Substrate

Es wurden Untersuchungen an dem photokatalytisch aktiven Substrat Pilkington AktivTM der Firma PILKINGTON durchgeführt, bei denen zunächst das Pilkington AktivTM Glas mit verschiedenen Mengen an EuK bei 10 und dann bei 20 mbar beschichtet wurde. Die Absorptionsspektren des Farbstoffes waren wegen der starken Absorption des Natron-Kalk Glases und der Titandioxidschicht auf dem Glas nicht messbar.

Beim Vergleich des Lumineszenzspektrums von EuK in Lösung mit dem Spektrum von EuK auf Pilkington AktivTM ist der Unterschied in der Lage des Lumineszenzpeaks gering und beträgt ± 2 nm. Dagegen zeigte der Vergleich mit dem Spektrum auf Quarz eine Verschiebung des Lumineszenzpeaks von ± 6 nm (Abb. 4.29). Diese Verschiebungen lassen sich auf mögliche Aggregations- und Adsorptionsprozesse, die an der Oberflächen der unterschiedlichen Substrate erfolgen, zurück führen.

Abb. 5.9 zeigt die Lumineszenzintensität bei 10 und 20 mbar auf Pilkington AktivTM hergestellten EuK-Schichten als Funktion der vorgelegten Farbstoffmasse. Die Lumineszenzintensität zeigt wie bei den photokatalytisch inaktiven Substraten eine lineare Abhängigkeit. Die Beschichtungen, die bei 20 mbar hergestellt werden, zeigen wieder eine höhere Lumineszenzintensität gegenüber den mit 10 mbar hergestellten Beschichtungen bei nahezu gleichen Mengen an Farbstoff, wobei die Differenz bei Pilkington AktivTM größer ist als bei den inaktiven Substraten. Hier zeigt z. B. die Probe Pilkington-01, die bei 20 mbar und 2,3 mg EuK hergestellt wurde, eine deutlich höhere Lumineszenzintensität als die Probe Pilkington-05, die bei 10 mbar und 4,1 mg EuK hergestellt wurde. Bei den gleichen Beschichtungsparametern ergeben sich für die Lumineszenzintensitäten der auf photokatalytisch

5.2 Photokatalytischer Abbau von EuK-Schichten auf aktiven Substraten

inaktiven Substraten hergestellten EuK-Beschichtungen gerade die gegenläufigen Abhängigkeiten. Die EuK-Beschichtungen auf photokatalytisch inaktivem Glas, die bei 20 mbar und ca. 2 mg hergestellt wurden, zeigten eine höhere Lumineszenzintensität als die bei 10 mbar und ca. 4 mg hergestellten EuK-Beschichtungen. Hierfür liefert die Literatur keine vernünftige Erklärung, es lässt sich jedoch vermuten (siehe oben), dass durch die Änderung des Drucks ein signifikanter Unterschied bei der Dichte der Farbstoffschicht entsteht. Es wurde außerdem beobachtet, dass die Pilkington AktivTM Substrate bei Beschichtungen bei 10 mbar eine deutlich geringere Farbstoffschichtdicke als die Beschichtungen bei 20 mbar aufweisen.

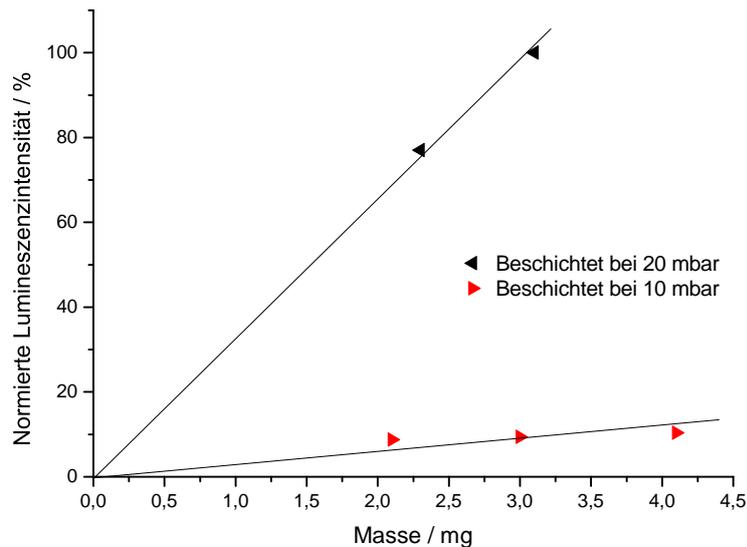


Abbildung 5.9: Lumineszenzintensität von EuK auf Pilkington AktivTM als Funktion der Masse.

5.2 Photokatalytischer Abbau von EuK-Schichten auf aktiven Substraten

5.2.1 Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK-Schichten auf aktiven Substraten

Es wurde bewiesen, dass der Europium-Komplex EuK gegenüber der Photolyse stabil ist (siehe Abschnitt 5.1.2). In dieser Arbeit wurden daher mit Hilfe des EuK-Farbstoffes verschiedene kommerzielle photokatalytisch aktive Materialien getestet. Die verschiedenen Materialien wurden mit dem Farbstoff beschichtet und die Abnahme der Lumineszenzintensität wurde gemessen (siehe Abschnitt 3.3.1 und Tabelle 3.1).

Unter Belichtung mit UV-Licht in Gegenwart von TiO₂ als photokatalytisch aktivem Material wurde in allen Fällen eine Abnahme der Lumineszenzintensität

beobachtet. In den meisten Fällen wurde beobachtet, dass die Lumineszenz des Farbstoffes auf photokatalytisch aktiven Substraten zu Beginn der Bestrahlung mit UV-Licht abnimmt. Während der Bestrahlung ändert sich jedoch die Geschwindigkeit dI/dt , mit der die Lumineszenzintensität abnimmt. Da der hier verwendete Farbstoff seine Lumineszenzeigenschaften bei Bestrahlung mit UV-Licht nicht verändert, also gegenüber Photolyse stabil ist, wird die Lumineszenzänderung in Gegenwart von TiO_2 -haltigen Substraten auf die photokatalytische Wirkung des TiO_2 zurückgeführt. Auch die Literatur liefert zur Zeit keinen Hinweis auf andere Effekte, die unter UV-Bestrahlung des Farbstoffes im Gegenwart eines Photokatalysators auftreten könnten. Ein möglicher Mechanismus für die photokatalytische Zersetzung des Farbstoffes wurde in Abb. 5.5 vorgestellt.

Zuerst wurden Lumineszenzintensitätsmessungen an Pilkington AktivTM bei $\lambda_{Em.} = 617 \text{ nm}$ und $\lambda_{Ex.} = 365 \text{ nm}$ durchgeführt (siehe Abb. 4.33). Nach einer Bestrahlungszeit von 900 s wurde eine Abnahme der Lumineszenzintensität bei allen mit Farbstoff beschichteten Pilkington AktivTM Substraten beobachtet. Am Anfang der Bestrahlungszeit nahm die Lumineszenzintensität ähnlich wie bei den Suspensionen mit Titandioxid stark ab. Nach ca. 360 s UV-Bestrahlungszeit nahm die Lumineszenz dagegen nur noch langsam ab. Eine etwas ausgeprägtere Lumineszenzintensitätsabnahme während einer Bestrahlungszeit von 900 s zeigten die Proben, die bei 10 mbar mit 4 mg Farbstoff beschichtet wurden. Es wird daher vermutet, dass die Substrate, die bei 20 mbar und mit 2 mg Farbstoff beschichtet wurden, eine kompaktere Farbstoffschicht trotz einer geringeren Menge an Farbstoff aufweisen. Diese kompaktere Schicht lässt weniger Sauerstoff bis zu dem Photokatalysator durch und deswegen wird nur eine geringe Abnahme der Lumineszenzintensität während der 900 s UV-Bestrahlung beobachtet. Abb. 5.10 zeigt die beiden Möglichkeiten, die der Sauerstoff hat, mit einem Elektron aus der Titandioxidschicht zu reagieren. Ollis et al. zeigten, dass photokatalytische Abbaureaktionen unter idealen Bedingungen, also wenn Sauerstoff und Wasser in Überschuss vorliegen und die Farbstoffschicht problemlos durchdringen können von nullter Ordnung sind und deswegen die 1. Möglichkeit für den Sauerstofftransport in Abb. 5.10 bevorzugt wird [38].

Böttger et al. [12, 28] beobachten auch, dass Substrate mit dünneren Farbstoffschichten eine größere Abnahme der Lumineszenzintensität zeigen als Substrate, die eine etwas dickere Farbstoffschichtdicke enthielten.

