

# **Flüssigphasenabscheidung von Titandioxid auf Polymerlatex-Templaten**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von  
Holger Strohm  
aus Würzburg

Würzburg 2005

Eingereicht am: .....

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: .....

2. Gutachter: .....

der Dissertation

1. Prüfer: .....

2. Prüfer: .....

3. Prüfer: .....

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: .....

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>3</b>
2.1	Herstellungsverfahren für anorganische Hohlkapseln . . . . .	3
2.2	Biomimetische Materialsynthese . . . . .	4
2.3	Abscheidung von kristallinem Titandioxid aus wässrigen Lösungen . . . . .	7
2.3.1	Liquid-Phase Deposition (LPD) . . . . .	8
2.3.2	Photokatalytische Aktivität der TiO <sub>2</sub> -Schichten . . . . .	9
2.4	Kolloidale Polymerlatizes . . . . .	11
2.5	Substratfunktionalisierung durch Adsorption von Polyelektrolyten . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>14</b>
<b>4</b>	<b>Experimentalteil</b>	<b>16</b>
4.1	Verwendete Materialien . . . . .	16
4.2	Darstellung von Polystyrol-Latexpartikeln . . . . .	16
4.3	Adsorption von Polyelektrolyten . . . . .	18
4.4	TiO <sub>2</sub> -Beschichtung durch LPD . . . . .	18
4.4.1	Beschichtung von Latexdispersionen . . . . .	18
4.4.2	Beschichtung latexstabilisierter Emulsionen . . . . .	19
4.5	Entfernen der Templatpartikel und Kalzinierung . . . . .	19
4.5.1	Lösen der PS-Partikel in Toluol . . . . .	20
4.5.2	Kalzinierung . . . . .	20
4.6	Charakterisierungsmethoden . . . . .	20
4.6.1	Zetapotentialmessungen . . . . .	20
4.6.2	Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	21
4.6.3	Elektronenmikroskopie . . . . .	21

---

4.6.4	Röntgendiffraktometrie . . . . .	22
4.6.5	Thermoanalyse . . . . .	22
4.6.6	Stickstoffsorption . . . . .	23
4.6.7	Heliumpyknometrie . . . . .	23
4.6.8	Photokatalytische Abbaumessungen . . . . .	23
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>24</b>
5.1	Oberflächenfunktionalisierung von Latexpartikeln durch Polyelektrolyte . . . . .	24
5.1.1	Nachweis der Polyelektrolytadsorption durch Zetapotentialmessungen . . . . .	25
5.1.2	Nachweis der Adsorption von PDADMAC und PAH durch Fluoreszenzmarker . . . . .	28
5.2	TiO <sub>2</sub> -Abscheidung auf polyelektrolytfunktionalisierten Latexpartikeln . . . . .	32
5.2.1	Variation der Polyelektrolytlayer auf unfunktionalisierten Latexpartikeln . . . . .	33
5.2.2	Variation der Polyelektrolytlayer auf carboxylatfunktionalisierten Latexpartikeln . . . . .	36
5.2.3	Vergleich der Substrate . . . . .	38
5.2.4	Schichtwachstum . . . . .	40
5.2.5	Abscheidungsraten . . . . .	44
5.2.6	Schlussfolgerungen . . . . .	50
5.3	Mineralisation selbstorganisierter Latexpartikel . . . . .	52
5.3.1	TiO <sub>2</sub> -Abscheidung auf latexstabilisierten Emulsionen . . . . .	53
5.3.2	Entfernen der Templatpartikel und Kalzinierung . . . . .	56
5.3.3	Charakterisierung der LPD-Schichten . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>65</b>
<b>7</b>	<b>Summary</b>	<b>67</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>69</b>

## Abkürzungen und Symbole

Å	Angström ( $10^{-10}$ m)
AFM	Rasterkraftmikroskopie ( <b>a</b> tomic <b>f</b> orce <b>m</b> icroscopy)
BDĐT	Klassifikation von Adsorptionsisothermen nach <b>B</b> runauer, <b>D</b> eming, <b>D</b> eming und <b>T</b> eller
BET	Oberflächenanalyse durch Gasadsorption nach <b>B</b> runauer, <b>E</b> mmett und <b>T</b> eller
BJH	Analyse der Porenradienverteilung durch Gasadsorption nach <b>B</b> arrett, <b>J</b> oyner und <b>H</b> alenda
DCA	Dichloressigsäure ( <b>D</b> ichloro <b>a</b> cetic <b>a</b> cid)
DLVO	Theorie nach <b>D</b> erjaguin, <b>L</b> andau, <b>V</b> erwey und <b>O</b> verbeek
DTA	<b>D</b> ifferential <b>t</b> hermo <b>a</b> nalyse
h	Stunden
I	Intensität
I <sub>E</sub>	Intensität der Excimerfluoreszenz
I <sub>M</sub>	Intensität der Monomerfluoreszenz
IEP	<b>I</b> soelektrischer <b>P</b> unkt
λ	Wellenlänge
λ <sub>ex</sub> , λ <sub>em</sub>	Anregungswellenlänge, Fluoreszenzwellenlänge
LPD	Flüssigphasenabscheidung ( <b>l</b> iquid <b>p</b> hase <b>d</b> eposition)
M	Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
Mass.-%	Massenprozent
min.	Minuten
PAA	Polyacrylsäure ( <b>p</b> oly <b>a</b> crylic <b>a</b> cid)
PAH	<b>P</b> oly <b>a</b> llyl <b>a</b> min <b>h</b> ydrochlorid
PDADMAC	<b>P</b> oly <b>d</b> iallyl <b>d</b> imethyl <b>a</b> mmoniumchlorid
pK <sub>a</sub>	Dissoziationskoeffizient
PS	<b>P</b> olystyrol, unfunktionalisierte PS-Latexpartikel

---

<b>PSC</b>	carboxylatfunktionalisierte PS-Latexpartikel
<b>4-PSA</b>	Pyren-1,3,6,8-tetrasulfonsäure
<b>PSS</b>	Poly-4-styrolsulfonsäure
<b>PVP</b>	Polyvinylpyrrolidon
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>SAM</b>	selbstorganisierte Monolage (self-assembled monolayer)
<b>SD</b>	Standarddruck
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskopie
<b>TG</b>	Thermogravimetrie
$\theta$	Glanzwinkel, die Hälfte des Beugungswinkels in der Röntgendiffraktometrie
<b>U min.<sup>-1</sup></b>	Umdrehungen pro Minute
<b>UV</b>	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
<b>XRD</b>	Röntgendiffraktometrie ( <b>X-ray diffraction</b> )

# 1 Einleitung

Die Entwicklung neuer Synthesestrategien für Materialien und Beschichtungen wird von wirtschaftlichen und in zunehmendem Maße von ökologischen Aspekten geleitet. Konventionelle Herstellungsverfahren für keramische Schichten umfassen gewöhnlich mehrere Prozeßschritte vom der Herstellung der Vorstufenlösung über den Beschichtungsschritt zur Pyrolyse und Sinterung. Vakuumbasierte Technologien wie CVD (chemical vapor deposition) und MOCVD (metal-organic vapor deposition) erfordern kostenintensive Produktionsanlagen und ebenso wie keramische Hochtemperaturverfahren einen hohen Energieaufwand [1]. Darüber hinaus sind den Vakuumverfahren, bedingt durch die Anlagengröße und die Abscheidungsgeometrie, hinsichtlich Größe und Form der Substrate Grenzen gesetzt [2]. Dem gegenüber steht der Bedarf an keramischen Schichten mit guten mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften auf Kunststoffen, die den Prozesstemperaturen konventioneller Verfahren nicht standhalten [3].

Um den Forderungen nach einem niedrigen Anlagen- und Energieaufwand sowie umweltverträglicher Prozesse Rechnung zu tragen, wurden Abscheidungsverfahren für oxidkeramische Dünnschichten aus wässriger Lösung bei Temperaturen  $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  entwickelt [2]. Neben der Flüssigphasenabscheidung (liquid-phase deposition, LPD) sind hier auch die stromlose Galvanisierung (electroless deposition) und der SILAR-Prozess (successive ion layer adsorption and reaction) zu nennen [2].

Ein erfolgreiches Vorbild für die Synthese anorganischer Materialien stellt die belebte Natur dar, die Strukturkeramiken in Form von Knochen, Zähnen, Muschel- und Eierschalen mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften unter physiologischen Reaktionsbedingungen hervorbringt [4]. Das Verständnis der Funktionsprinzipien biologischer Mineralisationsprozesse bildet die Grundlage für die biomimetische Materialsynthese [5], die eine Übertragung der biologischen Konzepte auf technisch nutzbare Verfahren zum Ziel hat.

Ein entscheidender Faktor bei der biomimetischen Abscheidung keramischer Schichten aus wässriger Lösung ist die Wechselwirkung der Substratoberfläche mit der Abscheidungslösung [3]. Die Flüssigphasenabscheidung von  $\text{TiO}_2$  auf oberflächenfunktionalisierten Polymeren wurde bereits anhand planarer Substrate untersucht [6, 7]. Die Oberflächeneigenschaften

der Substrate wurden dabei durch Randwinkelmessungen, Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die Verwendung disperser Polymerlatexpartikel als Substrat für die Flüssigphasenabscheidung erweitert das anwendbare Spektrum an Untersuchungsmethoden für die Substrateigenschaften. So können beispielsweise durch Zetapotentialmessungen Rückschlüsse auf die Oberflächenladung der Substrats gezogen werden.

Durch die Verwendung der Latexpartikel als Opfertemplat können durch Ausbrennen oder Herauslösen der Polymerpartikel nach der  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung rein anorganische Mikrokapselformen hergestellt werden. In den vergangenen Jahren wurde die Entwicklung und Herstellung keramischer Hohlkapseln im Größenbereich von Mikrometern bis Millimetern aufgrund einer Reihe von potenziellen Anwendungsmöglichkeiten verfolgt. Das breite Spektrum reicht von Materialien wie Kompositen und Schäumen mit niedriger Dichte oder Permittivitätszahl bzw. definierten optischen, mechanischen oder thermischen Eigenschaften über die Anwendung zur Verkapselung und kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen im Pharma-, Kosmetik- und Agrarbereich bis hin zur Verwendung als Katalysatorträger [8–13].



---

## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Herstellungsverfahren für anorganische Hohlkapseln

Die prinzipiellen Verfahren zur Herstellung anorganischer Mikrokapseln lassen sich zunächst nach der Methode einteilen, mit der der Hohlraum der Kapsel gebildet wird. Dabei unterscheidet man zwischen einem gasförmigen, flüssigen oder festen Aggregatzustand der Kapselkerns. Der erzielbare Größenbereich der Mikrokapseln ist dabei weitgehend von dem Herstellungsverfahren abhängig.

Größere anorganische Hohlkugeln mit Durchmessern von mehreren hundert Mikrometern bis einigen Millimetern werden vorwiegend durch Verdüsungstechniken hergestellt [8,9]. Hohlkugeln aus  $\text{SiO}_2$ -Aerogel im Größenbereich von 1–2 mm wurden durch Vertropfung mit einer koaxialen Doppeldüse in einen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Dampf gesättigten Fallturm und anschließende überkritische Trocknung der Alkotelkapseln erhalten [14]. Durch Sprühtrocknung entsprechender wässriger Sole konnten mesoporöse  $\text{SiO}_2$ -Kapseln [15] und Hohlkugeln im Stoffsystem  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [16] mit breiter Größenverteilung im Bereich  $< 100 \mu\text{m}$  dargestellt werden. Die Plasmaoxidation von  $\text{TiC}$ -Pulver in einem  $\text{Ar-O}_2$ -Hochtemperaturplasma lieferte kristalline  $\text{TiO}_2$ -Hohlkugeln (Rutil und Anatas) mit einer Größe von 1–30  $\mu\text{m}$  [17].

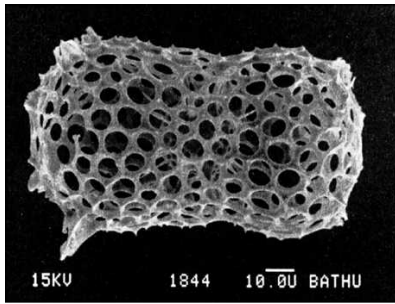
Die Herstellung keramischer Mikrokapseln im Größenbereich von einem bis mehreren hundert Mikrometern aus Sol-Gel-Vorstufen ist durch eine Materialabscheidung an der Phasengrenze von Emulsionen möglich. Tetraethoxysilan (TEOS), das in der organischen Phase einer Öl-in-Wasser-Emulsion gelöst ist, hydrolysiert unter sauren Bedingungen an der Phasengrenze der mit oberflächenaktiven Substanzen stabilisierten Emulsion unter Bildung von mesoporösen Strukturen [18]. Durch die Extraktion von Wasser aus Solen, die in einer geeigneten organischen Phase emulgiert sind, wird eine Gelierung an der Phasengrenze erzielt. Durch anschließendes Sintern der Gelkapseln konnten Hohlkugeln aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Mullit hergestellt werden [19,20]. Durch Hydrothermalsynthese in einem zweiphasigen System wurden mesoporöse silikatische Hohlkugeln mit komplexer Säulenstruktur im Inneren erhalten [21].

Hohlkapseln im Nanometer-Größenbereich oder im Bereich weniger Mikrometer sind durch die Beschichtung monodisperser Polymerlatexpartikel als Opfertemplate und anschließendes Auflösen oder Herausbrennen des Polymerkerns darstellbar. Die Beschichtung von Latexpartikeln mit Sol–Gel-Verfahren lieferte Kapseln aus Bleizirkonattitanat (PZT),  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  [12, 22–26]. Durch Präzipitation aus wässrigen Yttrium- und Zirkoniumsalzlösungen konnten mittels Heterokoagulation anorganische Schichten auf Latexpartikeln abgeschieden werden, die durch Kalzinieren in die entsprechenden Elementoxide überführt wurden [27–29]. Durch die Mineralisation von Calciumcarbonat, das aus einer bikontinuierlichen Mikroemulsion auf der Oberfläche von Latexpartikeln abgeschieden wurde, entstanden hochporöse Kapseln aus einem Aragonitgerüst mit zellulärer Struktur [30].

Eine sehr vielseitige Methode, zunächst für den Aufbau ultradünner organischer Hohlkapseln, stellt die alternierende Adsorption entgegengesetzt geladener Polyelektrolytschichten (Abschnitt 2.5) auf kolloidalen Latexpartikeln dar [31–33]. Durch die Adsorption anorganischer Nanopartikel [34–37] oder Nanofolien [38] im Wechsel mit Polyelektrolytlagen entgegengesetzter Ladung und anschließendem Auflösen des Templatkerns war die Synthese von Hohlkapseln aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und Laponit in Form eines organisch–anorganischen Nanokomposits möglich. Ein entscheidender Nachteil dieses Layer-by-Layer-Verfahrens ist dabei die große Anzahl an Adsorptionszyklen, die für das Erreichen einer ausreichenden Schichtdicke notwendig ist. In einem alternativen Ansatz wurden auf Latexpartikeln adsorbierte Polyelektrolyt-Multilayer mit Sol–Gel-Vorstufen infiltriert, wodurch die Gelbildung auf das Innere der Polyelektrolytschicht begrenzt wurde [39, 40]. Auf diese Weise konnte die bei der Sol–Gel-Beschichtung von Latexpartikeln häufig erfolgende Partikelaggregation verhindert werden.

## 2.2 Biomimetische Materialsynthese

Die Sol–Gel-Synthese ermöglicht die Darstellung einer Vielzahl von Materialien in einem weiten Spektrum an Formen und Strukturen. Durch die Selbstorganisation flüssiger Reaktionsmedien in Anwesenheit oberflächenaktiver Substanzen in Form von Mizellen, Vesikeln, Schäumen oder Mikroemulsionen können Grenzflächen mit komplexer Struktur und hohem Ordnungsgrad als Template für die Materialabscheidung erzeugt werden [41]. Bekannte Beispiele hierfür sind etwa die mesoporösen Silicate des Typs MCM-41 [42]. Als Vorbild für die Abscheidung anorganischer Materialien dient hierbei die Natur, deren Organismen mineralisierte Strukturen in einer Vielfalt faszinierender Formen mit einem hohen Grad an Ordnung und präziser Kontrolle der Morphologie hervorbringen (Abbildung 2.1) [43].



**Abbildung 2.1:** Mikroskelett einer Radiolarie (Strahlentierchen) aus amorphem  $\text{SiO}_2$  (aus [43], Maßstabsbalken =  $10 \mu\text{m}$ ).

Über eine komplexe Formenvielfalt hinaus üben biogene Mineralisationsprodukte wie Muschel- und Eierschalen aus Calciumcarbonat oder Knochen und Zähne von Wirbeltieren aus Apatit eine für den jeweiligen Organismus essenzielle Funktion aus. Hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften überragen diese Materialien dabei deutlich die entsprechenden anorganischen Phasen nicht biogenen Ursprungs. So übertrifft die Biegebruchfestigkeit der Perlmuschel einer Muschel die von reinem  $\text{CaCO}_3$  um ein Vielfaches und erreicht die Größenordnung von technischen Keramiken [4]. Bei all diesen Anforderungen sind die Randbedingungen für die Bildung von Biomineralien durch die physiologischen Eigenschaften und Bedürfnisse der Lebewesen hinsichtlich pH-Wert, Druck und Temperatur vorgegeben.