In Abschnitt 4.5 wurden Messungen gezeigt, die die Abnahme der Lumineszenzintensität von EuK nach 900 s auf anderen kommerziellen Materialien quantifizieren. In Abb. 5.11 wurden die auf den kommerziellen Substraten aus den verschiedenen Materialien gemessenen Lumineszenzwerte für einen besseren Vergleich normiert ($I_t/I_0 \times 100 \%$) aufgetragen. Als Referenz wurde ein Glas-Substrat mit 4 mg EuK verwendet. Bei den Kacheln der Firma SAINT-GOBAIN WEBER wurde eine Abnahme der Lumineszenzintensität bei den photokatalytisch aktiven, sowie bei den Referenzproben gemessen, wobei die Abnahme der Lumineszenzintensität bei den photokatalytisch aktiven Proben höher war. Bei den Ziegeln der Firma ERLUS sah man eine deutliche Abnahme der Lumineszenzintensität bei den photokatalytisch aktiven Substraten. Die Referenz zeigte dagegen keine Abnahme. Die Pflasterstei-

5.2 Photokatalytischer Abbau von EuK-Schichten auf aktiven Substraten

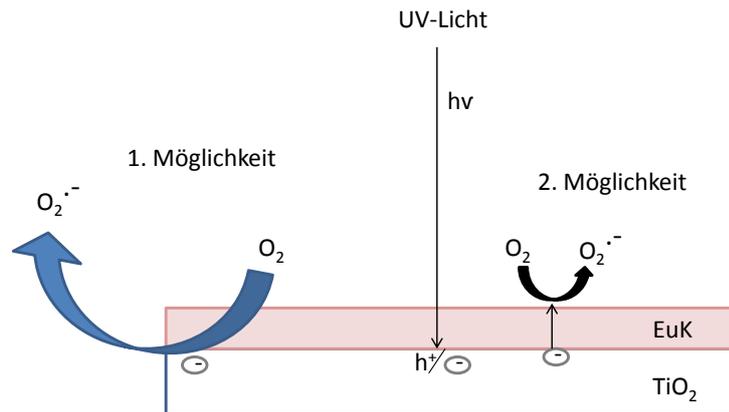


Abbildung 5.10: Möglicher Sauerstofftransport durch die Farbstoffschicht

ne zeigten keine Abnahme der Lumineszenzintensität. Bei den Fliesen der Firma DEUTSCHE STEINZEUG wurde erneut eine deutliche Abnahme der Lumineszenzintensität der photokatalytisch aktiven Substrate gemessen. Hier zeigten die dazugehörigen Referenzproben keine Abnahme. Bei den Farben wurden zwei Trends beobachtet. Die weißen Farben Photosan der Firma STO auf Alufolien zeigten eine starke Lumineszenzintensitätsabnahme, während die Referenzen keine Abnahme zeigten. Bei den photokatalytisch aktiven Dispersionsfarben der Firma MONIER auf Glas in Rot, Silber und Schwarz wurde kein großer Unterschied untereinander festgestellt; die rote Farbe zeigte aber eine etwas größere Lumineszenzintensitätsabnahme als die beiden anderen, wobei hier die rote Referenz auch eine ähnliche Abnahme wie die photokatalytisch aktiven Substrate zeigte.

Alle Substrate waren unter gleichen Bedingungen mit 4 mg bei 10 mbar beschichtet worden. Die Unterschiede in der zeitliche Änderung der Lumineszenzintensitäten bei den verschiedenen photokatalytisch aktiven Materialien wird hier daher auf die unterschiedlichen Eigenschaften der Oberflächen der Substrate zurückgeführt.

Abb. 5.11 lässt deutlich werden, dass die Abnahme der Lumineszenzintensität bei Ziegeln und Farben auf Alufolien stärker ist als bei anderen Materialien. Es kann beobachtet werden, dass die Kurven bei allen Materialien am Ende bei einem konstanten Wert verbleiben (Abb. 5.11). Der Wert $I_t/I_0 \times 100\%$ kann so als Maß für die photokatalytische Aktivität gegeben werden und kann für den Vergleich mit den Werten aus den etablierten Messverfahren genutzt werden (siehe Abschnitt 5.3). Diese Werte, sowie der Lumineszenzabbau in Prozent, sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Bei Langzeitmessungen wurde kein vollständiger Abbau des Farbstoffes beobachtet. Die Abnahme der Lumineszenzintensität des Farbstoffes kommt zu einem Stillstand. Diese Tendenz deutet auf die Entwicklung einer Schicht zwischen Farbstoffschicht und Photokatalysator hin, die den Ladungstransport von TiO₂ zum Farbstoff verhindert.

Tabelle 5.1: Die normierten Endintensitäten $I_{900}/I_0 \times 100 \%$ der verschiedenen Materialien nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die zugehörige prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität.

Materialien	I_0/mV	$I_{900}/I_0 \times 100 / \%$	Prozentuale Abnahme
weiße Farbe-01	41,37	55	45 %
weiße Farbe-02	43,47	57	43 %
Ziegel-01	58,48	34	66 %
Ziegel-02	54,36	40	60 %
Kachel	49,53	89	11 %
Metall	60,67	85	15 %
Referenz	93,45	101	-1 %

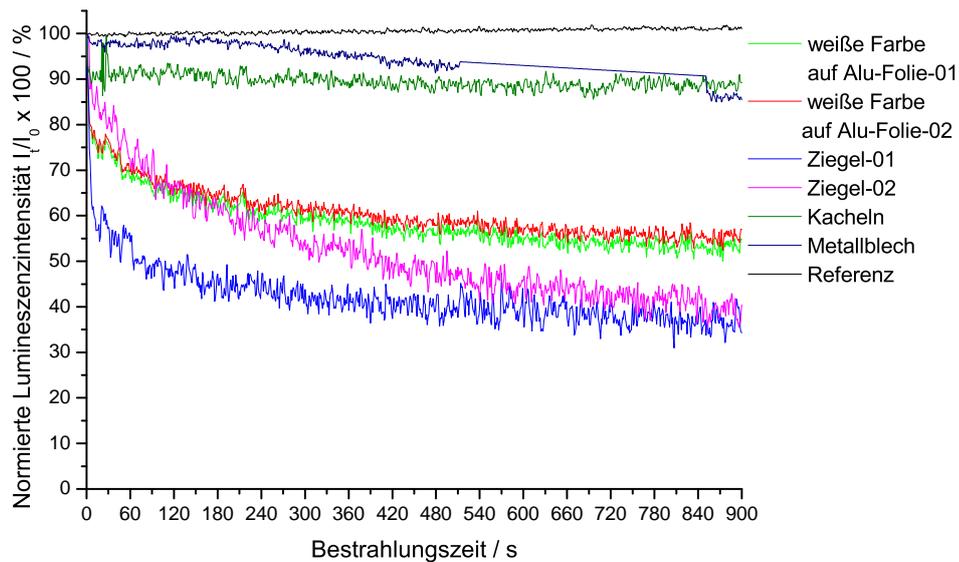


Abbildung 5.11: Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf verschiedenen photokatalytisch aktiven Substraten. Alle Proben wurden mit 4 mg EuK bei 10 mbar beschichtet und die Lumineszenzintensität wurde bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm und $\lambda_{Ex.} = 365$ nm gemessen.

5.2.2 Einfluss der Farbstoffschichtdicke auf die Abnahme der Lumineszenzintensität

Es war oben (Abschnitt 4.3.2 und Abschnitt 4.3.3) gezeigt worden, dass für Farbstoffschichten, die bei gegebenem Druck in der Beschichtungskammer auf transparenten Substraten (Quarz, Glas) hergestellt wurden, ein linearer Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption in der Schicht und der für die Beschichtung eingesetzten Farbstoffmasse besteht. Mit der Annahme, dass die Lichtabsorption in den dünnen Farbstoffschichten durch das Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz

$$I_{\lambda,trans} = I_{\lambda_0} \exp(-\varepsilon_{\lambda} h \varrho) \quad (5.3)$$

(mit dem die Schicht durchdringenden Photonenstrom $I_{\lambda,trans}$ (in mol Photonen $m^{-2}s^{-1}$), dem auf die Schicht auftreffenden Photonenstrom I_{λ_0} (in mol Photonen $m^{-2}s^{-1}$), dem Wirkungsquerschnitt ε_{λ} (in m^2), der Dicke der lichtabsorbierenden Farbstoffschicht h (in m) und der Teilchendichte ϱ , also der Zahl der absorbierenden Moleküle N in dem durchstrahlten Volumenelement V (in m^3)) richtig beschrieben wird, folgt, dass die Schichtdicke h und/oder die Teilchendichte ϱ bei gegebenem Druck während des Beschichtungsprozesses von der für die Beschichtung eingesetzten Farbstoffmasse abhängen. Zu der gleichen Schlußfolgerung kommt man auch, wenn man die Absorptionen von Schichten vergleicht, die mit gleichen Massen aber verschiedenen Drücken hergestellt wurden. Dabei wird unterstellt, dass der Wirkungsquerschnitt ε_{λ} eine farbstoffspezifische, von den Herstellungsbedingungen der Schicht unabhängige Größe ist.

Nun war von Graumann an Schichten eines Lumineszenzfarbstoffes gezeigt worden, dass bei gleichen vorgelegten Farbstoffmassen m die Schichtdicke h linear mit dem während des Beschichtungs Vorgangs herrschenden Drucks in der Kammer zunimmt [48]. Vollständige Übertragung des vorgelegten Farbstoffs mit der Masse m auf das Substrat vorausgesetzt, bedeutet dies, dass die Teilchendichte ϱ vom Druck in der Kammer beeinflusst wird, da die Fläche, die beschichtet wird, durch die Blende in der Probenhalterung vorgegeben wird.

Es war oben (Abschnitt 4.3.2 und Abschnitt 4.3.3) ebenfalls gezeigt worden, dass für Farbstoffschichten, die bei gegebenem Druck in der Beschichtungskammer auf transparenten Substraten (Quarz, Glas) hergestellt wurden, ein linearer Zusammenhang zwischen der Lichtemission der Schicht und der für die Beschichtung eingesetzten Farbstoffmasse besteht. Gemäß der üblichen Definition der Lumineszenzquantenausbeute gilt, dass der emittierte Photonenstrom $I_{\lambda,em}$ (in mol Photonen $m^{-2}s^{-1}$) der Differenz $I_{\lambda_0} - I_{\lambda,trans}$ direkt proportional ist. Somit gilt die Proportionalität

$$I_{\lambda,em} \approx I_{\lambda_0} (1 - \exp(-\varepsilon_{\lambda} h \varrho)) \quad (5.4)$$

Entwicklung in eine Taylorreihe führt zu der Näherung $\exp(-\varepsilon_{\lambda} h \varrho) \cong 1 - \varepsilon_{\lambda} h \varrho$, die für kleine Werte des Produktes gültig ist. Einsetzen dieser Näherung in die Proportionalität 5.4 führt zu

$$I_{\lambda,em} \approx I_{\lambda_0} \varepsilon_{\lambda} h \varrho \quad (5.5)$$

5 Diskussion

Da $\rho = \frac{N}{V} = \frac{mN_A}{MV}$ (mit der Masse des Lumineszenzfarbstoffes m , der Avogadrozahl N_A und der Molmasse M), ist der beobachtete lineare Zusammenhang zwischen der Lichtemission und der Farbstoffmasse hinreichend erklärt.

Abb. 5.12 zeigt, dass bei dünnen Farbstoffschichten die Lumineszenzintensität während der Bestrahlung stärker abnimmt als bei dicken Schichten. Bei der Bestrahlung der Proben mit vergleichsweise dicken Farbstoffschichten bleibt die Lumineszenzintensität nach der gleichen Messzeit immer noch sehr stark. Für die

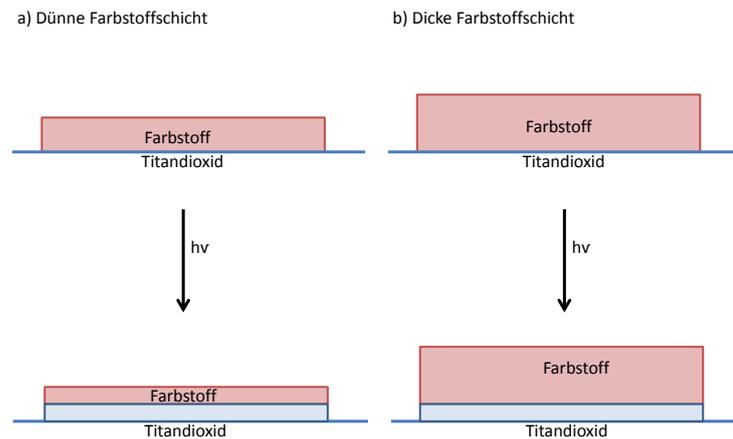


Abbildung 5.12: Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse bei verschiedenen Anfangsschichtdicken des Farbstoffes

Erklärung wird angenommen, dass die Substrate eine mindestens ähnliche Aktivität aufweisen, wie beispielsweise bei der Betrachtung von Pilkington AktivTM Substraten in Abb. 4.33. Das zu betrachtende Substrat wird mit der Intensität I_{λ_0} zu der Zeit $t = 0$ bestrahlt und die Farbstoffschicht luminesziert mit der Intensität $I_{\lambda,em,0}$. Die Lumineszenz des Farbstoffs wird durch die kontinuierliche Bestrahlung mit UV-Licht weiter angeregt und gleichzeitig wird die photokatalytische Eigenschaft von Titandioxid aktiviert. Dies hat einen Abbau des Farbstoffs zur Folge, der in einer geringeren $I_{\lambda,em,t}$ resultiert. Wird in einem Zeitraum die gleiche Anzahl an Farbstoffmolekülen zerstört, so ist das Verhältnis zwischen $\frac{I_{\lambda,em,t}}{I_{\lambda,em,0}}$ bei der dünneren Schicht (a) viel geringer als das Verhältnis bei der dickeren Schicht (b). So ergibt eine geringere Schichtdicke bei gleichen Messbedingungen einen größeren Unterschied in der Lumineszenz am Anfang und Ende der Messung.

5.2.3 Kinetik des Abbaus von EuK-Filmen auf photokatalytischen Oberflächen

Ein Beispiel für den Verlauf der Lumineszenzintensitätsabnahme bei der Bestrahlung mit UV-Licht an photokatalytisch aktiven Ziegelproben ist in (Abb. 4.35) gezeigt.

5.2 Photokatalytischer Abbau von EuK-Schichten auf aktiven Substraten

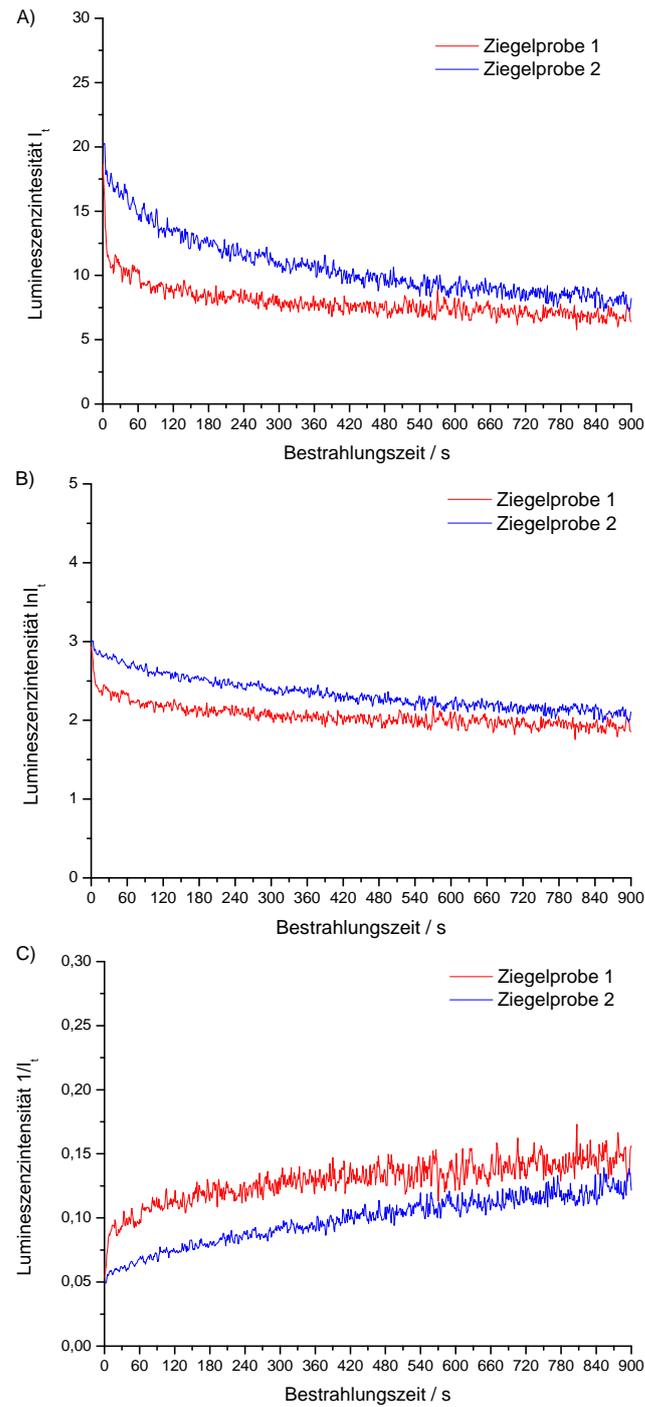


Abbildung 5.13: Typische Kurven für die zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität eines mit EuK beschichteten photokatalytisch aktiven Materials (Ziegelsteine als Beispiel) A) Näherung 0. Ordnung, B) 1. Ordnung $\ln I_t$ und C) 2. Ordnung $1/I_t$.

Experimentelle Bedingungen: Beschichtung: Masse EuK = $4 \pm 0,15$ mg, $p = 10$ mbar. Bestrahlung: $\lambda_{Em.} = 617$ nm, $\lambda_{Ex.} = 365$ nm.

5 Diskussion

In Abb. 5.13 wird die Kinetik der Abbaukurven nach 900 s Bestrahlungszeit betrachtet. In Abb. 5.13B sind die dekadischen Logarithmen der Lumineszenzintensitäten (I_t) der gemessenen Ziegelproben als Funktion der Bestrahlungszeit aufgetragen. Diese Abbildung lässt deutlich werden, dass die Abnahme der Lumineszenzintensität keiner Kinetik 1. Ordnung folgt. Anschließend zeigt Abb. 5.13C auch keine lineare Abhängigkeit zwischen Lumineszenzintensitäten ($1/I_t$) und der Bestrahlungszeit, also handelt es sich auch um keine 2. Ordnung. Nach dieser Betrachtung ist es sinnvoll eine Näherung wie in der Abb. 5.13A durchzuführen, in dem man zwei Punkte nimmt. Einen am Anfang der Bestrahlung und einen anderen nach 900 s Bestrahlungszeit und so für die Auswertung eine Kinetik 0. Ordnung annimmt.

In einem photokatalytischen Experiment nimmt die Lumineszenz der Farbstoffschicht unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda_{ex} = 365$ nm mit der Zeit ab. Dies wurde als Beweis für eine photokatalytische Transformation des Farbstoffes gewertet (siehe Abschnitt 4.4 und Abschnitt 4.5). Dabei bildet sich zwischen der Farbstoffschicht und der photokatalytischen Schicht eine Schicht von Transformationsprodukten aus (Abb. 5.14). Aus der Annahme, dass die Transformationsprodukte des Lumineszenzfarbstoffes bei der für die Anregung gewählten Wellenlänge die gleichen Absorptionseigenschaften wie der Lumineszenzfarbstoff aufweisen, d. h., $\varepsilon'_{\lambda_{ex}} = \varepsilon_{\lambda_{ex}}$ folgt, dass der Photonenfluss $I_{\lambda_{ex},trans}$, der die Schicht aus Lumineszenzfarbstoff und Intermediaten durchdringt und auf den Photokatalysator auftritt, zeitlich konstant ist.