Es hat sich gezeigt, dass die bemerkenswerten Eigenschaften biologischer Materialien auf einer engen Verflechtung der anorganischen Mineralisationsprozesse mit organischen Makromolekülen beruht. Auf diese Weise entstehen anorganisch-organische Komposite mit einem hierarchischen Aufbau über alle Größenordnungen vom Nanometer- bis in den Millimeterbereich [44]. In einem verallgemeinerten Schema lassen sich Biomineralisationsprozesse in vier aufeinander aufbauende Stufen gliedern [5]:

- (i) *Supramolekulare Vororganisation.* Zunächst wird, etwa durch Selbstorganisation von Makromolekülen, ein Reaktionsmedium geschaffen, in dem die Mineralisation stattfinden kann. Dies kann ein gelartiges makromolekulares Netzwerk oder ein abgeschlossenes Reaktionsvolumen, z. B. ein Vesikel oder wie im Falle des Ferritins eine Proteinstruktur sein.
- (ii) *Molekulare Oberflächenerkennung.* Die anorganische Materialabscheidung erfolgt in designierten Bereichen des Reaktionsvolumens. Durch spezifische Oberflächenfunktionalisierung wird die Nukleation aus einer übersättigten Lösung an einer Grenzfläche erleichtert. Auf diese Weise kann eine Abformung durch molekulare Selbstorganisation entstandener Templatstrukturen erfolgen (Blueprinting). Durch selektive Wechselwirkungen der organischen Matrix mit unterschiedlichen Kristallflächen können Kristallwachstum und kristallographische Orientierung der anorganischen Phase gesteuert werden.

- (iii) *Vektorielle Regulierung.* Durch die Gestalt der organischen Matrix und die präzise Kontrolle der anorganischen Materialabscheidung können Größe und Morphologie der Mineralisationsprodukte gesteuert werden. Dies kann beispielsweise durch Mineralisation in einem abgegrenzten Reaktionsvolumen geschehen. Eine Steuerung der Mineralisation kann weiterhin durch die selektive Adsorption von Makromolekülen auf definierten Kristallflächen der anorganischen Phase oder die Kontrolle der lokalen Übersättigung durch selektiven Ionentransport erfolgen [43]. Auf diese Weise entstehen durch genetische Kontrolle komplexe Morphologien, die das Kristallwachstum in der unbelebten Natur nicht hervorbringt.
- (iv) *Zellulare Konstruktion.* Die herausragenden mechanischen Eigenschaften makroskopischer Biomineralien wie Schalen, Knochen und Zähne beruhen auf einer geordneten anorganisch-organischen Kompositstruktur des Materials [44]. Durch die anorganische Materialabscheidung in organisierten zellularen Kompartimenten entsteht eine über mehrere Größenordnungen hierarchisch organisierte Überstruktur aus mineralisierten Segmenten in einer organischen Matrix. Sowohl die Regeneration als auch das Wachstum des Biomaterials beruhen auf der zellularen Prozessführung des Mineralisationsvorgangs.

Das durch die intensive Erforschung der Struktur- und Bildungsprinzipien gewonnene Verständnis von biologischen Mineralisationsprozessen hat in den vergangenen Jahren zu verstärkten Anstrengungen geführt, die grundlegenden Mechanismen der biologischen Materialabscheidung in Synthesestrategien für technisch relevante Materialien umzusetzen. Die Abscheidung anorganischer Materialien aus übersättigten Lösungen in organischen Hydrogelmatrices wurde dabei sowohl als Modellsystem für die Biomaterialisation [45, 46] als auch als Versuchsansatz für die biomimetische Steuerung des Kristallwachstums durch eine organische Matrix [47] etabliert.

Der Wechselwirkung funktionalisierter Grenzflächen mit übersättigten Lösungen kommt eine zentrale Bedeutung bei der biomimetischen Abscheidung keramischer Schichten zu [3]. Ziel der Oberflächenfunktionalisierung ist es dabei, durch Physisorption von Ionen oder kolloidalen Spezies die heterogene Nukleation oder Präzipitation auf der Substratoberfläche zu begünstigen und so durch Materialabscheidung bei moderater Übersättigung eine homogene Präzipitation in der Lösung zu vermeiden. Als Substrate für die biomimetische Materialabscheidung dienen neben Langmuir-Blodgett-Filmen bzw. Langmuir-Monolagen auch selbstorganisierte Monolagen (SAM) auf Wafersubstraten und chemisch funktionalisierte Kunststoffoberflächen wie beispielsweise sulfoniertes Polystyrol [3, 48]. Aufgrund des hohen Ordnungsgrades der funktionellen Gruppen durch Selbstorganisation ist bei Langmuir-Filmen [49] und SAM-Substraten [50]

orientierte Nukleation und eine Kontrolle der kristallinen Modifikation durch ein epitaktisches Aufwachsen der anorganischen Phase bei Übereinstimmung der Periodizität ionischer Gruppen mit den Netzebenenabständen des Kristalls möglich. Allerdings wird orientiertes Aufwachsen auch bei Abweichungen von bis zu 30 % der Gitterkonstante beobachtet, so dass eine Reihe weiterer Grenzflächeneffekte zu berücksichtigen sind und eine auf der Übereinstimmung der Gitterkonstante beruhende vereinfachte Betrachtung nicht ausreicht [49].

Selbstorganisierte Monolagen vorwiegend Sulfonat-terminierter Alkylsilane auf Si- oder SiO<sub>2</sub>-Wafeln wurden als Substrat für die Abscheidung einer Vielzahl (teil)kristalliner anorganischer Schichten aus wässriger Lösung verwendet. Beispiele hierfür sind AlOOH, FeOOH, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> [2]. Da Sulfonatgruppen auch in stark saurer Umgebung deprotoniert vorliegen, eignen sie sich insbesondere auch für eine Materialabscheidung im niedrigen pH-Bereich, in dem kolloidale Oxidpartikel überwiegend positiv geladen sind, so dass eine attraktive elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem abgeschiedenen Material möglich ist. Mikrostrukturierte TiO<sub>2</sub>-Schichten wurden durch UV-Photooxidation Thioacetat-terminierter SAM mittels Belichten durch eine Maske erzeugt. Die anschließende TiO<sub>2</sub>-Abscheidung erfolgt selektiv auf den durch Belichtung entstandenen Sulfonat-terminierten Regionen des Substrats [51].

## 2.3 Abscheidung von kristallinem Titandioxid aus wässrigen Lösungen

Kristallines Titandioxid existiert in den drei natürlichen Kristallmodifikationen *Rutil*, *Anatas* und *Brookit*, von denen die beiden ersteren aufgrund ihrer hohen Brechungsindizes, Ungiftigkeit und chemischen Beständigkeit als die verbreitetsten Weißpigmente eine große technische und wirtschaftliche Bedeutung haben [52].

Aus stark sauren wässrigen Ti(IV)-Lösungen lässt sich TiO<sub>2</sub> kontrolliert präzipitieren. Nanokristalline Anatasschichten (2–4 nm Kristallitgröße) wurden bei 80 °C aus einer Lösung von 0,5 mol L<sup>-1</sup> TiCl<sub>4</sub> in 6 mol L<sup>-1</sup> HCl auf SAM-Substraten abgeschieden [53]. Die Untersuchung der Topographie der TiO<sub>2</sub>-Schichten mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) [54] ergab bei glatten Schichten eine Rauigkeit im Bereich von 1–4 nm. Zusätzlich findet man Stellen mit Hervortretungen und Vertiefungen im Mikrometerbereich. Während die nanoskalige Rauigkeit einen Aufbau der Schicht aus dichtgepackten Nanopartikeln plausibel erscheinen lässt, weisen die Unebenheiten auf der µm-Skala auf den Einbau bzw. das Ausbrechen größerer Partikelaggregate hin, die durch Agglomeration der Nanokristallite in der Lösung entstanden sind. Dies

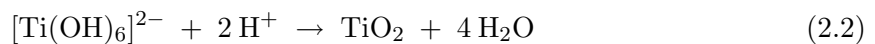
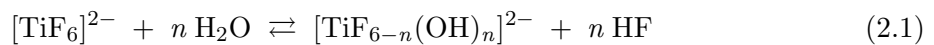
stützt einen Abscheidungsmechanismus, der auf einer Bildung kolloidaler Nanopartikel in der Beschichtungslösung und einem Schichtwachstum durch Ablagerung dieser Primärpartikel auf der Substratoberfläche beruht. Ein solcher Agglomerationsmechanismus wurde von Shin *et al.* auf der Basis von Berechnungen mit Hilfe der Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO-Theorie) postuliert [55]. Heterogene Nukleation und das Wachstum deutlich größerer Kristalle von 30–200  $\mu\text{m}$  auf Sulfonat-SAM-Substraten wurde bei sehr verdünnten  $\text{TiCl}_4/\text{HCl}$ -Lösungen beobachtet [56]. Durch Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  (0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ ) in 2 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  bei 60 °C wurden Rutilschichten auf Kieselglassubstraten erhalten [57].

$\text{TiO}_2$ -Schichten in Rutil- oder Anatas-Modifikation in Abhängigkeit von pH-Wert und Zusammensetzung der Vorstufenlösung wurden aus Titanylsulfat-Lösungen ( $\text{TiOSO}_4$ ) bei 60 °C und pH-Werten  $< 2$  sowohl auf hydrophilen als auch auf hydrophoben Substraten erhalten [58]. Weitere Routen zur  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung wurden durch Hydrolyse eines Ti-Lactat-Komplexes [59] oder über eine Peroxid-Zwischenstufe ( $[\text{Ti}(\text{O}_2)^{2+}]$ ) [60] beschrritten.

### 2.3.1 Liquid-Phase Deposition (LPD)

Die Methode der Flüssigphasenabscheidung (Liquid-Phase Deposition, LPD) von Oxidschichten beruht auf der Hydrolyse von Fluorokomplexen in wässriger Lösung und wurde erstmals für die Darstellung von  $\text{SiO}_2$ -Schichten aus  $\text{SiO}_2$ -übersättigter  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ -Lösung bei Raumtemperatur beschrieben [61]. Während neben der Synthese von  $\text{SiO}_2$  insbesondere die Abscheidung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten Gegenstand intensiver Forschungsarbeit war [6, 7, 62–65], blieb eine technisch relevante Anwendung der LPD-Methode bisher auf  $\text{SiO}_2$ -Schichten für die MOS-Halbleitertechnologie beschränkt [2].

Die Abscheidung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten wird durch die Hydrolyse des wasserlöslichen Komplexes  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$  in Anwesenheit von Borsäure erreicht [62]:



Da das Gleichgewicht der Reaktion (2.1) in wässriger Lösung nahezu vollständig auf der Seite des Hexafluorotitanats liegt [66], wird Borsäure zum Entfernen der Fluoridionen aus dem Komplexgleichgewicht zugesetzt:



Durch die hohe Stabilität des Tetrafluoroborats [67] wird das Gleichgewicht (2.1) in Richtung Produktseite verschoben und die LPD-Lösung mit  $\text{TiO}_2$  übersättigt (2.2).

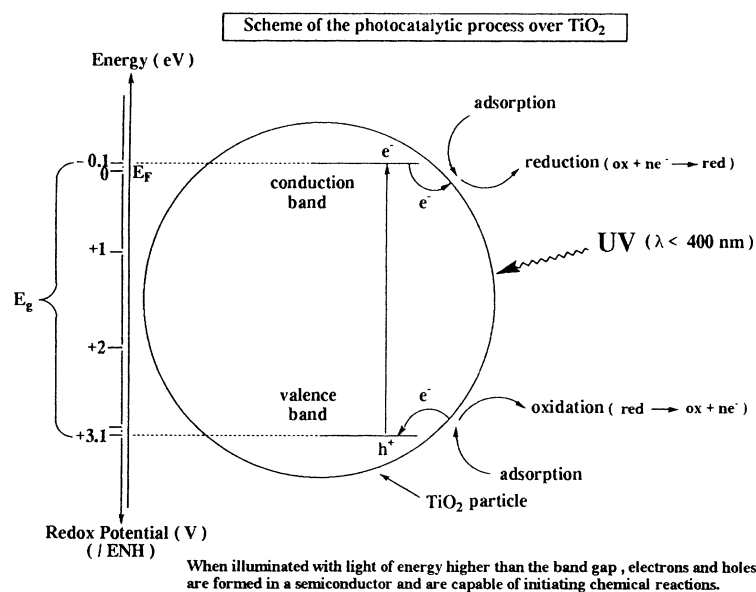
Transparente  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf Glassubstraten wurden bei Raumtemperatur (25–30 °C) mit einer  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ -Konzentration von 0,05–0,15 mol L<sup>-1</sup> und einer  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -Konzentration von 0,1–0,3 mol L<sup>-1</sup> erhalten [62]. Bei einer geringeren  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ -Konzentration erhält man trübe Schichten und oberhalb dieses Konzentrationsbereichs kommt es zur Abscheidung von  $(\text{NH}_4)[\text{TiOF}_3]$ . Anhand von homogenen Präzipitaten, die unter vergleichbaren Bedingungen erhalten wurden, wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) ein Anatasanteil von 37 % bei einer Kristallitgröße von ca. 3 nm abgeschätzt sowie ein Massenanteil von 7,2 % F in dem abgeschiedenen Material gefunden [68]. In einer von Koumoto *et al.* [64] modifizierten Variante wird der pH-Wert der LPD-Lösung auf 2,9 abgesenkt und die Beschichtung bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. Nach dieser Methode hergestellte Schichten weisen bei einer deutlich höheren Abscheidungsrate einen höheren kristallinen Anteil und eine kristallographische Orientierung der Schicht auf [7, 64, 65]. Anhand von homogenen Präzipitaten wurde ein kristalliner Anteil von 58 % bei einer Kristallitgröße von ca. 9 nm ermittelt [6].

Neben Temperatur, pH-Wert und Zusammensetzung der LPD-Lösung sind die Oberflächencharakteristika des Substrats entscheidend für die Qualität und Morphologie der Schicht. Es wurden LPD-Schichten auf Si-Wafern sowohl ohne als auch mit einer SAM-Funktionalisierung abgeschieden. Die Abhängigkeit der Uniformität und Haftung der erzeugten Schichten von den Parametern der Beschichtungslösung war dabei für die jeweilige Substratfunktionalisierung spezifisch [65]. Auch auf hydrophoben Substraten wie Polystyrol erfolgt eine Schichtabscheidung, jedoch konnte mit einer hydrophilen Oberflächenfunktionalisierung des Polymers durch Plasmabehandlung und Graften mit Acrylamidopropansulfonsäure [6] sowie Hydroxylierung [7] eine deutlich verbesserte Schichthaftung erzielt werden. Die deutlich stärkere Schichthaftung der LPD-Schicht auf hydrophilen Substraten ermöglichte die Herstellung mikrostrukturierter  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf hydrophoben Phenylsiloxan-SAM-Substraten, auf denen durch UV-Belichtung mittels einer Maske hydrophile Bereiche durch Spaltung der Si-Phenylbindung erzeugt wurden [64].

### 2.3.2 Photokatalytische Aktivität der $\text{TiO}_2$ -Schichten

Eine Anwendung kristalliner  $\text{TiO}_2$ -Schichten und -Partikel mit wachsender technischer Bedeutung stellt der photokatalytische Abbau organischer Schadstoffe bei der Abwasserreinigung dar [69]. Neben verschiedenen anderen Halbleiter-Chalcogeniden wie  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdS}$  und  $\text{ZnS}$  ist  $\text{TiO}_2$  in der Anatas-Modifikation aufgrund der hohen Quantenausbeute bei hoher chemischer Beständigkeit, guter Umweltverträglichkeit und niedrigem Preis das am häufigsten verwendete Katalysatormaterial [70].

In Abbildung 2.2 ist die Wirkungsweise von  $\text{TiO}_2$  als Photokatalysator skizziert. Die große Bandlücke des Anatas von 3,15 eV (im meso- bzw. makroskopischen Kristall) ermöglicht dabei nach Anregung des Halbleiters mit UV-Licht ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) die Oxidation organischer Moleküle durch deren Abgabe eines Elektrons in das positive Defektzentrum im Valenzband, während eine Reduktion von molekularem Sauerstoff durch die Übertragung des Elektrons aus dem Leitungsband erfolgt [71]. Diese Teilreaktionen erfordern bei der heterogenen Katalyse die Adsorption der Reaktanden auf dem Katalysator, so dass neben der Kristallinität die spezifische Oberfläche und Porenstruktur des Katalysators eine entscheidende Rolle spielt [72].



**Abbildung 2.2:** Energieniveauschema zur photokatalytischen Wirkungsweise eines  $\text{TiO}_2$ -Partikels (aus [70]). Durch Anregung mit UV-Licht wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben. Durch Ladungstransfer auf die an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche adsorbierten Donor bzw. Akzeptormoleküle wird eine Redoxreaktion katalysiert. Als Oxidationsmittel für den Schadstoffabbau dient dabei im Allgemeinen molekularer Sauerstoff.

Die photokatalytische Aktivität von  $\text{TiO}_2$  aus der Flüssigphasenabscheidung wurde sowohl anhand von Schichten auf planaren Substraten und Fasern als auch an Pulverpräzipitaten untersucht. Während ungetemperte Präzipitate keine [73] oder nur mäßige photokatalytische Aktivität [68, 74] zeigten, konnte durch Tempern des  $\text{TiO}_2$  jeweils eine deutliche Steigerung der Abbauraten erreicht werden. Die höchsten photokatalytischen Aktivitäten beim UV-Abbau von Acetaldehyd in der Gasphase [68] und von Dichloressigsäure in Lösung [74] wurden jeweils nach Tempern des Katalysators bei  $300^\circ\text{C}$  erzielt. Die Ursache hierfür liegt in einem deutlichen Anstieg des Anatasanteils und der spezifischen Oberfläche in diesem Temperaturbereich. Eine weitere Steigerung der Aktivität gegenüber dem Pulverpräzipitat wurde durch Abscheidung des  $\text{TiO}_2$  auf Kohlefasern erzielt [74].