Aus dieser Annahme folgt eine konstante Produktionsrate $\left(\frac{dN_{Ox}}{dt}\right)_0$ für die Spezies, die für die chemische Transformation des Lumineszenzfarbstoffes in ein nicht fluoreszierendes Produkt verantwortlich sind.

Zu Beginn der lichtinduzierten Reaktion befindet sich der Lumineszenzfarbstoff in direktem Kontakt mit der photokatalytisch aktiven Oberfläche (siehe Abb. 5.14 a). Es kann angenommen werden, dass die Abnahme der Lumineszenzintensität $\left(\frac{dI_{\lambda_{em}}}{dt}\right)_0$ unter diesen Anfangsbedingungen direkt proportional zur Bildungsrate der oxidierenden Spezies ist

$$\left(\frac{dI_{\lambda_{em}}}{dt}\right)_0 \approx \left(\frac{dN_{Ox}}{dt}\right)_0 \quad (5.6)$$

Die photokatalytische Reaktion führt zur Bildung einer Schicht aus nicht fluoreszierenden Intermediaten zwischen der photokatalytischen Oberfläche und dem Lumineszenzfarbstoff (siehe Abb. 5.14 b) .

Unter diesen Bedingungen müssen die oxidierend wirkenden Spezies durch die wachsende Schicht der Intermediate diffundieren. Gleichzeitig nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass die oxidierenden Spezies auf ihrem Weg durch die Schicht der Intermediate auf Reaktanten treffen und mit diesen reagieren. Somit wird die Zahl der oxidierend wirkenden Spezies, die die Schicht der Intermediate verlassen und zum Lumineszenzfarbstoff gelangen, herabgesetzt (Abb. 5.14 c).

5.2 Photokatalytischer Abbau von EuK-Schichten auf aktiven Substraten

Die zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität wird also von der Wahrscheinlichkeit chemischer Reaktionen mit nicht fluoreszierenden Intermediaten und von Transportvorgängen bestimmt. Es gilt also zum Zeitpunkt $t > 0$

$$\left(\frac{dI_{\lambda,em}}{dt}\right)_t \approx \left(\frac{dN_{Ox}}{dt}\right)_{F,t} = \left(\frac{dN_{Ox}}{dt}\right)_0 - \left(\frac{dN_{Ox}}{dt}\right)_{I,t} - D \left(\frac{\Delta N_{Ox}}{h_0 - h}\right)_t \quad (5.7)$$

Dabei ist $\left(\frac{dN_{Ox}}{dt}\right)_{F,t}$ die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen oxidierenden Spezies und dem Lumineszenzfarbstoff, $\left(\frac{dN_{Ox}}{dt}\right)_{I,t}$ die Geschwindigkeit der Reaktion der oxidierenden Spezies mit nicht fluoreszierenden Transformationsprodukten und $D \left(\frac{\Delta N_{Ox}}{h_0 - h}\right)_t$ die sich zeitlich ändernde Diffusionsgeschwindigkeit.

Aus dieser Gleichung folgt,

$$\left(\frac{dN_{Ox}}{dt}\right)_{F,t} < \left(\frac{dN_{Ox}}{dt}\right)_0 \quad (5.8)$$

und somit

$$\left(\frac{dI_{\lambda,em}}{dt}\right)_t < \left(\frac{dI_{\lambda,em}}{dt}\right)_0. \quad (5.9)$$

die zeitliche Änderung der Lumineszenz wird langsamer.

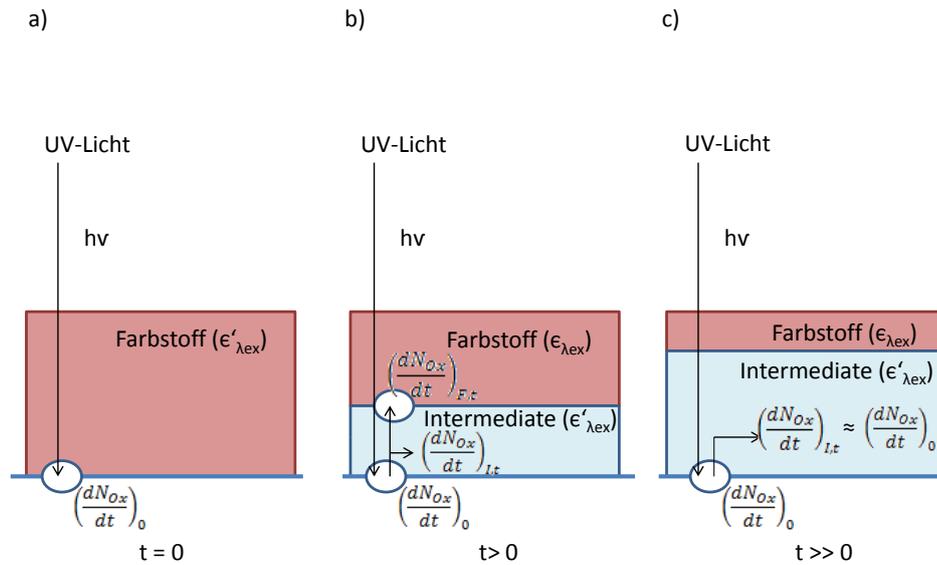


Abbildung 5.14: Modell für die Erklärung der Abnahmekurven von EuK auf photokatalytischen Substraten nach Bestrahlung. a) Bestrahlung des Substrats bei $t = 0$ s. Bildung der oxidierenden Spezies. b) Bildung der nicht fluoreszierenden Intermediate $t > 0$ s. Die oxidierenden Spezies reagieren mit den Intermediate und nur was durch die wachsende Intermediate-Schicht hindurch diffundiert, reagiert mit dem Farbstoff. c) Für $t \gg 0$ s. Die oxidierenden Spezies treffen in der Intermediate-Schicht nur Reaktanten, mit denen sie weiter reagieren.

5.3 Lumineszenzfarbstoff als Testsubstanz für die Bestimmung der Aktivität photokatalytischer Materialien

Wie vorstehend dargestellt, wurden verschiedene kommerziell erhältliche, photokatalytisch aktive Materialien (siehe Tabelle 4.15) mit Hilfe der Lumineszenzabnahme des Farbstoffes EuK (Tris (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionat- $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$) mono-(2,2':6',2''-terpyridin $\kappa\text{N}1, \kappa\text{N}1', \kappa\text{N}1''$)Europium (III)) in Hinblick auf ihre photokatalytische Aktivität charakterisiert.

In Abb. 5.15 wird die Abnahme der Lumineszenzintensität der hier untersuchten kommerziellen Materialien durch 15 minütige Bestrahlung mit UV-Licht in Prozent angegeben. So kann man die Resultate mit jenen aus den etablierten Normverfahren, in denen die Resultate als Photoneneffizienz [%] berechnet werden, besser vergleichen. Es zeigten alle hier untersuchten Materialien (sowohl photokatalytisch aktive als auch inaktive) eine Abnahme der Lumineszenzintensität, wobei ein deutlicher Unterschied zwischen den inaktiven und aktiven Materialien erkennbar ist.

5.3 Lumineszenzfarbstoff als Testsubstanz für die Best. der Aktivität photokat. Mat.

So zeigten insbesondere die aktiven Maxit-Proben von SAINT-GOBAIN WEBER eine Abnahme von 43 % gegenüber einer Abnahme von 10 % bei den inaktiven. Die aktiven MONIER-rot-Proben zeigten eine Abnahme von 16 % und die inaktiven eine Abnahme von nur 4 %. Schließlich zeigten die aktiven Fliesen-Proben der Firma DEUTSCHE STEINZEUG eine Abnahme von 28 % gegenüber einer Abnahme von nur 3 % bei den inaktiven Fliesen (Abb. 5.15).

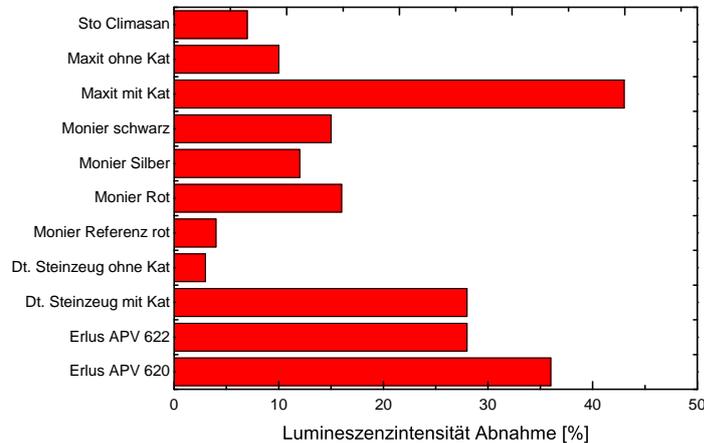


Abbildung 5.15: Lumineszenzintensitätsabnahme der photokatalytisch untersuchten kommerziellen Materialien in Prozent.

Diese Ergebnisse sind zu vergleichen mit den Ergebnissen von Aktivitätsmessungen, bei denen andere Methoden verwendet wurden. Für die hier untersuchten Substrate liegen Photoneneffizienzen vor, die durch

- den Stearat-Abbau-Test
 - den Methylenblau-Abbau-Test gemäß ISO 10678 (Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylen blue)
 - den Acetaldehyd-Abbau-Test nach ISO 22197-2 (Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials -Part 2: Removal of acetaldehyde) und
 - den Stickstoffmonoxid-Abbau-Test nach ISO 22197-1 (Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials -Part 1: Removal of nitric oxide)
- ermittelt wurden [49].

Abb. 5.16 zeigt die Ergebnisse, die mit Methylstearat als Testsubstanz erhalten wurden. Auch hier liegt der Photokatalysator (TiO_2), wie bei der Lumineszenzmethode, zwischen dem Substrat und der Testsubstanz. Bei diesem Stearat-Test war die Messung der Maxit-Proben wegen der großen Saugfähigkeit der Proben nicht möglich. Die inaktiven MONIER-rot-Proben zeigten hier eine erhöhte photokatalytische Aktivität gegenüber den aktiven. Die aktiven DEUTSCHE STEINZEUG-Proben zeigten nur eine leicht erhöhte Photoneneffizienz im Vergleich zu den inaktiven. Aus diesem

5 Diskussion

Test kann keine klare Aussage über die jeweilige Aktivität der beiden betrachteten Proben geschlussfolgert werden.

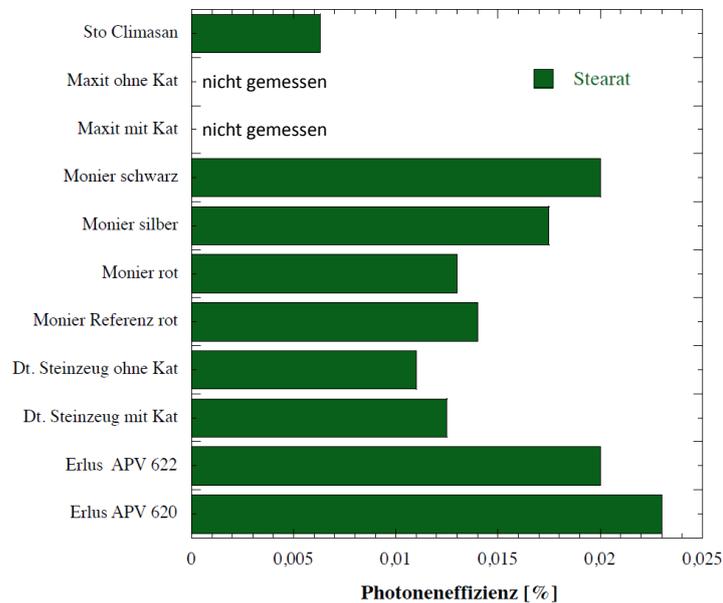


Abbildung 5.16: Photoneneffizienzen der photokatalytischen Oxidation von Stearat.

In Abb. 5.17 werden die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Methylenblau-Abbau-Test dargestellt. In diesem Test liegt der Photokatalysator zwischen dem Substrat und der Testlösung. Hier werden, so wie bei dem Stearat-Abbau, die Maxit-Proben wegen der großen Saugfähigkeit nicht gemessen. Die aktiven und inaktiven MONIER-rot-Proben zeigen hier beide eine ähnliche Aktivität. Die aktiven DEUTSCHE STEINZEUG-Proben zeigen eine geringe Aktivität während die inaktiven keine zeigen.

Die Ergebnisse des Acetaldehyd-Abbau-Tests werden in Abb. 5.18 dargestellt. In diesem Test steht der Photokatalysator in Kontakt mit dem Substrat und der Testsubstanz in der Gasphase. Hier zeigen die Maxit-Proben keine Aktivität. Auch die MONIER-schwarz-Proben und die MONIER-silber-Proben zeigen auch hier keine Aktivität, die aktiven und inaktiven MONIER-rot-Proben zeigen jedoch eine Aktivität. Außerdem wurden die Proben der DEUTSCHE STEINZEUG für inaktiv befunden.

5.3 Lumineszenzfarbstoff als Testsubstanz für die Best. der Aktivität photokat. Mat.

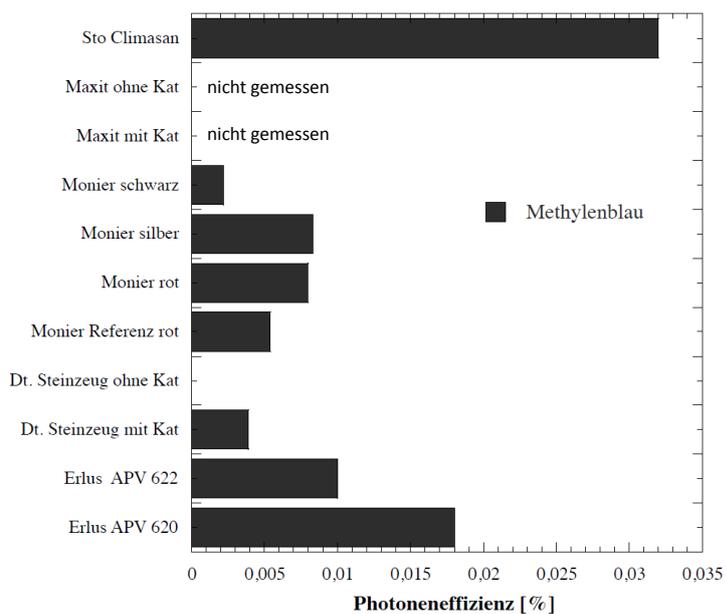


Abbildung 5.17: Photoneneffizienzen der photokatalytischen Oxidation von Methylenblau.

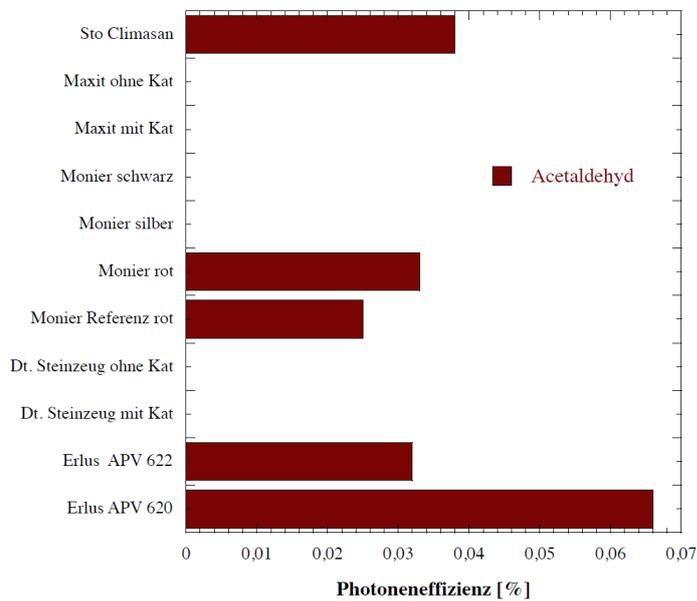


Abbildung 5.18: Photoneneffizienzen der photokatalytischen Oxidation von Acetaldehyd.

5 Diskussion

Als letztes werden die Ergebnisse des Stickstoffmonoxid-Abbaus (NO-Abbau) in Abb. 5.19 dargestellt. Hier befindet sich der Photokatalysator zwischen dem Substrat und der Gas-Substanz. Es werden, so wie bei dem Lumineszenzabbau-Test, alle Materialien gemessen. Die aktiven Maxit-Proben und die DEUTSCHE STEINZEUG-Proben zeigen jedoch hier nur eine geringfügige höhere Aktivität als die jeweiligen inaktiven Proben.

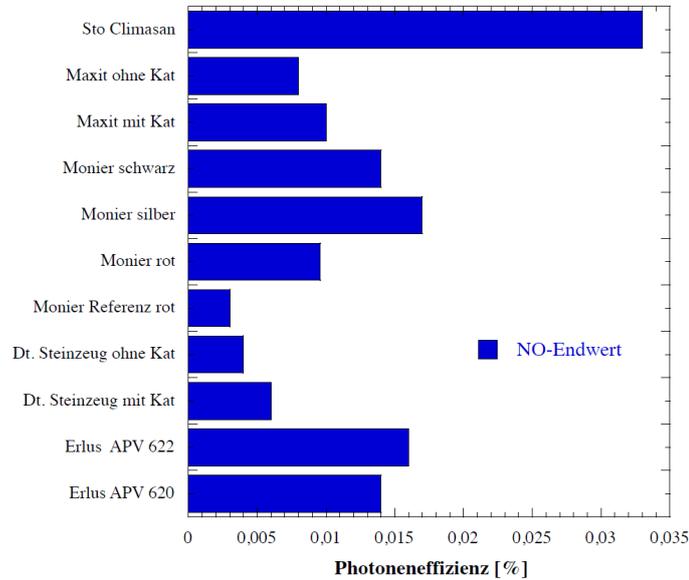


Abbildung 5.19: Photoneneffizienzen der photokatalytischen Oxidation von Stickstoffmonoxid.

Zusammengefasst zeigte der Lumineszenzabbautest mit Maxit Airfresh Rauputz von SAINT-GOBAIN WEBER von allen Materialien die höchste photokatalytische Aktivität, während sich dieses Merkmal in den Untersuchungen mit den anderen Testverfahren eher als inaktiv erwiesen hatte. Auch die Hydrotec-Fliese der DEUTSCHE STEINZEUG wies im Lumineszenzabbautest eine im Vergleich zu den Ergebnissen der anderen Testverfahren zu hohe Aktivität auf. Für die untersuchten Produkte der Firma ERLUS bestätigte der Lumineszenzabbautest die Abstufung der Ergebnisse der anderen Testverfahren (APV 620 aktiver als APV 622). Mit dem Stearat-Abbau-Test, dem Methylenblau-Abbau und dem Acetaldehyd-Abbau-Test wurden einige aktive Substrate wie die Maxit-Proben, die DEUTSCHE STEINZEUG-Proben und MONIER-Schwarz nicht als solche erkannt. Dagegen wurden die STO Climasan-Proben von den meisten etablierten Methoden für sehr aktiv befunden, während bei dem Lumineszenzabbautest keine besonderes hohe Aktivität angezeigt wurde. Alle schon etablierten Methoden zeigten nur gelegentlich eine geringe Differenz zwischen aktiven und inaktiven Materialien. Mit dem Lumineszenzabbautest ist es möglich, alle Materialien zu messen.