## 2.4 Kolloidale Polymerlatizes

Als disperses Substrat für die Flüssigphasenabscheidung und Opfertemplat für die Herstellung von anorganischen Hohlkapseln nach der  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung eignen sich kolloidale Polymerpartikeldispersionen (Latizes).

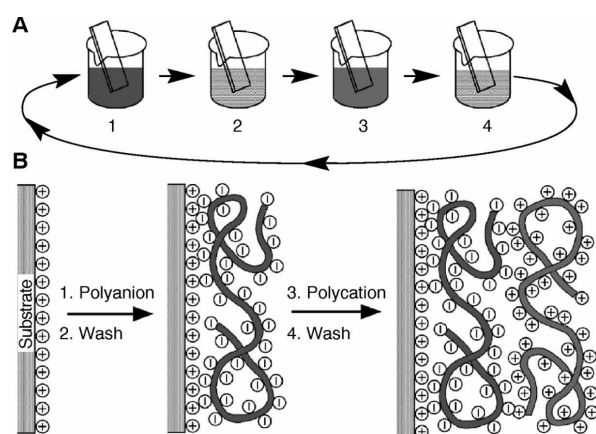
Polymerlatizes werden als Bestandteil von Dispersionsfarben, Lacken, Beschichtungen, Klebstoffen und Folien sowie als Zusätze zur Papier-, Textil- und Betonherstellung in großem Maßstab hergestellt [75]. Monodisperse Latizes in einem Größenbereich von 100 nm – 2  $\mu\text{m}$  können durch Emulsionspolymerisation synthetisiert werden. Die Bildung der Polymerpartikel erfolgt dabei nach einem komplexen Mechanismus, so dass für eine monomodale Partikelgrößenverteilung eine exakte Kontrolle der Reaktionsbedingungen erforderlich ist [75]. Monodisperse Latexpartikel bis zu einer Partikelgröße von ca. 15  $\mu\text{m}$  sind durch Dispersionspolymerisation darstellbar [76]. Die Polymerisation erfolgt hier in der kontinuierlichen Phase, aus der sich das darin unlösliche Polymer abscheidet.

Ein großes materialwissenschaftliches Interesse an kolloidalen Latexpartikeln ist auf die enge Partikelgrößenverteilung von 1–2% bei der Herstellung der Partikel zurückzuführen. Durch Selbstorganisation der Latexpartikel in zweidimensionalen Monolagen auf planaren Substraten und in dreidimensionaler Kugelpackung ist die Herstellung von Kolloidkristallen möglich [77]. Diese synthetischen Opale haben aufgrund ihrer Periodizität im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts von 400–800 nm ein hohes Anwendungspotential im Bereich der Optoelektronik [78]. Photonische Kristalle in Form von inversen Opalen können durch Mineralisation von Materialien mit hoher Brechzahl in den Zwickeln und anschließenden Ausbrand des Polymerlatex hergestellt werden [79]. Die Oberflächenstruktur einer geordneten Monolage von Latexpartikeln hat aufgrund des „Lotus-Effekts“ außerdem ein Anwendungspotential als superhydrophobe Beschichtung [80].

Eine zweidimensionale Selbstorganisation von Latexpartikeln ist häufig an Grenzflächen von Flüssigkeitsfilmen [81] und Emulsionen [82] zu beobachten. Durch die Stabilisierung von Emulsionen mit Latexpartikeln konnten auf diese Weise mikrostrukturierte Hohlkapseln [83] erzeugt werden. Durch die Fixierung der Hülle aus selbstorganisierten Latexpartikeln mittels Adsorption von Polyelektrolyten oder kurzem Erhitzen über die Glasstemperatur des Polymers wurden sogenannte „Colloidosome“ mit einer durch die strukturierte Oberfläche definierten Porenstruktur erhalten [84].

## 2.5 Substratfunktionalisierung durch Adsorption von Polyelektrolyten

Ein universell einsetzbares Verfahren zur chemischen Modifizierung von Substraten stellt die Adsorption von Polyelektrolyten auf geladenen Oberflächen dar [85]. Durch die abwechselnde Adsorption von Polykationen und Polyanionen mit dem Layer-by-Layer-Verfahren [86] können dabei mit einem geringen experimentellen Aufwand Multischichten und Komposite auf einer molekularen Größenskala hergestellt werden (Abbildung 2.3). Der Aufbau der Multischichten erfolgt durch alternierendes Eintauchen des Substrats in die jeweilige Polyelektrolytlösung, gefolgt von einem Waschschrift.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung des Layer-by-Layer-Adsorptionsverfahrens auf planaren Substraten (**A**) und der Adsorption entgegengesetzt geladener Polymerstränge auf einer positiv geladenen Oberfläche (**B**) (aus [86]).

Die Dicke der Schichten und die Konformation der adsorbierten Polymerstränge ist maßgeblich von den Bedingungen bei der Adsorption wie pH-Wert und Ionenstärke der Adsorbatlösung abhängig [87]. Durch eine geeignete Wahl der Polyelektrolyte und Adsorptionsbedingungen können Oberflächencharakteristika wie die Benetzbarkeit unabhängig von der Substratoberfläche in einem weiten Bereich eingestellt werden [88].

Die Adsorption von Polyelektrolyten auf Latexpartikeln durch das Layer-by-Layer-Verfahren als eine Methode zur Oberflächenmodifikation von Kolloiden wurde von Möhwald *et al.* erschlossen [31, 32]. Die auf der Latexoberfläche adsorbierten Polyelektrolyte lassen sich dabei mittels Zetapotentialmessungen [32] und Fluoreszenzmarkern [89] nachweisen. Die abwechselnde Adsorption von kationischen und anionischen Polymeren auf hoch geladenen Latexpartikeln konnte durch ein alternierendes Vorzeichen des Zetapotentials der Partikel qualitativ verfolgt werden. Der gemessene Betrag des Zetapotentials polyelektrolytmodifizierter Latexpartikel ist stark abhängig vom pH-Wert der Dispersion. Neben den Protonierungsgleichgewichten der Polyelektrolyte und dem Einfluss der Substratoberfläche auf das Zetapotential [90] hat auch

---

die Dicke und Konformation der Polyelektrolytschicht einen Einfluss auf die elektrophoretische Mobilität [91]. Da aufgrund der sogenannten „haarigen“ Struktur der Polyelektrolytschicht keine definierte Scherebene vorhanden ist, deren Potential gemäß der Smoluchowski-Gleichung [75] als Zetapotential definiert ist und die Oberflächenladungen zudem in einer Schicht endlicher Dicke verteilt sind, stellen die Zetapotentiale, die mit Hilfe der Smoluchowski-Gleichung aus der elektrophoretischen Mobilität ermittelt wurden, nur ein qualitatives Maß für die Oberflächenladung dar.

### 3 Zielsetzung

Die Flüssigphasenabscheidung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten aus wässriger Lösung beruht auf der kontrollierten Übersättigung der Beschichtungslösung. Die Abscheidung von  $\text{TiO}_2$  auf einem Substrat ist dabei entscheidend von dessen Oberflächeneigenschaften abhängig. Als Substrat für das Aufwachsen der anorganischen Schicht dienen monodisperse Polymerlatexpartikel, die in der Beschichtungslösung dispergiert werden. In Ergänzung zu den bekannten Arbeiten über die Flüssigphasenabscheidung auf makroskopisch planaren Substraten soll bei den kolloidalen Partikeln insbesondere eine Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften durch eine Messung des Zetapotentials erfolgen, die Rückschlüsse auf Ladungen und funktionelle Gruppen auf der Substratoberfläche zulässt.

Eine effiziente und systematische Variation der Oberflächeneigenschaften und -funktionalisierung der Latexpartikel soll durch die Adsorption von Polyelektrolyten auf der Substratoberfläche erreicht werden. Es erfolgt dabei keine chemische Reaktion mit dem Substrat, die die Oberflächentopografie der Partikel beeinflussen kann. Auf diese Weise kann der Einfluss verschiedener Oberflächenfunktionalitäten auf die  $\text{TiO}_2$ -Mineralisation bei identischer Substratstruktur verglichen werden. Durch die geringe Dicke der adsorbierten Polyelektrolytschicht von wenigen Nanometern beschränkt sich die Veränderung der Oberflächeneigenschaften des Substrats auf eine molekulare Größenordnung.

Ein Ziel der Arbeit ist es, Zusammenhänge zwischen Ladungen sowie funktionellen Gruppen auf der Substratoberfläche und der Keimbildung und Materialabscheidung in der übersättigten Beschichtungslösung aus dem Einfluss der Polyelektrolytmodifikation auf die Morphologie und das Wachstum der abgeschiedenen Schicht herauszuarbeiten. Voraussetzung für die Herstellung eines Zusammenhangs zwischen der Polyelektrolytmodifikation des Substrats und der Schichtabscheidung ist die erfolgreiche Adsorption der Polyelektrolyte auf der Latexpartikeloberfläche. Durch geeignete Nachweisverfahren ist die Adsorption der Polyelektrolyte zu belegen und eine mögliche Verschleppung in der dispersen Phase gelöster Polyelektrolyte in die Beschichtungsexperimente auszuschließen.

Die Abscheidung einer geschlossenen  $\text{TiO}_2$ -Schicht auf monodispersen Latexpartikeln und die anschließende Thermolyse des Substrats ermöglichen die Herstellung von anorganischen

Mikrokapseln definierter Größe. Darüber hinaus zeigen monodisperse Latexpartikel eine ausgeprägte Tendenz zur Selbstorganisation in Form geordneter Monolagen oder dreidimensionalen Kolloidkristallen. Die Selbstorganisation von Latexpartikeln soll zur Erzeugung strukturierter Oberflächen genutzt werden, die als Templat für die  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung dienen.

Die durch Mineralisation auf den Latextemplaten erzeugten anorganischen Mikrokapseln sollen hinsichtlich Kristallinität und Mikrostruktur des abgeschiedenen Materials charakterisiert werden. Bereits bei der Abscheidung aus wässriger Lösung ist ein hoher Anatasanteil in der anorganischen Schicht zu erwarten. Durch Tempern bei verschiedenen Temperaturen soll die Entwicklung der Materialeigenschaften bis zur vollständigen Kristallinität der Schicht verfolgt und den bereits bei der Niedrigtemperatursynthese erzielten Eigenschaften gegenübergestellt werden. Aufgrund ihres Anatasgehaltes werden die  $\text{TiO}_2$ -Kapseln auf ihre Eignung als suspendierbarer Katalysator für den photoinduzierten Abbau halogenorganischer Verbindungen untersucht. Ziel ist es dabei vor allem, die photokatalytische Aktivität der Schichten zum Anatasgehalt und den mikrostrukturellen Eigenschaften der Kapseln bei unterschiedlicher Kalzinierungstemperatur in Beziehung zu setzen.

## 4 Experimentaltteil

### 4.1 Verwendete Materialien

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden ohne weitere Reinigung und Trocknung eingesetzt und sind mit Herstellerangabe sowie Reinheitsgrad in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Alle wässrigen Lösungen wurden mit Reinstwasser (Leitfähigkeit  $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) angesetzt. Carboxylatfunktionalisierte Latexpartikel mit einer Partikelgröße von  $0,96 \mu\text{m}$  wurden von Duke Scientific bezogen.

### 4.2 Darstellung von Polystyrol-Latexpartikeln

Die Darstellung monodisperser PS-Latexpartikel erfolgt durch radikalische Dispersionspolymerisation von Styrol mit Dibenzoylperoxid als Radikalstarter [76] und wird unter Argonatmosphäre durchgeführt. In einen Dreihalskolben (500 mL) mit Stickstoffaufsatz, Thermometer und Rückflusskühler werden 3,75 g PVP eingewogen und in einem Gemisch aus 150 mL Ethanol und 62,5 mL 2-Methoxyethanol gelöst. Die Lösung wird unter Rühren im Vakuum entgast und unter Argonatmosphäre im thermostatisierten Ölbad auf  $73^\circ\text{C}$  erhitzt. In einem Schlenkrohr werden 1,5 g (ca. 5 mmol) Dibenzoylperoxid in 37,5 mL (34,1 g, 327 mmol) Styrol gelöst und die Lösung unter Rühren im Vakuum entgast. Die entgaste Monomerlösung wird über ein Septum zügig in das Reaktionsgefäß überführt und unter einem schwachen Argonstrom 8 h bei  $73^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Abkühlen im Eisbad abgebrochen und die Latexpartikel werden aus dem Reaktionsgemisch abzentrifugiert. Die Reinigung der PS-Partikel erfolgt durch dreimaliges Waschen in Ethanol und Abzentrifugieren, anschließend folgen drei Waschzyklen mit Reinstwasser. Die Lagerung der Latexpartikel erfolgt in wässriger Dispersion.

**Tabelle 4.1:** Übersicht der verwendeten Stoffe mit Abkürzungen und Hersteller.

Hersteller	Stoff
Aldrich	Ammoniumhexafluorotitanat(IV), $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ , 99,99 % Anatas ( $\text{TiO}_2$ ), > 99,9 % 2-Methoxyethanol, wasserfrei, 99,8 % Polyacrylsäure (PAA), $M = \text{ca. } 2\,000 \text{ g mol}^{-1}$ Polyallylaminhydrochlorid (PAH), $M = \text{ca. } 70\,000 \text{ g mol}^{-1}$ Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC), 20 % in $\text{H}_2\text{O}$ , $M = \text{ca. } 100\,000\text{--}200\,000 \text{ g mol}^{-1}$ Poly-4-styrolsulfonat Natriumsalz (PSS), $M = \text{ca. } 70\,000 \text{ g mol}^{-1}$ Styrol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ ), > 99 %, stabilisiert mit 10–15 ppm 4- <i>tert</i> -Butylcatechol Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ), 99,99 %
Fluka	Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), $\geq 99,0 \%$ Dibenzoylperoxid ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ), 97 %, phlegmatisiert mit 25 % $\text{H}_2\text{O}$ Dichloressigsäure (DCA), > 98,5 % Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ), $\geq 99,5 \%$ 1-Octanol, $\geq 99,5 \%$ Pyren-1,3,6,8-tetrasulfonsäure Tetranatriumsalz Hydrat (4-PSA), 15 % $\text{H}_2\text{O}$
Merck	Salzsäure ( $\text{HCl}$ ), $2 \text{ mol L}^{-1}$
Riedel-de Haën	Ethanol, absolut Natronlauge ( $\text{NaOH}$ ), $1 \text{ mol L}^{-1}$ Toluol, > 99 %
Sigma	Polyvinylpyrrolidon (PVP), $M = 360\,000 \text{ g mol}^{-1}$

### 4.3 Adsorption von Polyelektrolyten

Die Funktionalisierung der PS-Latexpartikeloberflächen erfolgt durch die Adsorption von Polyelektrolyten aus wässriger Lösung nach dem Layer-by-Layer-Verfahren [31,32,89]. In Abhängigkeit von der Größe der Latexpartikel wird ein PS-Massengehalt in der Dispersion eingestellt, der einer Substratoberfläche von ca.  $0,45 \text{ m}^2$  in der Adsorbatlösung entspricht. Zur Einstellung einer Adsorbatkonzentration von  $300 \text{ mg L}^{-1}$  werden  $7,5 \text{ mL}$  einer Stammlösung mit einer Polyelektrolytkonzentration von  $1 \text{ g L}^{-1}$  zugegeben und die Dispersion mit Reinstwasser auf ein Gesamtvolumen von  $25 \text{ mL}$  aufgefüllt.

In einer typischen Versuchsdurchführung zur Adsorption eines Doppellayer aus einem kationischen (PDADMAC) und einem anionischen Polyelektrolyten (PAA) werden  $4,0 \text{ mL}$  einer  $3,8 \text{ Mass.-%}$  PS-Latexdispersion ( $2 \mu\text{m}$  Partikeldurchmesser) in einem  $50\text{-mL}$ -Zentrifugenrohr vorgelegt,  $7,5 \text{ mL}$  der PDADMAC-Stammlösung zugegeben und mit Reinstwasser auf  $25 \text{ mL}$  Gesamtvolumen aufgefüllt. Zur Adsorption des Polyelektrolyten lässt man die Dispersion  $20 \text{ min.}$  bei gelegentlichem Umschütteln stehen. Anschließend werden die Latexpartikel aus der Adsorbatlösung abzentrifugiert ( $30 \text{ min.}$  bei  $4000 \text{ U min.}^{-1}$ ). Die Abtrennung nicht adsorbierter Polyelektrolyte erfolgt durch viermaliges Redispergieren und Abzentrifugieren in je  $25 \text{ mL}$  Reinstwasser. Zur Adsorption von PAA werden die Partikel in  $7,5 \text{ mL}$  PAA-Stammlösung redispergiert und die Dispersion mit Reinstwasser auf  $25 \text{ mL}$  Gesamtvolumen verdünnt. Nach weiteren  $20 \text{ min.}$  stehen lassen bei gelegentlichem Umschütteln wird die oben beschriebene Reinigungsprozedur wiederholt. Anschließend werden die Latexpartikel zur weiteren Verwendung in  $7,5 \text{ mL}$  oder  $25 \text{ mL}$  Reinstwasser redispergiert (ca.  $2,0 \text{ Mass.-%}$  bzw.  $0,6 \text{ Mass.-%}$  PS-Gehalt).