5.3 Lumineszenzfarbstoff als Testsubstanz für die Best. der Aktivität photokat. Mat.

Die Ursache für die deutlichen Unterschiede der mit den verschiedenen Verfahren gemessenen Aktivitäten konnte nicht ermittelt werden. Soweit die begrenzte Datenbasis eine Schlussfolgerung erlaubt, scheint es jedoch, dass der hier eingesetzte Lumineszenzabbautest besser zwischen photokatalytisch aktiven und inaktiven Proben differenziert, als es die etablierten Normverfahren gestatten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Es lässt sich festhalten, dass der Lumineszenzfarbstoff EuK (Tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionat- κ O, κ O')mono(2,2':6',2''-terpyridin κ N1, κ N1', κ N1''))Europium(III)) als Modellsubstanz als homogene und dünne Schicht in einem thermischen Vakuumbeschichtungsprozess (Grobvakuum) auf die zu untersuchenden Probekörper abgeschieden werden konnte. Die Menge an benötigtem Farbstoff pro Probe ist pro Beschichtung nur gering (max. 4 mg auf einer Fläche von 3,1 cm²). Der Probekörper wurde zusammen mit dem auf ihn oberflächlich adsorbierten Farbstoff mit photokatalytisch wirkender Strahlung einer schmalbandig emittierenden LED-Lichtquelle während 900 s bestrahlt. Dabei entstehende Elektron-Loch-Paare reduzierten bzw. oxidierten oberflächlich adsorbiertes Wasser, Sauerstoff und Organika, wie auch den Farbstoff selbst. Gleichzeitig regte die Strahlung den Farbstoff zur langwelligen Emission an, während die auf der Oberfläche des photokatalytisch aktiven Probekörpers gebildeten, oxidierend wirkenden Spezies das Emissionszentrum des applizierten Lumineszenzfarbstoffs zerstörten. Dies führte zu einer Abnahme der Lumineszenzintensität. Das Verhältnis zwischen der nach 900 s unter UV-Bestrahlung gemessenen Lumineszenzintensität und der Intensität der Probe zu Beginn der Bestrahlung diente als Maß für die photokatalytische Aktivität der Probe.

Diese Methode scheint auch besser zwischen photokatalytisch aktiven und inaktiven Materialien differenzieren zu können als die etablierten Normverfahren.

Der Quotient $I_{900}/I_0 \times 100\%$, der aus der Lumineszenzintensität nach 900 Sekunden und der Anfangslumineszenzintensität berechnet wurde, wird als Maß für die photokatalytische Aktivität vorgeschlagen. Es bleibt offen, ob dieser Quotient tatsächlich geeignet ist, die Aktivität photokatalytisch aktiver Materialien zuverlässig zu bestimmen. Dies bedarf weiterer Untersuchungen. Es lässt sich jedoch festhalten, dass die Untersuchung mit geringerem Aufwand als bei den etablierten Normverfahren möglich ist.

Ein potentieller Nachteil dieser Methode wäre die erforderliche Standardisierung der aufzutragenden Farbstoffmenge bei der Beschichtung der verschiedenen photokatalytisch aktiven Materialien, weil die Lumineszenzintensität des Farbstoffes von der Dicke der Schicht abhängt. Da die verschiedenen Materialien auch verschiedene Oberflächeneigenschaften besitzen, ändert sich auch die Dicke der Farbstoffschicht, die auf der Oberfläche der Substrate abgeschieden wird, z.B. ist bei porösen Proben mehr Farbstoff notwendig als bei glatten Proben.

In Hinblick auf eine zu erstellende Norm ergaben sich aus den Untersuchungen folgende Verfahrensvorschriften:

- Die Proben sind vor der Beschichtung trocken und staubfrei im Dunkeln zu lagern.

6 Zusammenfassung und Ausblick

- Vor der Beschichtung müssen die Proben 24 Stunden mit UV(A)-Licht mit 20 W m^{-2} bestrahlt werden. Eine weitere Reinigung, z.B. durch Waschen mit Wasser oder einem organischen Lösemittel ist nicht erforderlich.
- Die Proben sind sofort nach Abschluss der UV(A)-Bestrahlung in die Beschichtungskammer zu überführen und mit $4 \pm 0,1 \text{ mg}$ des Farbstoff EuK bei $\leq 10 \text{ mbar}$ zu beschichten. Die Rückseiten der Proben sind abzudecken, um eine Parasitärbeschichtung zu vermeiden.
- Nach der Beschichtung sind die Proben direkt in die Messkammer des Fluoreszenzspektrometers zu überführen. Nach Einstellung des thermischen Gleichgewichts erfolgt die Bestrahlung unter Umgebungsbedingungen. Vorzugsweise sollte die Temperatur $20\text{-}25 \text{ }^\circ\text{C}$, der Luftdruck $950\text{-}1050 \text{ mbar}$ und die relative Luftfeuchte $30\text{-}50 \%$ in der Messkammer betragen. Die Lumineszenzintensität wird mindestens über einen Zeitraum von 900 Sekunden bei $\lambda_{Em.} = 617 \text{ nm}$ gemessen.
- Als Maß für die photokatalytische Aktivität wird der Quotient $I_t/I_0 \times 100 \%$ aus der Lumineszenzintensität nach 900 Sekunden und der Anfangslumineszenzintensität berechnet. Gegebenenfalls sind diese Werte um die Eigenlumineszenz der Probe zu korrigieren.

In dieser Arbeit wurde der Mechanismus des photokatalytischen Abbaus des Europium-Komplexes (Tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandionat- $\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$)mono-(2,2':6',2''-terpyridin $\kappa\text{N}1, \kappa\text{N}1', \kappa\text{N}1''$))Europium(III)) nicht näher untersucht. Auch die entstehenden organischen und anorganischen Abbauprodukte wurden nicht identifiziert. Diese Untersuchungen bleiben zukünftigen Arbeiten vorbehalten. Es empfiehlt sich, andere lumineszierende Farbstoffe als Alternative zum EuK für dieses Verfahren zu synthetisieren und zu untersuchen.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Skizze des experimentellen Aufbaus des Methylenblautests	8
2.2	Ablaufschema der Testprozedur des Methylenblautests	9
2.3	Absorptionsspektrum von Methylenblau auf Pilkington Aktiv TM -Substrat nach verschiedenen Zeitintervallen	10
2.4	Skizze der Reduktion von Resazurin zu in Anwesenheit von TiO ₂	12
2.5	Skizze des Zubehörs für den Resazurin-Test	13
2.6	Schematische Darstellung der Resazurin-Test-Auswertung	13
2.7	Idealisiertes Prinzip des Abbaus einer lumineszierenden Farbstoffschicht auf einer photokatalytisch aktiven Oberfläche	14
2.8	Idealisiertes Prinzip des Abbaus einer lumineszierenden Farbstoffschicht in Anwesenheit eines photokatalytisch aktiven Substrats nach einer Bestrahlungszeit	15
2.9	Struktur des Farbstoffs EuK	16
2.10	Schematische Darstellung des Antennen-Mechanismus an EuK	16
2.11	a) Schematische Darstellung des Antennen-Effekts. b) Abnahme der Absorption bei $\lambda_{max.} = 663$ nm mit der Bestrahlungszeit	17
2.12	Modelle für Abbaukinetik nach OLLIS	19
3.1	Spektrofluorometer	22
3.2	Schematische Darstellung der Beschichtungskammer	24
3.3	Emissionsspektrum der LED-Lampe	25
3.4	Prinzipskizze der Messkammer	25
4.1	Absorptionsspektrum des lumineszierenden Europium-Komplexes EuK in 2-Propanol	29
4.2	Anregungsspektrum des lumineszierenden Europium-Komplexes EuK in 2-Propanol	30
4.3	Lumineszenzspektrum des Europium-Komplexes EuK in 2-Propanol	31
4.4	Normierte Absorptionsspektren des lumineszierenden Europium-Komplexes EuK in 2-Propanol, Dichlormethan und Ethanol	31
4.5	Lumineszenzspektren des Europium-Komplexes in zwei wässrigen TiO ₂ -Suspensionen nach jeweils 0, 60, 180 und 300 min Bestrahlungszeit	33
4.6	Lichtinduzierte Änderung der Lumineszenzintensität des Europium-Komplexes EuK in TiO ₂ -Suspensionen	34
4.7	Absorptionsspektren von einem mit EuK beschichteten Quarzsubstrat	35
4.8	Lumineszenzspektrum von EuK auf Quarzglas	36