## 4.4 TiO<sub>2</sub>-Beschichtung durch LPD

### 4.4.1 Beschichtung von Latexdispersionen

Die TiO<sub>2</sub>-Abscheidung wird bei  $50^\circ\text{C}$  aus  $100 \text{ mL}$  einer LPD-Lösung durchgeführt, die eine Anfangskonzentration von  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$   $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$  und  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$  bei einem pH-Wert von  $2,9$  aufweist [64]. Als Substrat werden PS-Latexpartikel mit einer Gesamtoberfläche von  $0,3 \text{ m}^2$  zugesetzt. Von den LPD-Ausgangsstoffen  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$  und Borsäure wurden Stammlösungen der Konzentration  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  stets frisch angesetzt und in Polypropylengefäßen aufbewahrt.



Zur LPD-Beschichtung der nach Abschnitt 4.3 funktionalisierten PS-Partikel werden in einem Polypropylen-Schraubgefäß 30 mL  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -Stammlösung und 10 mL  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ -Stammlösung zu 42,8 mL Wasser gegeben. Durch Zugabe von 0,5 mL Salzsäure ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ) wird ein pH-Wert von 2,9 eingestellt. Unter Rühren werden 16,7 mL einer 0,6 Mass.-% Latexdispersion (100 mg PS) zugesetzt. Die LPD-Beschichtung erfolgt im fest verschlossenen Schraubgefäß bei  $50^\circ\text{C}$  in einem Trockenschrank (Venticell, MMM Medcenter Einrichtungen GmbH) über einen Zeitraum von 3–24 h. Um eine Sedimentation der beschichteten Latexpartikel zu verhindern, wird die Dispersion in stündlichen Intervallen jeweils 15 min. gerührt. Anschließend werden die beschichteten Partikel über einen tarierten Nylon-Membranfilter ( $0,45 \mu\text{m}$  Porendurchmesser) abfiltriert und mit Reinstwasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator über Silicagel erfolgt die Auswaage der beschichteten PS-Partikel.

#### 4.4.2 Beschichtung latexstabilisierter Emulsionen

Die Mineralisation von Hohlkapseln durch  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung selbstorganisierter Latexpartikel auf der Grenzfläche einer wässrigen 1-Octanolemulsion wird analog zu Abschnitt 4.4.1 durchgeführt. Als Templat für die  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung wird eine latexstabilisierte Emulsion (Pickering-Emulsion) von 1-Octanol in Wasser hergestellt. Dazu werden in einem Reagenzglas mit Schraubverschluss 0,5 mL 1-Octanol zu 4,5 mL einer 2,0 Mass.-% Latexdispersion (90 mg PS) gegeben und durch starkes Schütteln emulgiert. Diese Emulsion wird unter Rühren in eine LPD-Lösung aus 5 mmol  $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$  und 15 mmol  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in 95 mL Wasser gegeben, die durch Zugabe von 0,5 mL Salzsäure ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ) auf pH 2,9 eingestellt wird. Die Emulsion wird 6 h im Trockenschrank bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend werden die mineralisierten Hohlkapseln über einen tarierten Nylon-Membranfilter ( $0,45 \mu\text{m}$  Porendurchmesser) abfiltriert und zunächst mit Reinstwasser, dann mit Ethanol und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsikkator über Silicagel erfolgt die Auswaage der Hohlkapseln.

#### 4.5 Entfernen der Templatpartikel und Kalzinierung

Die Entfernung der PS-Latexpartikel nach der  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung zur Erzeugung rein anorganischer Hohlkugeln kann entweder thermolytisch bei der Kalzinierung der  $\text{TiO}_2$ -Schichten an Luftatmosphäre oder auf chemischem Wege durch Auflösen des Templatkerns mit Toluol bei Raumtemperatur erfolgen. Zur Charakterisierung der LPD-Schichteigenschaften in Abhängigkeit einer Temperung bei verschiedenen Temperaturen wurden die PS-Partikel vor der

Kalzinierung mit Toluol herausgelöst, um die Effekte des Templatausbrandes auf die Probe hinsichtlich Massenverlust und Zusammensetzung von der Kalzinierung der anorganischen Schicht zu entkoppeln.

#### 4.5.1 Lösen der PS-Partikel in Toluol

Zum Herauslösen der PS-Partikel werden 100 mg der beschichteten Latexpartikel aus Abschnitt 4.4.1 oder der mineralisierten Hohlkapseln selbstorganisierter Latexpartikel aus Abschnitt 4.4.2 ca. 24 h bei Raumtemperatur in 40 mL Toluol gerührt. Anschließend werden sie abfiltriert, zunächst mit Toluol, dann mit Ethanol gewaschen und vor der Auswaage unter vermindertem Druck getrocknet.

#### 4.5.2 Kalzinierung

Die Kalzinierung der beschichteten Latexpartikel oder der TiO<sub>2</sub>-Hohlkugeln erfolgt unter Luftatmosphäre in einem Nabertherm Muffelofen. Es wurde mit einer Rate von 10 K min.<sup>-1</sup> aufgeheizt. Die Kalzinierungstemperatur wurde im Bereich von 200 °C–600 °C gewählt und über 3 h gehalten. Anschließend wurde mit der Ofenträgheit auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 4.6 Charakterisierungsmethoden

#### 4.6.1 Zetapotentialmessungen

Die elektrophoretische Beweglichkeit der Latexpartikel vor und nach der Adsorption von Polyelektrolyten wurden mit einem Malvern Zetamaster Nano-ZS in Abhängigkeit vom pH-Wert der Dispersion gemessen. Der jeweilige pH-Wert der Dispersion wurde vor der Messung durch Titration mit HCl bzw. KOH mit einem Malvern MPT-2 Titrator eingestellt. Die  $\zeta$ -Potentiale der Partikel wurden dann mittels der Smoluchowski-Gleichung [75] aus der elektrophoretischen Beweglichkeit  $u$  berechnet:

$$\zeta = \frac{u \eta}{\epsilon} \quad \text{mit} \quad u = \frac{v}{E} \quad (4.1)$$

Dabei sind  $\eta$ ,  $\epsilon$  die Viskosität bzw. Permittivität der Dispersion und  $v$  die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel in einem elektrischen Feld der Stärke  $E$ .

Zur Messung des  $\zeta$ -Potentials von TiO<sub>2</sub>-Partikeln wurde eine LPD-Lösung bei pH 2,9 in einer Einwegküvette im Messgerät auf 50 °C thermostatisiert. Dabei konnte das  $\zeta$ -Potential von Partikeln aus homogener Präzipitation in einem Zeitintervall von ca. 40–90 min. nach dem Aufheizen gemessen werden.

### 4.6.2 Fluoreszenzspektroskopie

Fluoreszenzspektroskopische Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer LS 50 B Lumineszenzspektrometer durchgeführt. Es wurden Kieselglasküvetten (Hellma) mit einer Schichtdicke von 10 mm verwendet.

Die kationischen Polyelektrolyte PDADMAC und PAH wurden – in wässriger Lösung und adsorbiert auf PS-Latexoberflächen – durch fluoreszenzspektroskopischen Nachweis der jeweiligen Addukte mit dem Fluoreszenzmarker 4-PSA nachgewiesen [92]. Die Anregung der Fluoreszenz von 4-PSA erfolgte bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{ex} = 350$  nm.

Zur quantitativen Bestimmung der Polyelektrolytkonzentration in einer wässrigen Lösung wurden 3 mL der Probelösung in einer Küvette gerührt. Es wurden 10  $\mu\text{L}$  einer Lösung von  $6 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> 4-PSA zugegeben und nach weiteren 2 min. Rühren wurde das Fluoreszenzspektrum der Lösung aufgenommen. Die Intensität der Monomerfluoreszenz von 4-PSA ( $I_M$ ) wurde bei  $\lambda_{em} = 385$  nm gemessen, die Intensität der Excimerfluoreszenz von 4-PSA ( $I_E$ ), hervorgerufen durch Adduktbildung an der Polyelektrolytkette, wurde bei  $\lambda_{em} = 500$  nm bestimmt. Für die Erstellung einer Titrationskurve wurde nach der Zugabe von jeweils weiteren 10  $\mu\text{L}$  der Fluoreszenzmarkerlösung 2 min. gerührt und erneut ein Spektrum gemessen. Das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten  $I_E/I_M$  wurde gegen die jeweilige Konzentration von 4-PSA aufgetragen. Die 4-PSA-Konzentration bei Sättigungsbindung wurde aus der Lage des Maximums von  $I_E/I_M$  ermittelt.

Die Bindungsstöchiometrie zwischen dem Fluoreszenzmarker und PDADMAC bzw. PAH bei Absättigung der Polyelektrolytkette mit 4-PSA-Addukten (Sättigungsbindung) wurde durch die Erstellung von Eichgeraden ermittelt. Dies erfolgte durch Titration von Lösungen mit bekanntem Polyelektrolytgehalt mit einer 4-PSA-Lösung geeigneter Konzentration. Über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich war ein linearer Zusammenhang zwischen  $c(\text{Polyelektrolyt})$  und  $c(4\text{-PSA})$  bei  $(I_E/I_M)_{\max}$  gegeben.

Zum Nachweis der Adsorption von PDADMAC bzw. PAH auf der Oberfläche von PS-Latexpartikeln wurden 3 mL einer 0,1 Mass.-% Latexdispersion vermessen. Aufgrund der starken Streulichtintensität durch die Latexpartikel wurde vor der Zugabe des Fluoreszenzmarkers zunächst ein Hintergrundspektrum gemessen und von allen folgenden Spektren subtrahiert.

### 4.6.3 Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen wurden mit einem Hitachi S-800 Mikroskop im Sekundärelektronenmodus angefertigt. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung

von 25 kV gearbeitet. Vor der Untersuchung wurden die Proben 20 s mit Gold besputtert.

Die Wandstärke von TiO<sub>2</sub>-Hohlkugeln nach Ausbrand des Polymerkerns bei 600 °C wurde anhand von REM-Aufnahmen zerbrochener Kapseln bestimmt. Dazu wurde bei jeder Probe der Mittelwert aus 25 Schichtdicken gebildet, die an willkürlich ausgewählten Stellen mehrerer Kapselfragmente gemessen wurden.

Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen wurden an einem Jeol 2010 STEM Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV angefertigt. Elektronentransparente Querschnitte TiO<sub>2</sub>-beschichteter Latexpartikel wurden nach Einbetten in Epoxidharz (Epofix, Struers) mit einem Mikrotom (Reichert OmU2) hergestellt.

#### 4.6.4 Röntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung des kristallinen Phasenbestandes wurden gemörserte Proben mit einem Stoe Stadi P Röntgenpulverdiffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie untersucht. Es wurde Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Kathodenstrom von 30 mA erzeugt.

Die Berechnung der Kristallitgröße  $L$  aus der Halbwertsbreite  $\beta$  des Anatas (101)-Reflexes erfolgte mittels der Scherrer-Gleichung [93]:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

Eine gerätebedingte Halbwertsbreite von  $0,12^\circ$  wurde aus der Linienbreite des (110)-Reflexes von LaB<sub>6</sub> (Standard Reference Material 660a, National Institute of Standards and Technology) bestimmt und von der Halbwertsbreite des Anatas-Reflexes subtrahiert.

Die Anatasgehalte einzelner Proben wurden aus dem Verhältnis der Fläche unter dem Anatas (101)-Reflex der Probe zu der Fläche des Anatas (101)-Reflexes einer kommerziell erhältlichen, vollständig kristallinen Referenzprobe berechnet. Die Normierung der Reflexintensitäten der einzelnen Proben erfolgte dabei durch Zugabe von ZnO als externem Standard. Dazu wurden zur Probensubstanz 20 Mass.-% Zinkoxid gegeben und die Pulver durch Verreiben in einem Achatmörser vollständig vermischt. Die relativen Reflexintensitäten der einzelnen Proben wurden durch Normierung des ZnO (002)-Reflexes berechnet.

#### 4.6.5 Thermoanalyse

Die thermogravimetrische Bestimmung der Massenabnahme (TG) sowie die Änderung des Wärmeflusses während des Aufheizens (Differential-Thermoanalyse, DTA) wurden an einer

TAG 24 Messstation der Firma Setaram durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  unter synthetischer Luft oder Stickstoffatmosphäre.

#### 4.6.6 Stickstoffsorption

Stickstoffadsorptionsmessungen wurden mit einer ASAP 2400 Messeinheit der Firma Micromeritics durchgeführt. Die Proben wurden vor den Messungen jeweils 16 h bei  $70^\circ\text{C}$  unter vermindertem Druck ( $< 20 \text{ mTorr}$ ) getrocknet. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) [94] wurde mit integrierter Software nach der Mehrpunktmethode durchgeführt. Zur Berechnung von Porenradienverteilungen wurde die Theorie von Barrett, Joyner und Halenda (BJH) [95] auf die Desorptionsisotherme angewendet.

#### 4.6.7 Heliumpyknometrie

Die Bestimmung der Skelettdichte ausgewählter Proben wurde mit einem Accupyc 1330 Heliumpyknometer der Firma Micromeritics durchgeführt.

#### 4.6.8 Photokatalytische Abbaumessungen

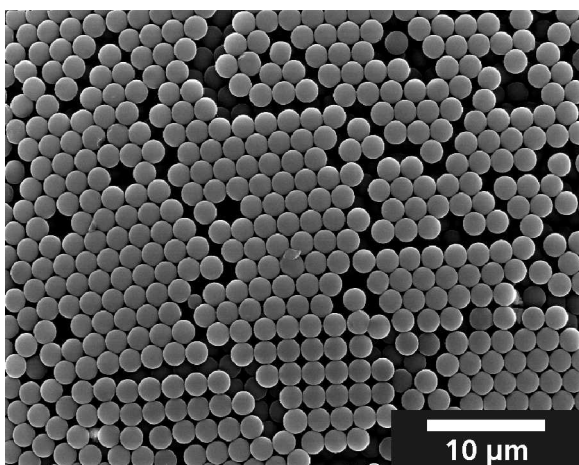
Die photokatalytische Aktivität der LPD-Schichten auf selbstorganisierten Latexpartikeln wurde mittels UV-induziertem Abbau von Dichloressigsäure (DCA) bestimmt. Der DCA-Abbau wurde in einem thermostatisierten Reaktor [74] mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (Heraeus, 150 W) bei  $23\text{--}24^\circ\text{C}$  durchgeführt. Nach einer Lampenaufwärmzeit von 5 min. wurde die Chloridkonzentration im Reaktor in Intervallen von 15 min. über einen Zeitraum von 3 h mit einer ionenselektiven Elektrode (Metrohm) gemessen. Die photokatalytische Abbaurate wurde aus der Steigung der Regressionsgerade der Chloridkonzentration gegen die Belichtungszeit ermittelt.

In 2 L DCA-Lösung (Konzentration  $1 \text{ g L}^{-1}$ ) wurden anorganische Hohlkapseln entsprechend einem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von 45,3 mg dispergiert. Die Einwaagemenge an Katalysatormaterial wurde dabei auf der Grundlage des bei der Kalzinierung der Proben bestimmten Massenverlusts berechnet. Bei der Berechnung der Probenzusammensetzung aus dem Massenverlust wurde ein  $\text{TiO}_2$ -Gehalt des Katalysators von 100 % nach einer Kalzinierung bei  $600^\circ\text{C}$  angenommen.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

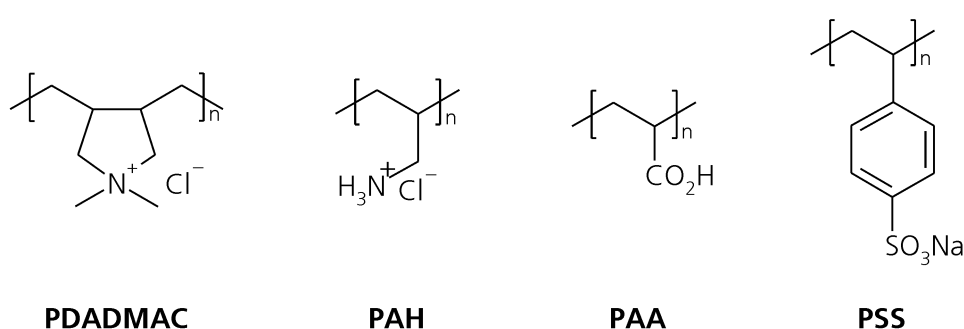
### 5.1 Oberflächenfunktionalisierung von Latexpartikeln durch Polyelektrolyte

Als Substrat für die Adsorption von Polyelektrolyten und die spätere Flüssigphasenabscheidung von  $\text{TiO}_2$  wurden monodisperse Latizes aus Polystyrol (PS) verwendet (Abbildung 5.1). Die PS-Partikel mit einem Durchmesser von  $2 \mu\text{m}$  ohne spezifische Oberflächenfunktionalisierung wurden durch Dispersionspolymerisation von Styrol in Anwesenheit von Polyvinylpyrrolidon (PVP) als Stabilisator hergestellt [76].  $\zeta$ -Potentialmessungen an diesem Latex ergeben eine schwach negative Oberflächenladung, die auf eine geringe Dichte von Carboxylatgruppen auf der Partikeloberfläche zurückgeführt werden können. Es wird dabei angenommen, dass diese Carboxylatgruppen bei dem Zerfall des Radikalinitiators Dibenzoylperoxid entstehen und bei der Polymerisation eingebaut werden [76]. Aus dem Stickstoff-Massenanteil der Partikeloberfläche, der aus den Intensitäten der Elementpeaks im Röntgenphotoelektronenspektrum bestimmt wurde, konnte eine ca. 50%ige Bedeckung der Partikeloberfläche mit dem Stabilisator PVP abgeschätzt werden [76].



**Abbildung 5.1:** REM-Aufnahme monodisperser PS-Latexpartikel (Partikelgröße  $2 \mu\text{m}$ ).

Weiterhin wurde ein PS-Latex mit einer Carboxylatfunktionalisierung der Partikeloberfläche (PSC) verwendet. Dieser kommerzielle Latex mit einem Partikeldurchmesser von  $0,96 \mu\text{m}$  weist laut Hersteller eine hohe Dichte an Carboxylatgruppen auf (eine funktionelle Gruppe auf  $0,09 \text{ nm}^2$  Oberfläche) und hat im sauren pH-Bereich ein deutlich negatives  $\zeta$ -Potential zwischen  $-35$  und  $-80 \text{ mV}$ . Die Oberflächenmodifikation der Latexpartikel erfolgte durch Adsorption der kationischen Polyelektrolyte Polydimethylammoniumchlorid (PDADMAC) und Polyallylaminhydrochlorid (PAH) sowie der anionischen Polyelektrolyte Polyacrylsäure (PAA) und Polystyrolsulfonat (PSS). Abbildung 5.2 zeigt die Strukturformeln der Polyelektrolyte.



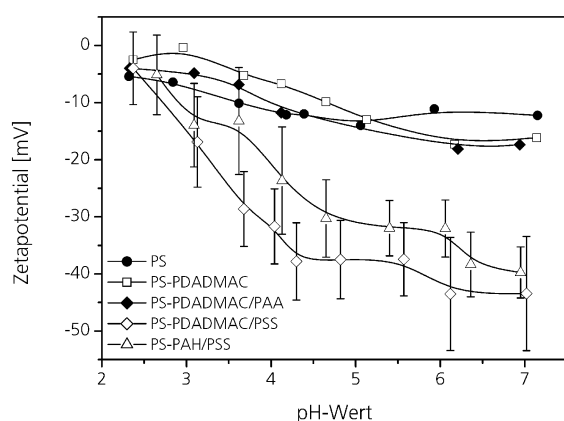
**Abbildung 5.2:** Strukturformeln der verwendeten Polyelektrolyte.

Hierbei stellen PDADMAC wegen seiner quaternären Ammoniumfunktion und PSS aufgrund der Sulfonatgruppe starke Polyelektrolyte dar, die innerhalb des betrachteten pH-Bereichs eine konstante Ladungsdichte aufweisen. Die Ladungsdichte der schwachen Polyelektrolyte PAH ( $\text{pK}_a = 8,5$  [96]) und PAA ( $\text{pK}_a = 4,5$  [97]) ist wegen der Protonierungsgleichgewichte der Carboxylat- bzw. Aminogruppen stark vom pH-Wert abhängig.

### 5.1.1 Nachweis der Polyelektrolytadsorption durch Zetapotentialmessungen

Zum Nachweis der Adsorption der Polyelektrolyte auf den Latexpartikeln wurde das Zetapotential der Partikel in Abhängigkeit vom pH-Wert der Dispersion bestimmt. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Adsorption von Polymeren mit entgegengesetzter Ladung auf hoch geladenen Oberflächen zu einer Überkompensation der Oberflächenladung führen kann, so dass die abwechselnde Adsorption kationischer und anionischer Polymere auf geladenen Latizes zu einem alternierenden  $\zeta$ -Potential in Abhängigkeit von der Ladung des jeweils äußeren Polyelektrolytlayer führt [31, 32, 89, 90]. Abbildung 5.3 zeigt die Änderung des  $\zeta$ -Potentials unfunktionalisierter PS-Partikel im sauren Bereich nach der Adsorption verschiedener Polyelektrolytlayer und -doppellayer. Eine positive Oberflächenladung konnte weder

nach der Adsorption von PDADMAC noch nach der Adsorption von PAH gemessen werden. Auch führte die Adsorption von PAA auf PS-PDADMAC- und PS-PAH-Partikel nicht zu einer messbaren Erhöhung der negativen Partikelladung. In allen diesen Fällen liegt die Messungenauigkeit in der Größenordnung der gemessenen  $\zeta$ -Potentiale. Demgegenüber beobachtet man nach der Adsorption von PSS auf PS-PDADMAC- und PS-PAH-Partikeln eine deutliche Steigerung der negativen Partikelladung.

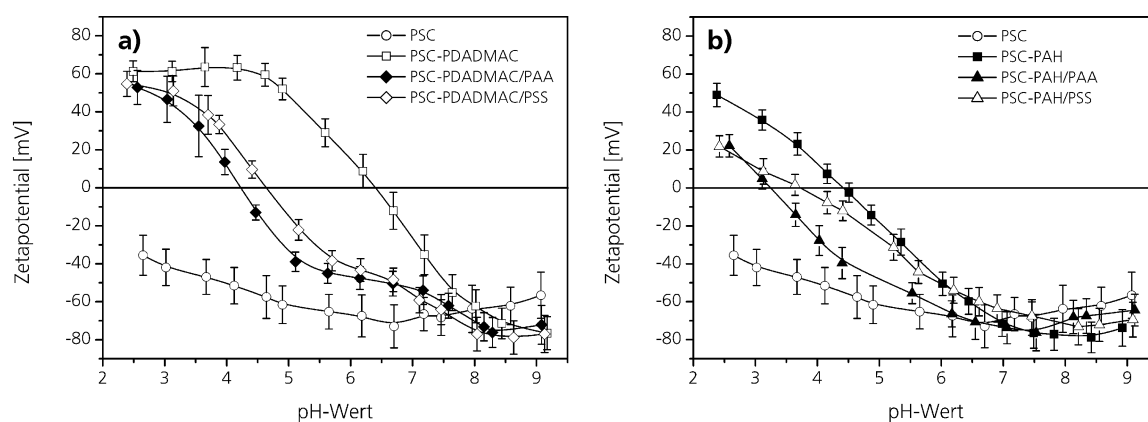


**Abbildung 5.3:**  $\zeta$ -Potentiale von PS-Partikeln ohne Polyelektrolytlayer und nach der Adsorption von PDADMAC bzw. einem Doppellayer PDADMAC/PAA, PDADMAC/PSS und PAH/PSS.

Im Gegensatz zu den unfunktionalisierten PS-Partikeln kann bei der Adsorption von Polyelektrolyten auf den carboxylatfunktionalisierten PSC-Partikeln eine Umkehr der Oberflächenladung erreicht werden (Abbildung 5.4). Adsorption von PDADMAC auf PSC-Partikeln führt im sauren pH-Bereich zu einem positiven  $\zeta$ -Potential (Abb. 5.4a). Oberhalb von pH 5 beobachtet man mit steigendem pH-Wert ein Absinken des Oberflächenpotentials und Übergang zu negativer Partikelladung mit einem IEP bei pH 6.4. Das Auftreten eines negativen  $\zeta$ -Potentials im basischen pH-Bereich deutet dabei auf einen Beitrag der Carboxylatgruppen auf der Partikeloberfläche zum  $\zeta$ -Potential hin [91]. Auch die Adsorption von PAH führt zu einem positiven Oberflächenpotential bei saurem pH (Abb. 5.4b). Durch die Deprotonierung von PAH und der oberflächengebundenen Carboxylgruppen beobachtet man auch hier mit steigendem pH-Wert eine Verschiebung von einem positiven zu einem negativen  $\zeta$ -Potential, die sich im Gegensatz zu dem System PSC-PDADMAC über den gesamten sauren pH-Bereich erstreckt, wobei der Übergang zu negativer Oberflächenladung schon bei pH 4,4 stattfindet.

Die Adsorption von PAA auf PSC-PDADMAC- und PSC-PAH-Partikeln führt in beiden Fällen zu einer deutlichen Verschiebung des IEP in den sauren Bereich, so dass durch die Adsorption von PAA auf einem PDADMAC-Layer im pH-Bereich von 4,2–6,4 ein Vorzeichenwechsel der Oberflächenladung erreicht wird und bei der Adsorption auf PAH-modifizierten PSC-Partikeln eine entgegengesetzte Ladung der Partikeloberflächen im pH-Bereich von 3,3–4,4 vor-





**Abbildung 5.4:**  $\zeta$ -Potentiale von PSC-Partikeln ohne Polyelektrolytlayer und nach der Adsorption von (a) PDADMAC, einem Doppellayer PDADMAC/PAA, PDADMAC/PSS und (b) PAH, einem Doppellayer PAH/PAA, PAH/PSS.

liegt. Bei pH-Werten unterhalb des jeweiligen IEP führt die Protonierung der Carboxylatgruppen sowohl von PAA als auch der Substratoberfläche zu einem positiven  $\zeta$ -Potential aufgrund des vollständig geladenen kationischen Polyelektrolyts. Während bei PSC-PDADMAC/PAA-Partikeln der Übergang von positivem zu negativem Oberflächenpotential durch Deprotonierung der Carboxylgruppen im pH-Bereich 3–5, stattfindet, beobachtet man bei PSC-PAH/PAA-Partikeln unterhalb von pH 4 einen relativ steilen Übergang von positivem zu negativem  $\zeta$ -Potential durch die Deprotonierung von PAA und bei höheren pH-Werten einen flacheren Verlauf der  $\zeta$ -Potential-Titrationskurve im negativen Bereich durch die Deprotonierung von PAH.

Bei der Adsorption von PSS auf PSC-PDADMAC- und PSC-PAH-Partikeln findet man ebenso wie bei der Adsorption PAA eine Verschiebung des IEP zu niedrigeren pH-Werten (Abbildung 5.4). Die  $\zeta$ -Potentialkurve von PSC-PDADMAC/PSS verläuft dabei analog zur Kurve von PSC-PDADMAC/PAA mit einem IEP bei pH 4,6 (Abb. 5.4a). Nach der Adsorption von PSS auf PSC-PAH-Partikeln wird erst bei pH-Werten < 3,7 ein positives Oberflächenpotential erreicht, das verglichen mit dem von PSC-PAH-Partikeln deutlich reduziert ist (Abb. 5.4b). Mit steigendem pH-Wert nähert sich der Verlauf des  $\zeta$ -Potentials dem von PSC-PAH an.

Ein unerwartetes Ergebnis nach der Adsorption von PSS ist die starke pH-Abhängigkeit des  $\zeta$ -Potentials der Partikel im sauren pH-Bereich. Obwohl Arylsulfonsäuren einen  $pK_a$ -Wert von ca.  $-6,5$  [98] aufweisen und PSS somit in dem betrachteten pH-Bereich vollständig unprotoniert vorliegen sollte, stellt man bei sinkendem pH-Wert eine starke Reduzierung des negativen  $\zeta$ -Potentials (PSC-Partikel, Abbildung 5.3) oder einen Wechsel zu positiver Oberflächenladung

(PSC-Partikel, Abbildung 5.4) im stark sauren Bereich fest. Während bei den adsorbierten Polyelektrolytlayern auf PSC-Partikeln positive Oberflächenladungen durch Protonierung oberflächengebundener Carboxylatgruppen und der damit verbundenen Freisetzung kationischer Gruppen der adsorbierten Polyelektrolyte erzeugt werden können, weist die Verringerung des negativen Oberflächenpotentials von PS-PDADMAC/PSS- und PS-PAH/PSS-Partikeln bei sinkendem pH-Wert auf eine Beteiligung von PSS am Protonierungsgleichgewicht hin. Da das Protonierungsgleichgewicht adsorbierter Makromoleküle von ihrer chemischen Umgebung beeinflusst wird, wurde eine Protonierung von PSS innerhalb adsorbierter Polyelektrolytlayer bereits im Bereich von pH 4 beobachtet [91].

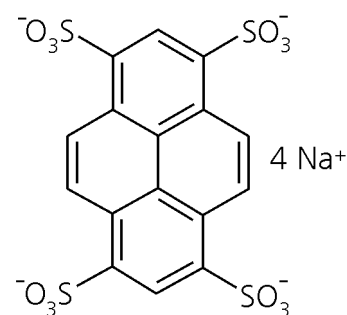
Der Vergleich der pH-abhängigen  $\zeta$ -Potentialprofile der polyelektrolytmodifizierten Latexpartikel legt nahe, dass die resultierende Oberflächenladung der Partikel nicht allein von dem äußersten Polyelektrolytlayer, sondern auch wesentlich von der Oberfläche des Substrats und darunter liegender Polyelektrolytlayer beeinflusst wird [91, 99]. Die Gründe hierfür sind zum einen die starke Durchdringung der nacheinander adsorbierten Schichten [86] und zum anderen der Einfluss der Oberflächenladungsdichte des Substrats auf die Konformation der Polymerkette, die die Polyelektrolyte bei der Adsorption auf dem Substrat annehmen. Während die Adsorption von PDADMAC und PAH auf unfunktionalisierten PS-Partikeln nicht zu einer messbaren positiven Oberflächenladung führt, findet bei der Adsorption auf negativ geladenen PSC-Partikeln im sauren pH-Bereich ein Vorzeichenwechsel der Oberflächenladung statt. Aufgrund der niedrigen Ladungsdichte auf den unfunktionalisierten PS-Partikeln ist eine Adsorption der Polyelektrolyte in gestreckter Konformation zu erwarten, was zu einer geringen Polyelektrolytadsorption führt [97]. Dagegen erwartet man bei einer hohen negativen Ladungsdichte der PSC-Partikel aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung eine starke Adsorption der Polykationen in „loop-and-tail“-Konformation [87], die zu einer Überkompensation der Oberflächenladung führt. Das Protonierungsgleichgewicht und die Verteilung der Ladungsdichte entlang der Polymerkette ist dabei stark abhängig von der jeweiligen Umgebung des Polyelektrolyten, d. h. der Ladungsdichte des Substrats und der Art des Gegenions innerhalb eines Polyelektrolytkomplexes sowie der Ionenstärke der Lösung [90, 91, 99, 100], so dass der  $pK_a$ -Wert eines adsorbierten Polyelektrolyten über einen breiten pH-Bereich variieren kann.

### 5.1.2 Nachweis der Adsorption von PDADMAC und PAH durch Fluoreszenzmarker

Die erfolgreiche Adsorption der kationischen Polyelektrolyte PDADMAC und PAH auf PS-Latexpartikeln, die keine signifikante Änderung im  $\zeta$ -Potential der Partikel zur Folge hat

(Abschnitt 5.1.1), kann mit Hilfe des Fluoreszenzmarkers 4-Pyrenetetrasulfonsäure (4-PSA, Abbildung 5.5) belegt werden [89, 92].

In wässriger Lösung fluoresziert 4-PSA intensiv bei 383 nm, 403 nm und 424 nm (Schulter). In Gegenwart von PDADMAC oder PAH erfolgt eine Bindung von 4-PSA an die Polymerkette durch elektrostatische Wechselwirkung des anionischen Fluoreszenzmarkers mit den Ammoniumgruppen des Polyelektrolyten. Die Wechselwirkung benachbarter, an die Polyelektrolytkette gebundener 4-PSA-Moleküle führt zu einer Löschung der Monomerfluoreszenz und dem Auftreten von Excimerfluoreszenz in Form einer breiten Bande um 500 nm (Abbildung 5.6). Bei schrittweiser Zugabe von 4-PSA zu einer wässrigen Lösung von PDADMAC oder PAH beobachtet man daher zunächst ein Anwachsen der Excimerfluoreszenz ( $I_E$ ) in der Probe während die Intensität der Monomerfluoreszenz ( $I_M$ ) gering bleibt. Überschreitet die 4-PSA-Konzentration die maximale Bindungskapazität der Polyelektrolytkette (Sättigungsbindung), verbleibt überschüssiger Fluoreszenzmarker in Lösung und man beobachtet einen starken Anstieg der Monomerfluoreszenz.