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

4.9	Lumineszenzspektrum von EuK auf Quarz (100 nm Eu-Schicht und Lumineszenzspektrum von EuK in 2-Propanol	37
4.10	Einfluss der Schichtdicke auf die Absorptions- (A) und Lumineszenzspektren (B) des Europiumkomplexes EuK bei verschiedenen Wellenlängen auf Quarzglas	39
4.11	Absorption und Lumineszenzintensität in Abhängigkeit der Schichtdicke	40
4.12	Absorptions- und Lumineszenzspektren von EuK auf Quarz und auf Glas	41
4.13	Lumineszenzintensität in Abhängigkeit der Schichtdicke bei Glassubstrate	42
4.14	Lumineszenzspektren von EuK auf Quarz-, Glas- und Siliziumsubstraten	42
4.15	Absorptionsspektren von EuK auf Quarz	44
4.16	Absorptionsspektren von bei 10 mbar selbsthergestellten Schichten von EuK auf Quarz	45
4.17	Absorptionsspektren von bei 20 mbar selbsthergestellten Schichten von EuK auf Quarz	45
4.18	Absorption von EuK auf Quarzsubstraten als Funktion der bei der Beschichtung eingesetzten Masse	46
4.19	Lumineszenzspektren von EuK auf Quarz. Probe vom IHF mit EuK bei 100 nm Schichtdicke, Selbstbeschichtete Probe mit 3,8 mg EuK bei 10 mbar	47
4.20	Lumineszenzintensität von EuK auf Quarzsubstraten als Funktion der bei der Beschichtung eingesetzten Masse von EuK	49
4.21	Lumineszenzintensitätsmessungen bei 617 nm an Probe Quarz-08	50
4.22	Lumineszenzintensität von EuK auf Quarzproben	50
4.23	Absorptionsspektrum von EuK auf Glas	51
4.24	Lumineszenzspektrum von EuK auf Quarzglas mit 550 nm Filter	52
4.25	Lumineszenzintensität von EuK auf Glassubstraten als Funktion der Masse	53
4.26	Lumineszenzintensität von EuK auf Glasproben	54
4.27	Absorptionsspektrum von Pilkington Aktiv TM sowie Absorptionsspektren von EuK auf Pilkington Aktiv TM und auf Glas	56
4.28	Lumineszenzspektrum von EuK auf Pilkington Aktiv TM mit 550 nm Filter	57
4.29	Lumineszenzspektrum von EuK auf Pilkington Aktiv TM neben dem Lumineszenzspektrum von EuK in der Lösung und auf Quarz	57
4.30	Lumineszenzintensität von EuK auf Pilkington Aktiv TM als Funktion der bei der Beschichtung eingesetzten Masse	59
4.31	Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Pilkington Aktiv TM hergestellt unter verschiedenen Beschichtungsparametern	60
4.32	Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Pilkington Aktiv TM unter Bestrahlung mit $\lambda_{Ex.} = 365$ nm	61

4.33	Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Pilkington Aktiv TM bei $\lambda_{Em.} = 617$ nm unter Bestrahlung mit $\lambda_{Ex.} = 365$ nm .	61
4.34	Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Kachelsubstraten	62
4.35	Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Ziegel-Substraten	63
4.36	Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Pflastersteinen	64
4.37	Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Fliesen-Substraten	65
4.38	Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf weißen Dispersionsfarben auf Aluminiumfolien	67
4.39	Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf Dispersionsfarben auf Glas	67
4.40	Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf photokatalytisch aktivem Glas des Fraunhofer IST	69
4.41	Lumineszenzintensität der Materialien des 2. Ringversuchs nach 900 s	71
5.1	Diagramm des Energieübertragungsmechanismus im Eu(III)-Komplex	74
5.2	Lumineszenzspektrum des Europium-Komplexes EuK in 2-Propanol	75
5.3	Vorgeschlagener Mechanismus der Entstehung möglicher Abbauprodukte	77
5.4	Vorgeschlagener Mechanismus zur Entstehung möglicher Abbauprodukte nach der Oxidation von Wasser zu Hydroxylradikalen	77
5.5	Möglicher Mechanismus der photokatalytischen Oxidation des Farbstoffes durch Hydroxylradikale	79
5.6	Gemessene und normierte Lumineszenzintensitäten in Abhängigkeit der Schichtdicken bei Quarz-, Glas- und Siliziumsubstraten	81
5.7	Normierte Lumineszenzintensität von EuK auf Quarzsubstraten als Funktion der Masse	83
5.8	Normierte Lumineszenzintensität von EuK auf Glassubstraten als Funktion der Masse	84
5.9	Lumineszenzintensität von EuK auf Pilkington Aktiv TM als Funktion der Masse	85
5.10	Möglicher Sauerstofftransport durch die Farbstoffschicht	87
5.11	Zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität von EuK auf verschiedenen photokatalytisch aktiven Substraten	88
5.12	Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse bei verschiedenen Anfangsschichtdicken des Farbstoffes	90
5.13	Typische Kurven für die zeitliche Änderung der Lumineszenzintensität eines mit EuK beschichteten photokatalytisch aktiven Materials	91
5.14	Modell für die Erklärung der Lumineszenzabnahme von EuK auf photokatalytischen Substraten nach Bestrahlung	94

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

5.15 Lumineszenzintensitätsabnahme der photokatalytisch untersuchten kommerziellen Materialien in Prozent	95
5.16 Photoneneffizienzen der photokatalytischen Oxidation von Stearat	96
5.17 Photoneneffizienzen der photokatalytischen Oxidation von Methylenblau	97
5.18 Photoneneffizienzen der photokatalytischen Oxidation von Acetaldehyd	97
5.19 Photoneneffizienzen der photokatalytischen Oxidation von Stickstoffmonoxid	98

Tabellenverzeichnis

1.1	In dieser Arbeit verwendete photokatalytisch aktive Materialien . . .	2
1.2	Messzeit für die Aktivitätsmessungen ausgewählter ISO- und DIN-Normen	3
2.1	Auswahl von verschiedenen existierenden ISO-Normen mit Bedingungen zur Vorkonditionierung	6
3.1	Verwendete photokatalytisch aktive Substrate	23
3.2	Gewählte Parameter des Temperaturreglers	26
3.3	Beschichtungsparameter	28
4.1	Lumineszenzintensität bei 617 nm in Abhängigkeit von der Dicke der EuK-Schicht auf Quarz, Borosilikatglas und Silizium	38
4.2	Selbthergestellte Schichten des Europium-Komplexes EuK auf Quarz	43
4.3	Einfluss von Beschichtungsparametern auf photokatalytisch unbeschichtetes Quarz. Dafür wurden verschiedene Proben bei unterschiedlichem Druck und verschiedenen Mengen an EuK beschichtet	48
4.4	Korrigierte Lumineszenzintensität der verschiedenen Quarz-Substrate	49
4.5	Einfluss von Beschichtungsparametern auf die Lumineszenzintensität von EuK-Schichten auf photokatalytisch unbeschichtetem Glas . . .	53
4.6	Pilkington Aktiv TM Substrate Übersicht	55
4.7	Einfluss der Beschichtungsparameter auf photokatalytisch beschichtetes Glas (Pilkington Aktiv TM)	58
4.8	Einfluss der Vorkonditionierung auf den Lumineszenzabbau	59
4.9	Normierte Endintensitäten der Kachelproben ($I_t/I_0 \times 100\%$) nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die entsprechende prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität	63
4.10	Normierte Endintensitäten der Ziegelproben ($I_t/I_0 \times 100\%$) nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die entsprechende prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität	64
4.11	Normierte Endintensitäten der Pflastersteine ($I_t/I_0 \times 100\%$) nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die entsprechende prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität	64
4.12	Normierte Endintensitäten der Fliesenproben ($I_t/I_0 \times 100\%$) nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die entsprechende prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität	66

TABELLENVERZEICHNIS

4.13	Normierte Endintensitäten der weißen Dispersionsfarben auf Aluminiumfolie ($I_t/I_0 \times 100\%$) nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die entsprechende prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität	66
4.14	Normierte Endintensitäten der Dispersionsfarben auf Glas ($I_t/I_0 \times 100\%$) nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die entsprechende prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität	68
4.15	Materialien-Bezeichnung	71
4.16	Lumineszenzintensitätsabnahme in % der verschiedenen Materialien mit I_t/I_0 mit Background-Korrektur nach 900 s	72
5.1	Die normierten Endintensitäten $I_{900}/I_0 \times 100\%$ der verschiedenen Materialien nach einer Bestrahlungszeit von $t = 900$ s und die zugehörige prozentuale Abnahme der Lumineszenzintensität	88

Literatur

- [1] A. Mills, J. Hepburn und M. McFarlane. “A novel, fast-responding, indicator ink for thin film photocatalytic surfaces”. In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 1.6 (2009), S. 1163–1165.
- [2] A. Mills, J. Wang und M. McGrandy. “Method of rapid assessment of photocatalytic activities of self-cleaning films”. In: *J. Phys. Chem. C* 110 (2006), S. 18324–18331.
- [3] R. Wang u. a. “Light-induced amphiphilic surfaces”. In: *Nature* 388 (1997), S. 431–432.
- [4] L. Zhang u. a. “Photo-induced hydrophilicity and self-cleaning: models and reality”. In: *Energy Environ. Sci.* 5 (2012), S. 7491–7507.
- [5] K.Kabra, R. Chaudhary und R.L. Sawhney. “Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis”. In: *Ind. Eng. Chem.* 43 (2004), S. 7683–7696.
- [6] L. Cassar u. a. “White cement for architectural concrete, possessing photocatalytic properties”. In: *11th Int. Congr. on the Chemistry of Cement* (2003).
- [7] M. A. Mahmood u. a. “Heterogeneous photocatalysis for removal of microbes from water”. In: *Environ. Chem. Lett.* 10 (2012), S. 145–151.
- [8] S. Schattauer. *Dissertation: Hybride Dünnschicht-Solarzellen aus mesoporösen Titandioxid und konjugierten Polymeren.* 2010.
- [9] D. Bahnemann. “Photocatalytic water treatment: Solar energy applications”. In: *Sol. Energy* 77 (2004), S. 445–459.
- [10] A. Mills, C. Hill und P. K.J. Robertson. “Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials”. In: *J. Photochem. Photobiol. A* 237 (2012), S. 7–23.
- [11] T. Neubert, F. Neumann und M. Vergoehl. “Verfahren zur Quantifizierung der photokatalytischen Aktivität von Oberflächen und dessen Verwendung”. 2006.
- [12] M. Boettger u. a. “Development of a new qualification method for photocatalytically active surfaces based on a solid state luminescent dye”. In: *J. Photochem. Photobiol. A* 253 (2013), S. 7–15.
- [13] H.-H. Johannes u. a. “Verfahren und Verwendung lumineszenter Verbindungen zur Messung einer photokatalytischen Oberflächenaktivität”. In: *DE 102009043378* (2009).