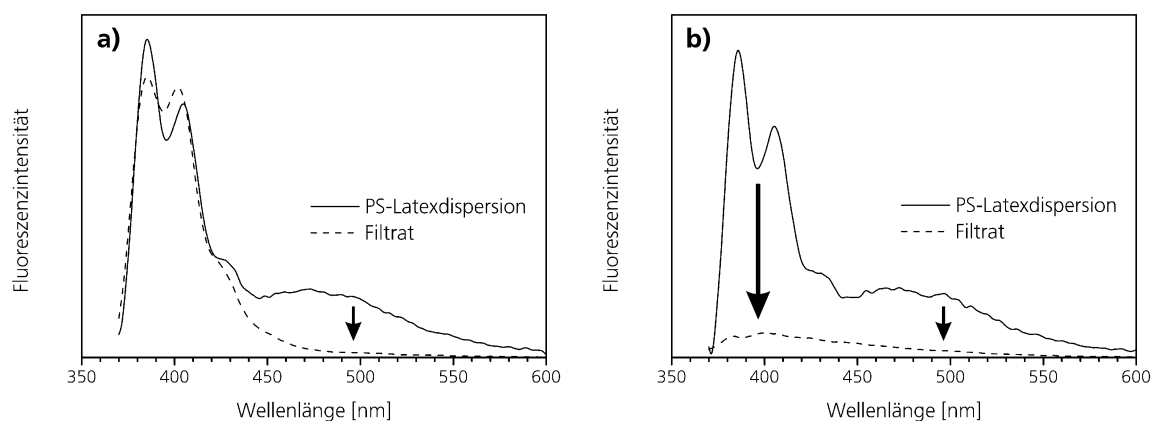


**Abbildung 5.5:** 4-PSA

### Nachweis von Polyelektrolyten auf der Partikeloberfläche

Um einen direkten Nachweis zu erhalten, dass die Polyelektrolyte, die in den Dispersionen von PS-PDADMAC- und PS-PAH nachweisbar sind, auf der Latexoberfläche lokalisiert sind, wurde die verbleibende 4-PSA-Fluoreszenz nach Abtrennung der Partikel aus dem Dispergiermittel untersucht. Abbildung 5.6 zeigt das Fluoreszenzspektrum von 4-PSA in einer Dispersion von PS-Partikeln mit einem adsorbierten Layer PDADMAC. Man erkennt deutlich die Monomerfluoreszenz von 4-PSA im Bereich von 370–450 nm und Excimerfluoreszenz bei Wellenlängen > 450 nm. In Abbildung 5.6a wurde eine Fluoreszenzmarkerkonzentration gewählt, die oberhalb der Bindungskapazität der in der Probe vorhandenen Menge an PDADMAC liegt. Nach Abtrennung der Partikel aus der Probe durch Filtration zeigt das Fluoreszenzspektrum des Filtrats nur noch Monomerfluoreszenz, jedoch keine Excimerfluoreszenz. Die Abwesenheit der Excimerfluoreszenz belegt die Abtrennung des kationischen Polyelektrolyten zusammen mit den Latexpartikeln und beweist somit die Lokalisierung der Polyelektrolyte auf der Partikeloberfläche. Bei einer Fluoreszenzmarkerkonzentration unterhalb der Bindungskapazität des in der Probe vorhandenen Polyelektrolyten (Abbildung 5.6b) ist im Filtrat der Probe weder Excimer- noch Monomerfluoreszenz feststellbar. Hier befindet sich der in der Probe vorhandene

Fluoreszenzmarker quantitativ auf der Oberfläche der Latexpartikel, wo er an die adsorbierten Polyelektrolyte gebunden ist.



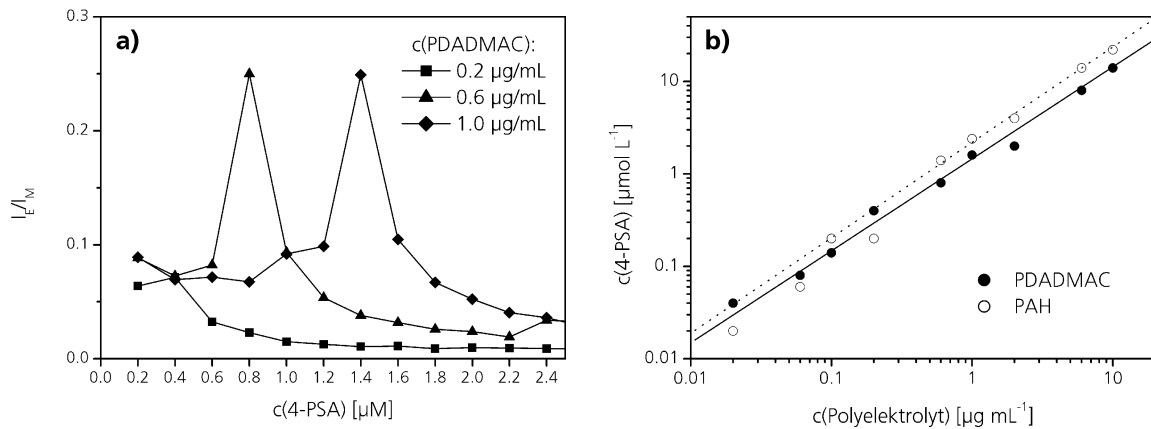
**Abbildung 5.6:** Fluoreszenzspektrum von 4-PSA in einer Dispersion (ca. 0,1 Mass.-%) von PS-PDADMAC-Partikeln (—) und Spektrum des Filtrats (---) nach Abtrennung der Latexpartikel: **(a)** 4-PSA-Konzentration ( $0,10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) oberhalb der Sättigungskonzentration, im Filtrat tritt nur Monomerfluoreszenz von überschüssigem 4-PSA auf; **(b)** 4-PSA-Konzentration ( $0,08 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) unterhalb der Sättigungskonzentration, im Filtrat sind weder Excimer- noch Monomerfluoreszenz vorhanden.

Nach der Adsorption von PAA oder PSS auf PS-PDADMAC oder PS-PAH-Partikeln konnten durch Zugabe von 4-PSA keine kationischen Polyelektrolyte in den Partikeldispersionen nachgewiesen werden. Die Abwesenheit von Excimerfluoreszenz weist auf eine Blockierung der kationischen Zentren durch die Polyanionen hin, so dass keine Bindung von 4-PSA stattfinden kann, und zeigt eine erfolgreiche Adsorption von PAA und PSS auf der Partikeloberfläche.

### Quantitative Bestimmung von PDADMAC und PAH in Lösung

Die Titration einer wässrigen Lösung von PDADMAC oder PAH mit 4-PSA ermöglicht die Bestimmung der in der Probe vorhandenen Menge des Polyelektrolyten [92]. Zur Ermittlung der Fluoreszenzmarkerkonzentration bei Sättigungsbindung wird der Quotient  $I_E/I_M$  gegen die 4-PSA-Konzentration aufgetragen (Abbildung 5.7a). Das Intensitätsverhältnis  $I_E/I_M$  steigt mit wachsender Fluoreszenzmarkerkonzentration an und wird bei Sättigungsbindung maximal. Durch die intensive Monomerfluoreszenz von überschüssigem Fluoreszenzmarker sinkt der Intensitätsquotient bei höheren Konzentrationen stark ab. In Abbildung 5.7b ist die 4-PSA-Konzentration bei  $(I_E/I_M)_{\text{max}}$  gegen die Polyelektrolytkonzentration in der Probe aufgetragen. Sowohl bei PDADMAC als auch bei PAH ist die Bindungsstöchiometrie zwischen Polyelektrolytkette und 4-PSA bei Sättigungsbindung über einen weiten Konzentrationsbereich

konstant. Bei  $(I_E/I_M)_{\max}$  erhält man eine Polyelektrolytkonzentration von 0,72 mg PDADMAC bzw. 0,45 mg PAH pro  $\mu\text{mol}$  4-PSA. Dies entspricht einer mittleren Verteilung des Fluoreszenzmarkers entlang der Polyelektrolytkette von einem Molekül 4-PSA pro 4,5 Monomere PDADMAC bzw. 4,8 Monomere PAH bei Sättigungsbindung. Diese Werte liegen in guter Übereinstimmung mit der von Caruso *et al.* ermittelten Sättigungsstöchiometrie von 4,8 Monomereinheiten PDADMAC bzw. 5,2 Monomereinheiten PAH pro gebundenem Molekül 4-PSA [92]. Mit Hilfe dieser Sättigungsstöchiometrie, die über einen Konzentrationsbereich von mehreren Größenordnungen konstant ist, kann nun die Polyelektrolytkonzentration in einer wässrigen Lösung durch Titration mit 4-PSA quantitativ bestimmt werden.



**Abbildung 5.7:** (a) Auftragung von  $I_E/I_M$  gegen  $c(4\text{-PSA})$ : Sättigungsbindung bei  $(I_E/I_M)_{\max}$ . (b) Die Stöchiometrie zwischen PDADMAC bzw. PAH und 4-PSA bei  $(I_E/I_M)_{\max}$  ist über einen weiten Konzentrationsbereich konstant.

Um weiter ausschließen zu können, dass die in den gereinigten Latexdispersionen nachgewiesenen Mengen an PDADMAC und PAH auf einen bloßen Verdünnungseffekt zurückzuführen sind, wurde der Adsorptions- und Waschprozess durch Titration der dabei anfallenden Waschlösungen sowie der gereinigten Latexdispersionen quantitativ verfolgt. Während die jeweils erste Waschlösung nach dem Abzentrifugieren der Latexpartikel noch deutlich messbare Polyelektrolytkonzentrationen von ca.  $6 \text{ mg L}^{-1}$  PDADMAC bzw.  $4 \text{ mg L}^{-1}$  PAH enthält, konnten nach den drei folgenden Waschzyklen auch mit den niedrigsten 4-PSA-Konzentrationen, die für die Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums nötig waren, keine Polyelektrolyte in den Zentrifugaten nachgewiesen werden. Anhand der oben ermittelten Koeffizienten für die Bindungsstöchiometrie zwischen den Polyelektrolyten und 4-PSA lässt sich für die Waschlösungen 2–4 eine obere Grenze von ca.  $15 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$  PDADMAC bzw.  $9 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$  PAH angeben. Demgegenüber wurde in den Partikeldispersionen, die durch Aufnahmen der gereinigten

Partikel in einem gleichen Volumen an Reinstwasser erhalten wurden (0,6 Mass.-% PS), eine Polyelektrolytkonzentration von ca. 0,3 mg L<sup>-1</sup> PDADMAC bzw. 0,6 mg L<sup>-1</sup> PAH gemessen.

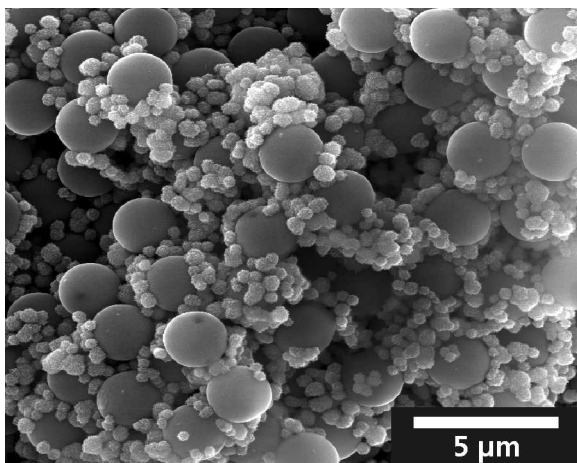
Die Tatsache, dass die in der gereinigten Dispersion gefundene Polyelektrolytkonzentration größer ist als die in den zuvor abgetrennten Waschlösungen, ist ein weiterer Beleg dafür, dass die nachgewiesenen Polyelektrolyte auf der Partikeloberfläche adsorbiert sind. Da die Konformation der adsorbierten Polyelektrolytstränge von den Adsorptionsbedingungen und den Substrateigenschaften abhängen [90,91] und eine teilweise Absättigung der kationischen Gruppen durch die Substratoberfläche wahrscheinlich ist, kann man davon ausgehen, dass die adsorbierten Polyelektrolyte nicht vollständig für die Anbindung des Fluoreszenzmarkers zugänglich sind. Demzufolge kann die aus der Titration erhaltene Polyelektrolytkonzentration in der gereinigten Dispersion als ein unterer Grenzwert für die auf der Partikeloberfläche adsorbierte Polyelektrolytmenge angesehen werden.

Durch  $\zeta$ -Potentialmessungen und Fluoreszenzspektroskopie kann somit belegt werden, dass eine Adsorption der Polyelektrolyte auf der Latexpartikeloberfläche stattfindet. Die quantitative Bestimmung der kationischen Polyelektrolyte in den Waschlösungen der Adsorptionsexperimente weist zudem darauf hin, dass die Polyelektrolyte in den bei der folgenden LPD-Beschichtung eingesetzten Dispersionen nahezu vollständig auf der Oberfläche der Latexpartikel lokalisiert sind. Der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung auf die Abscheidung von TiO<sub>2</sub> durch die LPD-Reaktion soll nun im folgenden Abschnitt untersucht werden.

## 5.2 TiO<sub>2</sub>-Abscheidung auf polyelektrolytfunktionalisierten Latexpartikeln

Die Abscheidung von TiO<sub>2</sub> aus übersättigter wässriger Lösung auf Polymeroberflächen durch das LPD-Verfahren stellt eine Beschichtungsmethode dar, deren komplexer Abscheidungsmechanismus sowohl heterogene Nukleation und Schichtwachstum auf der Substratoberfläche als auch homogene Nukleation von TiO<sub>2</sub>-Partikeln in der Beschichtungslösung und deren Einbau in die Schicht umfasst [7]. Morphologie und kristalliner Anteil der abgeschiedenen Schicht sind dabei stark von den Parametern der Beschichtungslösung wie Konzentration, pH-Wert und Temperatur [62, 63, 65, 101] einerseits, und den Oberflächeneigenschaften des Substrats [6, 7, 64, 65, 102] andererseits abhängig.

Während eine Schichtabscheidung auf makroskopisch planaren PS-Substraten auch ohne spezifische Oberflächenfunktionalisierung erhalten wurde [6, 7], konnte auf PS-Latexpartikeln ohne weitergehende Oberflächenfunktionalisierung (Abschnitt 5.1) keine Abscheidung von  $\text{TiO}_2$  erreicht werden.



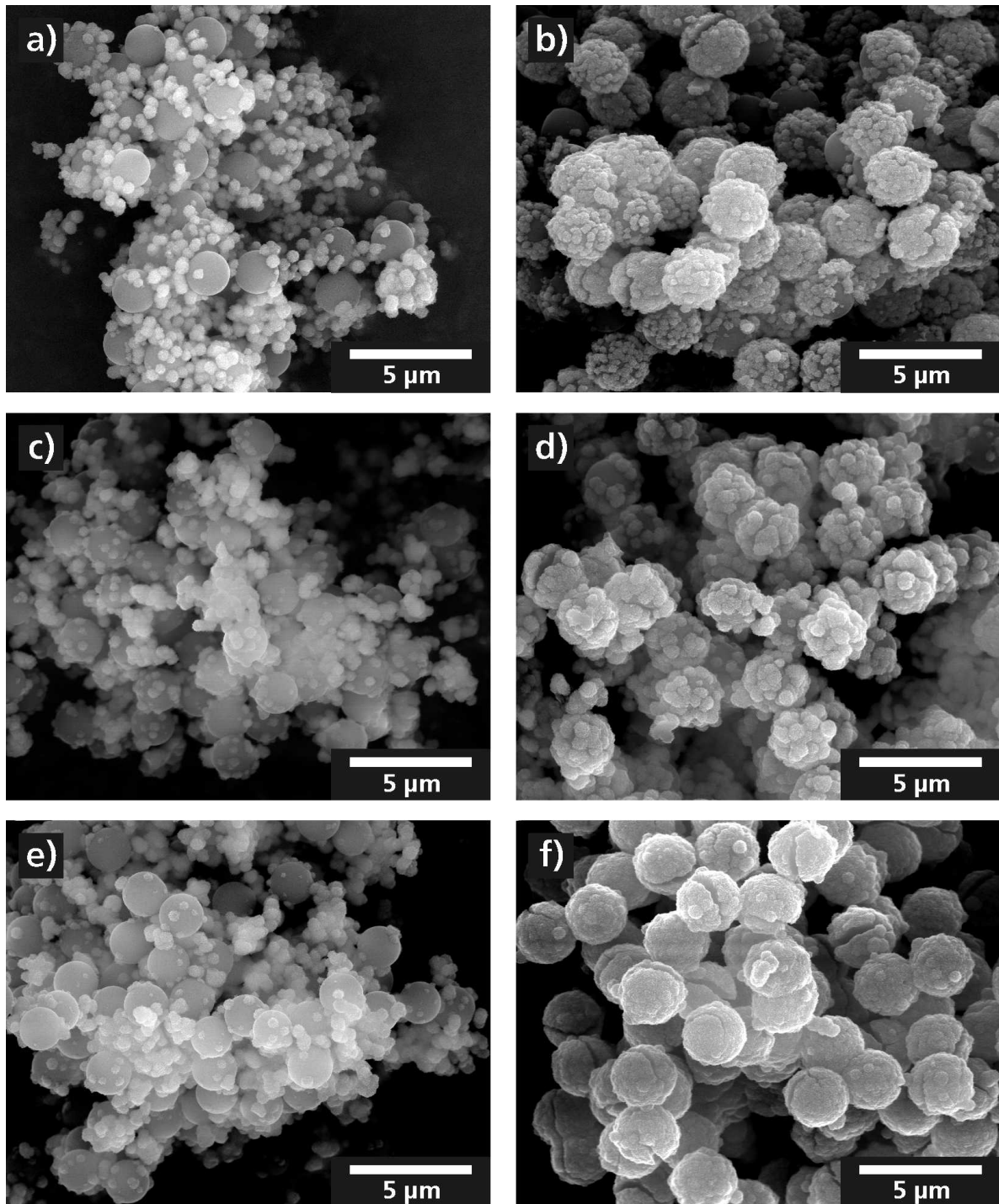
**Abbildung 5.8:** REM-Aufnahme unfunktionalisierter PS-Latexpartikel nach 6 h in einer LPD-Lösung (pH 2,9). Die Latexpartikel sind umgeben von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln aus homogener Präzipitation, es erfolgt keine Beschichtung der Polymeroberfläche.

Die REM-Aufnahme in Abbildung 5.8 zeigt, dass auch bei Anwesenheit der PS-Latexpartikel in der LPD-Lösung eine Bildung von  $\text{TiO}_2$  nur durch homogene Präzipitation erfolgt und keine Schichtbildung durch das abgeschiedene  $\text{TiO}_2$  auf der Polymeroberfläche zu beobachten ist. Die Adsorption von Polyelektrolyten hat sich als eine effiziente Methode erwiesen, die Oberflächeneigenschaften der Substratpartikel hinsichtlich Ladung und funktioneller Gruppen zu variieren.

Zur systematischen Untersuchung der  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung in Abhängigkeit von der Substratfunktionalisierung werden LPD-Lösungen, deren pH-Wert auf 2,9 eingestellt wurde [64] und die bei einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  die Abscheidung von Schichten mit einem relativ hohen Anatasgehalt ermöglichen [6, 65], verwendet. Um den Einfluss des pH-Werts auf die Polyelektrolytfunktionalisierung der Oberfläche und damit auf die  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung zu untersuchen, werden zusätzlich Beschichtungen bei einem pH-Wert von 3,9, den eine LPD-Lösung aus  $0,05 \text{ mol L}^{-1} (\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$  und  $0,15 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$  aufweist, durchgeführt.

### 5.2.1 Variation der Polyelektrolytlayer auf unfunktionalisierten Latexpartikeln

Die Ergebnisse der Flüssigphasenabscheidung auf PS-Partikeln mit verschiedenen adsorbierten Polyelektrolytlayern sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Die  $\zeta$ -Potentiale dieser Partikel liegen auch nach der Funktionalisierung im schwach negativen Bereich zwischen 0 und  $-20 \text{ mV}$ . Nach der Adsorption eines einzelnen Layers PDADAMAC (Abb. 5.9a) oder PAH ist in einer



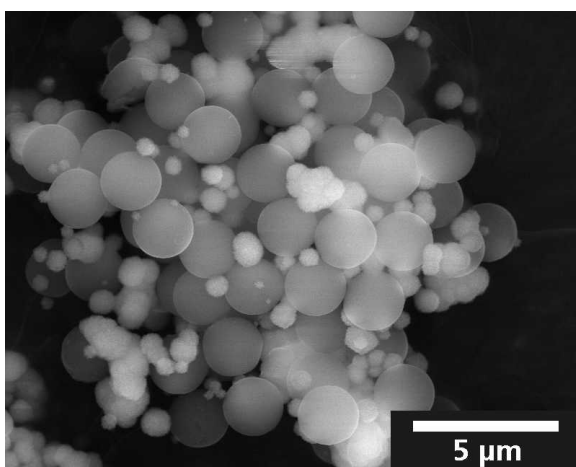
**Abbildung 5.9:** REM-Aufnahmen von PS-Partikeln nach 6 h  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung bei pH 3,9 (linke Spalte) und pH 2,9 (rechte Spalte): (a) PS-PDADMAC, pH 3,9; (b) PS-PDADMAC, pH 2,9; (c) PS-PAH/PAA, pH 3,9; (d) PS-PAH/PAA, pH 2,9; (e) PS-PDADMAC/PAA, pH 3,9; (f) PS-PDADMAC/PAA, pH 2,9.



LPD-Lösung bei pH 3,9 ausschließlich homogene Präzipitation zu beobachten. Senkt man den pH-Wert jedoch auf 2,9, ist das Auftreten heterogener Nukleation von  $\text{TiO}_2$  auf der Partikeloberfläche zu beobachten (Abb. 5.9b).

Die zusätzliche Adsorption von PAA auf PS-PAH- (Abb. 5.9c) und PS-PDADMAC-Partikeln (Abb. 5.9e) führt bei pH 3,9 zu einer deutlich verbesserten Nukleation auf der Polymeroberfläche, allerdings tritt auch hier noch in starkem Umfang homogene Nukleation von  $\text{TiO}_2$  in der Beschichtungslösung auf. Die Verringerung des pH-Werts auf 2,9 führt nun zu einer geschlossenen Beschichtung der Latexpartikeloberfläche und einer Verminderung der homogenen Präzipitation. Während die Schichten auf PS-PAH/PAA-Partikeln uneben und ungleichmäßig sind (Abb. 5.9d), erhält man auf PS-PDADMAC/PAA-Partikeln eine relativ glatte und homogene Schicht (Abb. 5.9f).

Eine Adsorption von PSS auf PS-PDADMAC und PS-PAH-Partikeln führt zu keinerlei Verbesserung der  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung in Bezug auf unfunktionalisierte Partikel. Sowohl bei pH 3,9 als auch bei pH 2,9 kommt es ausschließlich zu homogener Präzipitation und die nach der Adsorption der kationischen Polymere beobachtete Verbesserung der Oberflächennukleation bei niedrigem pH-Wert ist nach der zusätzlichen Adsorption von PSS nicht mehr vorhanden (Abbildung 5.10).



**Abbildung 5.10:** REM-Aufnahme von PS-PDADMAC/PSS-Partikeln nach 6 h in einer LPD-Lösung bei pH 2,9.

Die Resultate der Beschichtungsversuche zeigen, dass die  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung aus LPD-Lösungen auf Polymeroberflächen durch adsorbierte Polyelektrolyte in hohem Maße beeinflussbar ist, auch wenn keine messbare Änderung der Oberflächenladung des Substrats erzielt werden konnte (vgl. Abschnitt 5.1.1). So führt die Adsorption von PDADMAC und PAH zu einer deutlichen Verbesserung der Nukleation auf der Polymeroberfläche und die zusätzliche Adsorption von PAA hat eine dichtere Bedeckung des Substrats durch ein Wachstum der Schicht zwischen den Nukleationsstellen zur Folge. Obwohl im Rahmen der Messgenauigkeit

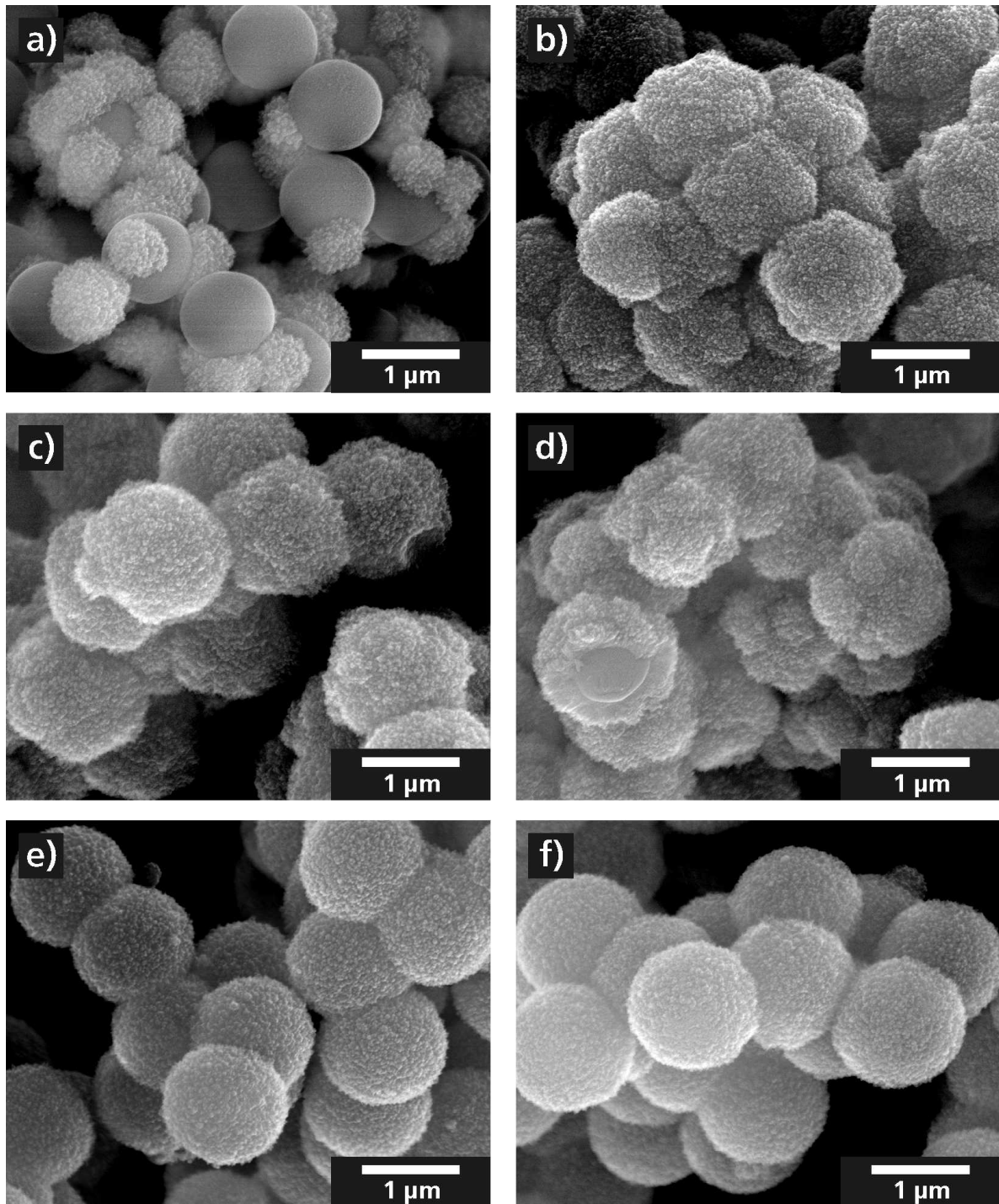
kein signifikanter Unterschied zwischen den  $\zeta$ -Potentialen der Latexpartikel bei pH 2,9 und 3,9 gemessen wurde, hat der pH-Wert der LPD-Lösung einen erheblichen Einfluss auf die  $\text{TiO}_2$ -Nukleation. Durch das Absenken des pH-Werts von 3,9 auf 2,9 wird eine Verringerung der homogenen Nukleation in der Lösung und einer Erhöhung der Keimdichte auf der Substratoberfläche erreicht.

Die Adsorption von PSS hingegen führt zu einer signifikanten Erhöhung des negativen  $\zeta$ -Potentials im pH-Bereich der LPD-Lösungen sowie zu einem messbaren Potentialunterschied zwischen pH 2,9 und 3,9. Jedoch konnte in keinem der untersuchten Fälle, die einen  $\zeta$ -Potentialbereich von  $-10$  mV (PS-PAH/PSS bei pH 2,9) bis  $-30$  mV (PS-PDADMAC/PSS) umfassen, eine  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung auf der Partikeloberfläche erreicht werden. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da De Guire *et al.* unter identischen Abscheidungsbedingungen sowohl auf sulfonatfunktionalisierten SAMs als auch nach Adsorption von PSS auf SAM-Substraten gute LPD-Schichten unter identischen Abscheidungsbedingungen herstellen konnten [65].

### 5.2.2 Variation der Polyelektrolytlayer auf carboxylatfunktionalisierten Latexpartikeln

Der geringe Einfluss des  $\zeta$ -Potentials auf die Morphologie der  $\text{TiO}_2$ -Schicht wird noch stärker augenfällig, wenn man die LPD-Beschichtung auf PSC-Latexpartikeln betrachtet, deren Oberfläche mit Polyelektrolyten modifiziert wurde. Aufgrund der starken Variation und pH-Abhängigkeit des  $\zeta$ -Potentials bei Adsorption der Polyelektrolyte auf dem carboxylatfunktionalisierten Latex (Abschnitt 5.1.1) kann die Oberflächenladung im pH-Bereich der Beschichtungslösungen in einem breiten Bereich variiert werden.

Abbildung 5.11 zeigt Beschichtungsergebnisse bei pH 2,9 auf PSC-Partikeln. Ohne Polyelektrolytadsorption findet stellenweise  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung auf der Latexoberfläche statt, jedoch ist keine komplette Bedeckung der Partikeloberfläche mit einer geschlossenen Schicht zu beobachten (Abb. 5.11a). Im Gegensatz dazu wird eine dicht geschlossene  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung bei jeder der untersuchten Polyelektrolytmodifikationen erreicht. Auch hat eine Änderung des pH-Werts der LPD-Lösung keinen Einfluss auf die Morphologie der Schichten, obwohl in den meisten der betrachteten Fälle eine deutliche  $\zeta$ -Potentialdifferenz zwischen pH 2,9 und 3,9 vorliegt. Da die Adsorption von Polyelektrolytlayern auf PSC in den meisten Fällen einen IEP bei pH-Werten  $< 4$  zu Folge hat, haben die Latexpartikel in diesen Fällen bei dem pH-Wert der LPD-Lösungen ein positives  $\zeta$ -Potential.



**Abbildung 5.11:** REM-Aufnahmen von PSC-Partikeln nach 6 h  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung bei pH 2,9: (a) PSC ohne Polyelektrolytlayer, (b) PSC-PDADMAC, (c) PSC-PDADMAC/PAA, (d) PSC-PDADMAC/PSS, (e) PSC-PAH, (f) PSC-PAH/PSS.

Die Adsorption von PDADMAC hat ein  $\zeta$ -Potential von +60 mV im pH-Bereich der LPD-Lösungen zur Folge und führt zu einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht mit relativ ungleichmäßiger Dicke (Abb. 5.11b). Ähnliche Beschichtungsergebnisse erhält man mit einem Doppellayer PDADMAC/PSS (Abb. 5.11d). Dagegen beobachtet man auf PSC-PDADMAC/PAA-Partikeln, die ein ähnliches  $\zeta$ -Potentialprofil aufweisen (Abbildung 5.4), eine deutlich gleichmäßigere LPD-Schicht (Abb. 5.11c). Bei Adsorption von PAH (Abb. 5.11e) oder einem Doppellayer PAH/PSS (Abb. 5.11f) wurden sehr gleichmäßige LPD-Schichten erhalten, die keine Einschlüsse von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln aus homogener Präzipitation in Lösung aufweisen. Die Oberflächenmorphologie deutet auf eine gleichmäßige und dichte heterogene Nukleation auf der gesamten Polymeroberfläche hin. Die LPD-Schichten auf PSC-PAH/PAA-Partikeln dagegen haben wiederum eine stärkere Oberflächenunebenheit, vergleichbar mit den Schichten auf PSC-PDADMAC/PAA-Partikeln.

Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt ist die Tatsache, dass die isoelektrischen Punkte von PSC-PAH/PAA- und PSC-PAH/PSS-Partikeln mit pH 3,3 bzw. pH 3,7 zwischen den beiden pH-Werten der LPD-Lösungen von 2,9 und 3,9 liegen. Somit haben diese Partikel in einer LPD-Lösung mit abgesenktem pH-Wert eine positive und in einer LPD-Lösung bei pH 3,9 eine leicht negative oder keine Oberflächenladung. Die REM-Untersuchung der  $\text{TiO}_2$ -Schichten zeigt jedoch keinerlei Unterschied zwischen den LPD-Schichten, die bei pH 2,9 und 3,9 abgeschieden wurden.

### 5.2.3 Vergleich der Substrate

Die Ergebnisse für die LPD-Beschichtung der beiden Latizes sind in Tabelle 5.1 gegenübergestellt. Ohne adsorbierte Polyelektrolyte sind beide Latizes negativ geladen und es findet keine LPD-Beschichtung statt. Auf PS-Partikeln kann nur bei pH 2,9 eine LPD-Beschichtung erzielt werden und das  $\zeta$ -Potential ist bei allen Polyelektrolytfunktionalisierungen negativ. Bei den LPD-Schichten auf dem Carboxylatlatex PSC ist die Schichtmorphologie bei pH 2,9 und 3,9 jeweils identisch. Die Adsorption eines Polykations auf den PSC-Partikeln hat bei pH 2,9 stets ein positives  $\zeta$ -Potential zur Folge, auch wenn anschließend eine Polyanion adsorbiert wird. Ein negatives  $\zeta$ -Potential wird nur mit PSC-PAH/PAA- und PSC-PAH/PSS-Partikeln bei pH 3,9 erreicht.

Aus dem IEP von  $\text{TiO}_2$  (Rutil) im Bereich von pH 5,6–6,2 [103, 104] lässt sich für den pH-Bereich der LPD-Synthese ein positives Oberflächenpotential ableiten. Dagegen ergaben  $\zeta$ -Potentialmessungen an homogen präzipitierten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in einer LPD-Lösung in Gegenwart von  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ein leicht negatives  $\zeta$ -Potential von  $-15$ – $-20$  mV im pH-

Bereich 3–4 [105]. Diese Werte stimmen gut mit eigenen Messungen überein, bei denen eine LPD-Lösung mit pH 2,9 in einer Messzelle auf 50 °C aufgeheizt und das  $\zeta$ -Potential *in situ* bestimmt wurde. Dabei wurde ein  $\zeta$ -Potential im Bereich von  $-14 - -24$  mV im Zeitintervall von 40–90 min. nach dem Aufheizen der Lösung gemessen. Die negative Ladung der TiO<sub>2</sub>-Partikel wird dabei auf die Adsorption in der Lösung vorhandener Anionen zurückgeführt.

**Tabelle 5.1:** Zusammenfassung der Beschichtungsergebnisse auf polyelektrolytmodifizierten Latexpartikeln (6 h LPD bei pH 2,9).