- [14] M. Boettger u. a. "Synthesis of new pyrrole-pyridine-based ligands using an in situ Suzuki coupling method". In: *Beilstein J. Org. Chem.* 8 (2012), S. 1037–1047.
- [15] J. Z. Bloh u. a. "Studies on Cytotoxicity of photocatalytic active titanium dioxide nanoparticles". In: *Chem. Ing. Tech.* 82 (2010), S. 335–341.
- [16] A. Mills und S.K. Lee. "A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial application". In: *J. Photochem. Photobiol. A* 152 (2002), S. 233.
- [17] R. W. Matthews. "Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts .TiO₂ on sand". In: *Wat. Res* 25 (1991), S. 1169–1176.
- [18] A. Mills. "An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films". In: *Appl. Cat. B* 128 (2012), S. 144–149.
- [19] A. Mills und C.O'Rourke. "Adsorption and destruction of methylene blue by semiconductor photocatalysis". In: *Green* 1 (2011), S. 105–113.
- [20] R. W. Matthews. "Photocatalytic oxidation and adsorption of Methylene blue on thin films of near-ultraviolet-illuminated TiO₂". In: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 85 (1989), S. 1291–1302.
- [21] J. Tschirch u. a. "Photodegradation of methylene blue in water, a standard method to determine the activity of photocatalytic coatings?" In: *Research on Chem. Intermediates* 34 (2008), S. 381–392.
- [22] M. Mills u. a. "A rapid method of assessing the photocatalytic activity of thin TiO₂ Films using an ink based on the redox dye 2,6-dichloroindophenol". In: *Int. J. Photoenergy* (2008), S. 1155–1160.
- [23] A. Mills u. a. "Photocatalytic activity indicator inks for probing a wide range of surfaces". In: *J. Photochem. Photobiol. A* 290 (2014), S. 63–71.
- [24] A. Mills u. a. "A simple, inexpensive method for the rapid testing of the photocatalytic activity of self-cleaning surfaces". In: *J. Photochem. Photobiol. A* 272 (2013), S. 18–20.
- [25] A. Mills und N. Wells. "Indoor and outdoor monitoring of photocatalytic activity using a mobile phone app. and photocatalytic activity indicator ink (paii)". In: *J. Photochem. Photobiol. A* 298 (2015), S. 64–67.
- [26] P. Evans u. a. "A comparative study of three techniques for determining photocatalytic activity". In: *J. Photochem. Photobiol. A* 188 (2007), S. 387–391.
- [27] J. Krýsa, M. Baudys und A. Mills. "Quantum yield measurements for the photocatalytic oxidation of acid orange 7 (AO7) and reduction of 2,6-dichloroindophenol (DCIP) on transparent TiO₂ films of various thickness". In: *Catal. today* 240 (2015), S. 132–137.

- [28] M. Boettger. *Dissertation: Qualifizierung photokatalytisch aktiver Oberflächen durch ein Lumineszenzmessverfahren unter Verwendung eines Europium(III)-Komplexes*. 2014.
- [29] L.R. Melby u. a. “Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes”. In: *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964), S. 5117–5125.
- [30] C. R. De Silva u. a. “Synthesis, structural characterization and luminescence studies of a novel europium(III) complex [Eu(DBM)₃(TPTZ)] (DBM: Dibenzoylmethanate; TPTZ: 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine)”. In: *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004), S. 630–634.
- [31] C. R. De Silva u. a. “Adducts of lanthanide β -diketonates with 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine: Synthesis, structural characterization, and photoluminescence studies”. In: *Polyhedron* 26 (2007), S. 1229–1238.
- [32] S. I. Weissmann. “Intramolecular energy transfer: The fluorescence of complexes of europium”. In: *J. Chem. Phys.* 10 (1942), S. 214–217.
- [33] M. H. V. Werts u. a. “Fluorescein and eosin as sensitizing chromophores in near-infrared luminescent Ytterbium(III), Neodymium(III) and Erbium(III) chelates”. In: *Chem. Phys. Lett.* 276 (1997), S. 196–201.
- [34] K. Binnemans. “Lanthanide-based luminescent hybrid materials”. In: *Chem. Rev.* 109 (2009), S. 4283–4374.
- [35] S. V. Eliseeva und J.-C. G. Bünzli. “Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences”. In: *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010), S. 189–227.
- [36] A. Julson und D. F. Ollis. “Kinetics of dye decolorization in an air-solid system”. In: *Appl. Cat. B* 65 (2006), S. 315–325.
- [37] P. Chin und D. F. Ollis. “Decolorization of organic dyes on Pilkington ActivTM photocatalytic glass”. In: *Catal. Today* 123 (2007), S. 177–188.
- [38] D. Ollis. “Kinetics of photocatalyzed film removal on self-cleaning surfaces: Simple configurations and useful models”. In: *Appl. Cat. B* 99 (2010), S. 478–484.
- [39] A. Mills u. a. “Characterisation of the photocatalyst Pilkington ActivTM: a reference film photocatalyst?” In: *J. Photochem. Photobiol. A* 160 (2003), S. 213–224.
- [40] R. E. Whan und G. A. Crosby. “Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and Dibenzoylmethide chelates”. In: *J. Mol. Spectrosc.* 8 (1962), S. 315–327.
- [41] G. A. Crosby, R. E. Whan und J. J. Freeman. “Spectroscopic studies of rare earth chelates”. In: *J. Phys. Chem.* 66 (1962), S. 2493–2499.
- [42] X. Zhao R. T. Golkowski N. S. Settineri und D. R. McMillin. “Turning a Lanthanide Complex To Be Responsive to the Environment in Solution”. In: *J. Phys. Chem. A* 119 (2015), S. 11650–11658.

6 Literatur

- [43] K. Binnemans. “Rare-Earth beta-Diketonates”. In: *Handbook on the Phy. and Chem. of Rare Earth* 35 (2005), S. 107.
- [44] N. Filipescu, W. F. Sager und F. A. Serafin. “Substituent effect on intramolecular energy transfer. II. Fluorescence spectra of Europium and Terbium /beta -Diketonate chelates”. In: *J. Phys. Chem.* 68 (1964), S. 3324–3347.
- [45] G. D. R. Napier, J. D. Neilson und T. M. Shepherd. “Charge-Transfer excited state in tris (acetylacetonato) Europium (III)”. In: *Chem. Phys. Lett.* 31 (1975), S. 328.
- [46] D. G. Karraker. “Hypersensitive Transition of six-, seven-, and eight-coordinate Neodymium, Holmium, and Erbium chelates”. In: *Inorg. Chem.* 6 (10) (1967), S. 1863–1868.
- [47] P. K. Gallagher. “Absorption and Fluorescence of Europium (III) in aqueous Solution”. In: *J. Chem. Phys.* 41 (10) (1964), S. 3061–3069.
- [48] T. Graumann. *Diplomarbeit: Entwicklung eines Online-Fluoreszenzmessverfahrens zur Quantitativen Bestimmung photokatalytischer Oberflächen*. 2008.
- [49] *Bericht zum Auftrag von 18.04.2012 im Rahmen des BMWi-Projektes ”Photolab”*. 2012.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Ana Teresa Blanco De la Cruz

Geburtsdatum 08.01.1984

Geburtsort Lima, Peru

Studium

04.2011 - 01.2017 Promotion am Institut für Technische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover zum Thema „Lumineszenz eines Europium-Komplexes als Sonde zur quantitativen Bestimmung der photokatalytischen Aktivität selbstreinigender Oberflächen“

06.2010 - 01.2011 Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover zum Thema „Elektrochemische Untersuchungen an verschiedenen Morphologien von Hämatit“

10.2004 - 01.2011 Studium im Fach Chemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover (Abschluss: Diplom)

Allgemeine Hochschulreife

03.2003 - 02.2004 Studienkolleg an der Leibniz Universität Hannover (Abschluss: Deutsches Abitur)

Publikationsliste

Vorträge

Ana T. Blanco De la Cruz, „*A Novel Fluorescence Method for the Fast Test of Photocatalytic Activity*“, First Russian-German Conference on Photocatalysis, 28.05.2013, St. Petersburg, Russland.

Posterpräsentationen

Ana T. Blanco De la Cruz, Ralf Dillert, Detlef W. Bahnemann, „*Characterisation of different active photocatalytic materials using a luminescence method*“, Zentrum für Festkörperchemie und Neue Materialien - Sommer School, 22. - 27.07.2012, Celle.

Ana T. Blanco De la Cruz, Ralf Dillert, Detlef W. Bahnemann, „*A Novel Fluorescence Method for a Fast Photocatalytic Activity Test*“, 20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-20), 27.07. - 01.08.2014, Berlin.

Ana T. Blanco De la Cruz, Ralf Dillert, Detlef W. Bahnemann, „*A Novel Fluorescence Method for a Fast Photocatalytic Activity Test*“, Laboratorium für Nano- und Quantenengineering (LNQE) Nanoday, 01.10.2014, Hannover.