Polyelektrolytlayer	PS-Latex	PSC-Latex
ohne adsorbierte Polyelektrolyte	keine Beschichtung, homogene Nukleation	inselartige Beschichtung, homogene Nukleation
PDADMAC	inselartige Beschichtung, heterogene Nukleation	ungleichmäßige Schicht
PDADMAC/PAA	geschlossene, gleichmäßige Schicht	gleichmäßige Schicht
PDADMAC/PSS	keine Beschichtung, homogene Nukleation	ungleichmäßige Schicht
PAH	inselartige Beschichtung, heterogene Nukleation	sehr gleichmäßige Schicht
PAH/PAA	sehr ungleichmäßige Beschichtung	gleichmäßige Schicht
PAH/PSS	keine Beschichtung, homogene Nukleation	sehr gleichmäßige Schicht

Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass TiO<sub>2</sub>-Abscheidung auf Latexpartikeln mit Oberflächenladungen möglich ist, die in einem weiten Bereich variieren und sowohl positives wie negatives Vorzeichen haben können. Andererseits beobachtet man einen deutlichen Einfluss der Polyelektrolytlayer auf die Schichtmorphologie, wobei eine starke Abhängigkeit zwischen der Natur des Substrats und dem Effekt der Polyelektrolyte auf die LPD-Schicht besteht. Dies deutet darauf hin, dass über die Oberflächenladung hinaus auf molekularer Ebene weitere Faktoren entscheidenden Einfluss auf die Nukleation und das Wachstum der LPD-Schicht haben.

Die Adsorption von PDADMAC führt bei PS-Partikeln zu einer deutlichen Erhöhung der Keimdichte auf der Oberfläche, bei PSC–PDADMAC-Partikeln wird bereits eine geschlossene, aber noch ungleichmäßige Schicht erzielt. Die Adsorption von PAH hat auf PS-Partikeln einen ähnlichen Effekt wie PDADMAC, ermöglicht dagegen auf PSC-Partikeln sehr gleichmäßige Schichten.

Die Adsorption von PAA ist bei PS-Partikeln unabdingbar, um eine geschlossene  $\text{TiO}_2$ -Schicht zu erhalten. Bei PSC-Partikeln wird dagegen mit jeder der untersuchten Polyelektrolytkombinationen eine dicht geschlossene Schicht erhalten, was auf eine Beteiligung der oberflächengebundenen Carboxylatgruppen bei der Schichtbildung hindeutet. Dennoch sieht man bei Adsorption von PAA auf PSC-Partikeln einen Einfluss auf die Schichtmorphologie:  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf PSC-PDADMAC/PAA- und PSC-PAH/PAA-Substraten weisen eine sehr ähnliche Unebenheit auf, während die Schichten auf PSC-PDADMAC-Partikeln deutlich ungleichmäßiger und auf PSC-PAH-Partikeln sehr gleichmäßig sind.

Der Einfluss von PSS-Layern auf die  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung ist dagegen widersprüchlich. Bei der Adsorption auf PS-Partikeln wird die durch die kationischen Layer induzierte Nukleation verhindert und es findet keine Abscheidung auf dem Substrat statt. Dagegen kann bei PSC-Partikeln keinerlei Effekt auf die Schichtmorphologie gefunden werden. Dies steht im Kontrast den Arbeiten von De Guire *et al.*, in denen dichte  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf sulfonatfunktionalisierten SAM-Substraten und darauf adsorbierten PSS-Layern erhalten werden konnten [65].

#### 5.2.4 Schichtwachstum

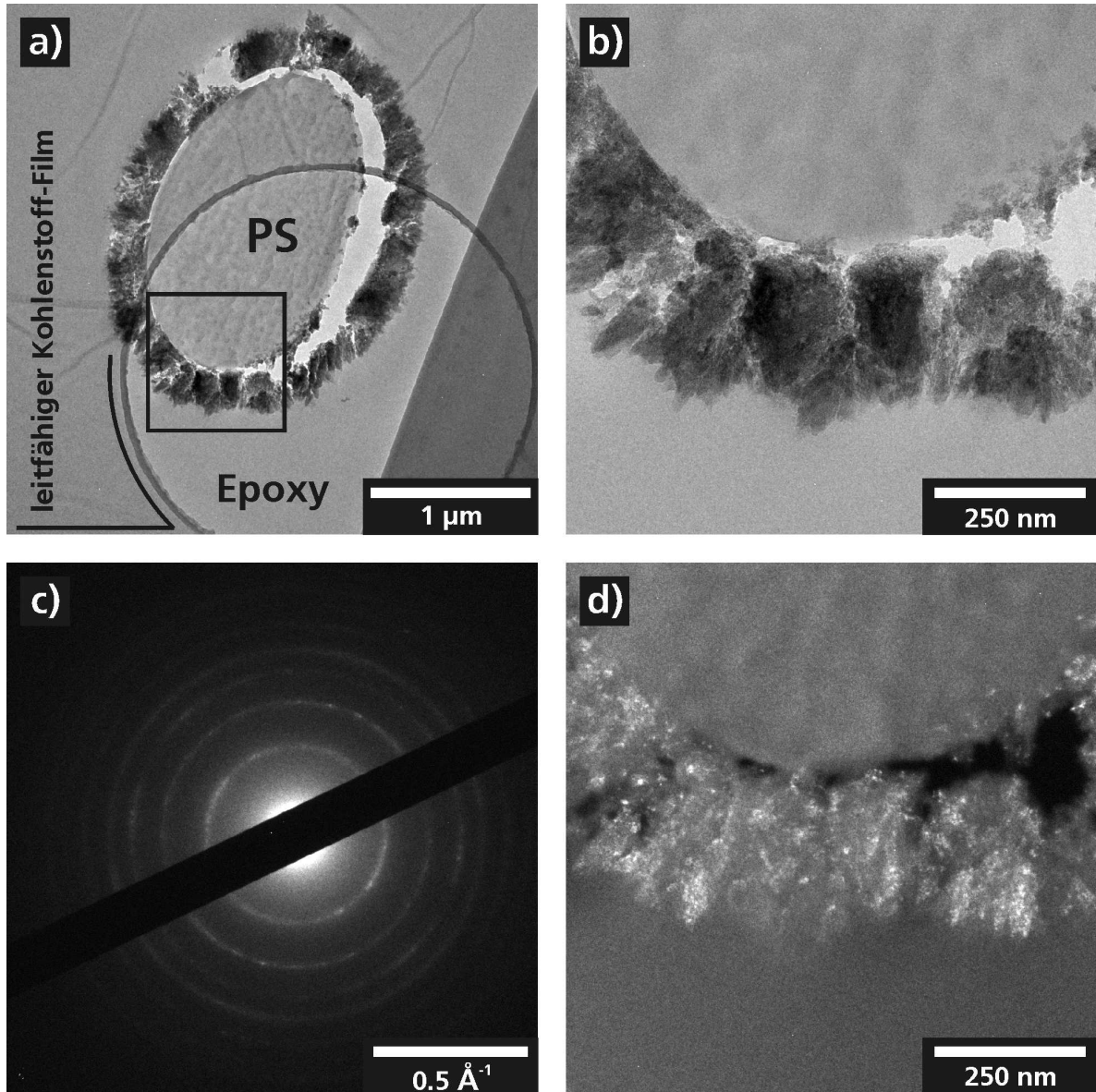
Als ein möglicher Mechanismus für die Abscheidung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf selbstorganisierten Monolagen (SAM) sulfonatfunktionalisierter Alkylsilane auf Si-Wafern wurde von Shin *et al.* eine Agglomeration von Nanopartikeln, die sich durch homogene Nukleation in der übersättigten Lösung bilden, auf der Substratoberfläche vorgeschlagen [55]. Die Autoren wiesen darauf hin, dass Schichtbildung nur unter experimentellen Bedingungen erzielt wurde, unter denen auch homogene Präzipitation von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln auftritt. Somit konkurriert während der Anfangsphase der Schichtabscheidung die Wechselwirkung der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel mit der SAM-Oberfläche, die zur Schichtbildung führt, mit der Wechselwirkung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel untereinander, die zur homogenen Präzipitation von  $\text{TiO}_2$ -Aggregaten führt. Berechnungen mit Hilfe der DLVO-Theorie [75] ergeben dabei ein attraktives Potential zwischen sulfonierten SAM-Oberflächen und kolloidalen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln durch van der Waals-Kräfte und, aufgrund der entgegengesetzten Ladung von Substrat- und Oxidpartikeloberfläche, zusätzlichen elektrostatischen Wechselwirkungen, die jedoch stark von der Ionenstärke der jeweiligen Beschichtungslösung abhängen [55]. Bei vollständiger Bedeckung der Substratoberfläche erfolgt das weitere Schichtwachstum durch Aggregation der Nanopartikel auf einer  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche, wobei die elektrostatische Wechselwirkung nun repulsiv ist. Es wurde jedoch gezeigt, dass hier das abstoßende Coulomb-Potential im Vergleich zu den van der Waals-Kräften vernachlässigbar ist [55], so dass Schichtwachstum wie auch Agglomeration der Nanopartikel in Lösung auftritt.

Dieser Abscheidungsmechanismus wird durch AFM-Aufnahmen von TiO<sub>2</sub>-Schichten, die durch Hydrolyse von TiCl<sub>4</sub> in 6 mol L<sup>-1</sup> HCl abgeschieden wurden [53], gestützt. Diese Schichten weisen Rauigkeiten in zwei unterschiedlichen Größenordnungen auf: Eine Oberflächenrauigkeit im Nanometerbereich, die aus der Größe der aggregierten Primärpartikel resultiert und eine Schichtunebenheit im Mikrometerbereich, die durch den Einbau größerer Partikelagglomerate aus homogener Präzipitation entsteht [54].

Auf unfunktionalisierten PS-Partikeln konnte nur nach Adsorption von PDADMAC und PAA eine geschlossene TiO<sub>2</sub>-Schicht abgeschieden werden. Abbildung 5.12 zeigt transmissionselektronenmikroskopische Querschnittsaufnahmen der relativ gleichmäßigen Schicht auf PS-PDADMAC/PAA-Partikeln. Nach 6 h LPD-Dauer sieht man eine lückenlose Bedeckung der Polymerpartikel mit einer Schichtdicke von 250–300 nm. Im Beugungsbild der Schicht treten ringförmige Anatas-Reflexe auf. Vereinzelt punktförmige Reflexe mit höherer Intensität weisen auf größere Kristallite oder Bereiche mit einheitlicher kristallographischer Orientierung hin. In der Dunkelfeldaufnahme sind die beugenden Bereiche als Nanokristalle mit einer Größe < 10 nm zu erkennen, vereinzelt treten nadelartige Bereiche mit einheitlicher Orientierung der Kristallite auf. Die Kristallitgröße korreliert dabei gut mit Röntgenbeugungsmessungen (Abschnitt 5.3.3), aus denen sich anhand der Halbwertsbreite des Anatas-(101)-Reflexes eine Kristallitgröße von ca. 12 nm ableiten lässt.

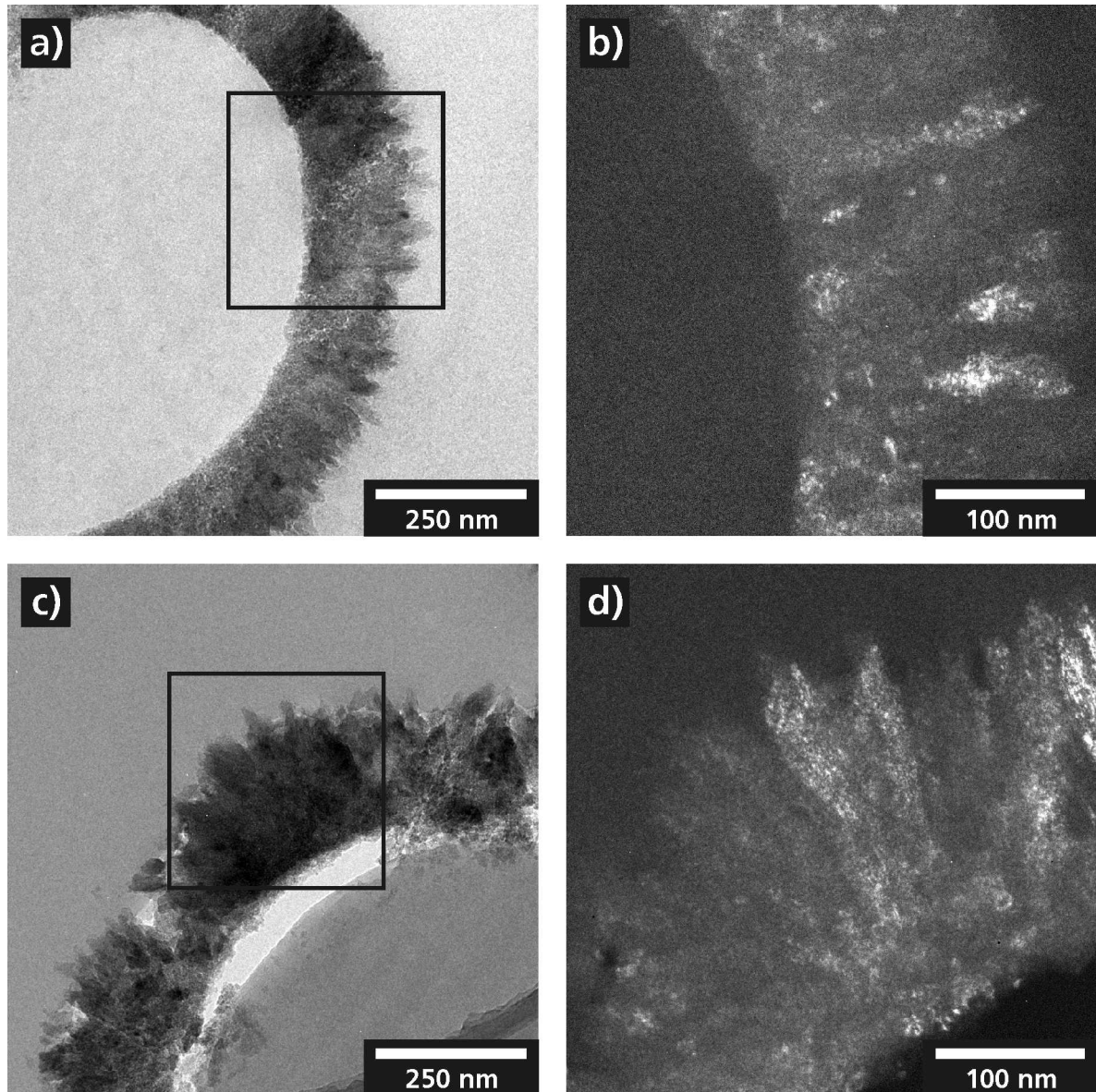
Ein direkter Vergleich des Schichtaufbaus sehr gleichmäßiger und unebener LPD-Schichten ist bei TEM-Aufnahmen von Schichten auf carboxylatfunktionalisierten Latexpartikeln möglich (Abbildung 5.13). Die Schicht auf PSC-PAH/PSS-Partikeln (Abb. 5.13a) weist bei einer gleichmäßigen Schichtdicke eine nanoskalige Rauigkeit auf, die bei allen TiO<sub>2</sub>-Oberflächen durch LPD-Abscheidung, sowohl Schichten als auch Partikel aus homogener Präzipitation zu beobachten ist. Zusätzlich zu dieser Rauigkeit weist die Schicht auf PSC-PDADMAC/PAA-Partikeln eine deutliche Schwankung der Schichtdicke auf (Abb. 5.13c). Die Dunkelfeldaufnahmen der beiden Proben (Abb. 5.13b und d) zeigen einen weitgehend ähnlichen Schichtaufbau wie Abbildung 5.12. Auch hier findet man eine nanokristalline Zusammensetzung der Schicht und es treten Bereiche mit einheitlicher Orientierung der Kristallite auf. Sowohl glatte als auch ungleichmäßige Schichten weisen eine kolumnare Struktur aus orientierten Nanokristalliten mit einer nadelartigen Morphologie an der Schichtoberfläche auf.

Eine ähnliche Schichtmorphologie, verbunden mit einer ausgeprägten Orientierung der Anatas-*c*-Achse senkrecht zur Substratoberfläche, die durch Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall des Primärstrahls bestätigt wurde, konnte bei der LPD-Beschichtung verschiedener makroskopisch planarer Substrate bei einem pH-Wert von 2,9 erzielt werden [7, 64, 65,



**Abbildung 5.12:** TEM-Aufnahmen der LPD-Schicht auf PS–PDADMAC/PAA-Partikeln (6 h Beschichtungsdauer, pH 2,9): (a) Übersichtsaufnahme eines beschichteten PS-Partikels. Querschnitte der in Epoxidharz eingebetteten Partikel wurden auf einem Probenträger mit einem Film aus leitfähigem Kohlenstoff aufgebracht. Die runde Öffnung befindet sich im Kohlenstoff-Film. Der markierte Bildausschnitt ist in (b) vergrößert. (c) Feinbereichsbeugungsbild des Bildausschnitts mit Anatas-Reflexen. (d) Dunkelfeldaufnahme des Bildausschnitts.





**Abbildung 5.13:** TEM-Querschnittsaufnahmen von LPD-Schichten auf Carboxylat-Latex (6 h Beschichtungsdauer, pH 2,9): (a) PSC-PAH/PSS-Partikel. (b) Dunkelfeldaufnahme des Bildausschnitts in (a) durch Beugung an der Anatas-(200)-Netzebene. (c) PSC-PDADMAC/PAA-Partikel. (d) Dunkelfeldaufnahme des Bildausschnitts in (c) durch Beugung an der Anatas-(112)-Netzebene.

105]. Für das Wachstum dieser Schichten wurde ein Abscheidungsmechanismus durch heterogene Nukleation und kolumnares Kristallwachstum auf dem Substrat vorgeschlagen. De Guire *et al.* diskutierten die Nukleation von Anatas mit der bevorzugten Orientierung polarer Kristallflächen senkrecht zu einer hydrophilen Substratoberfläche als eine mögliche substratinduzierte Ursache für kristallographisch orientierte Mineralisation [65].

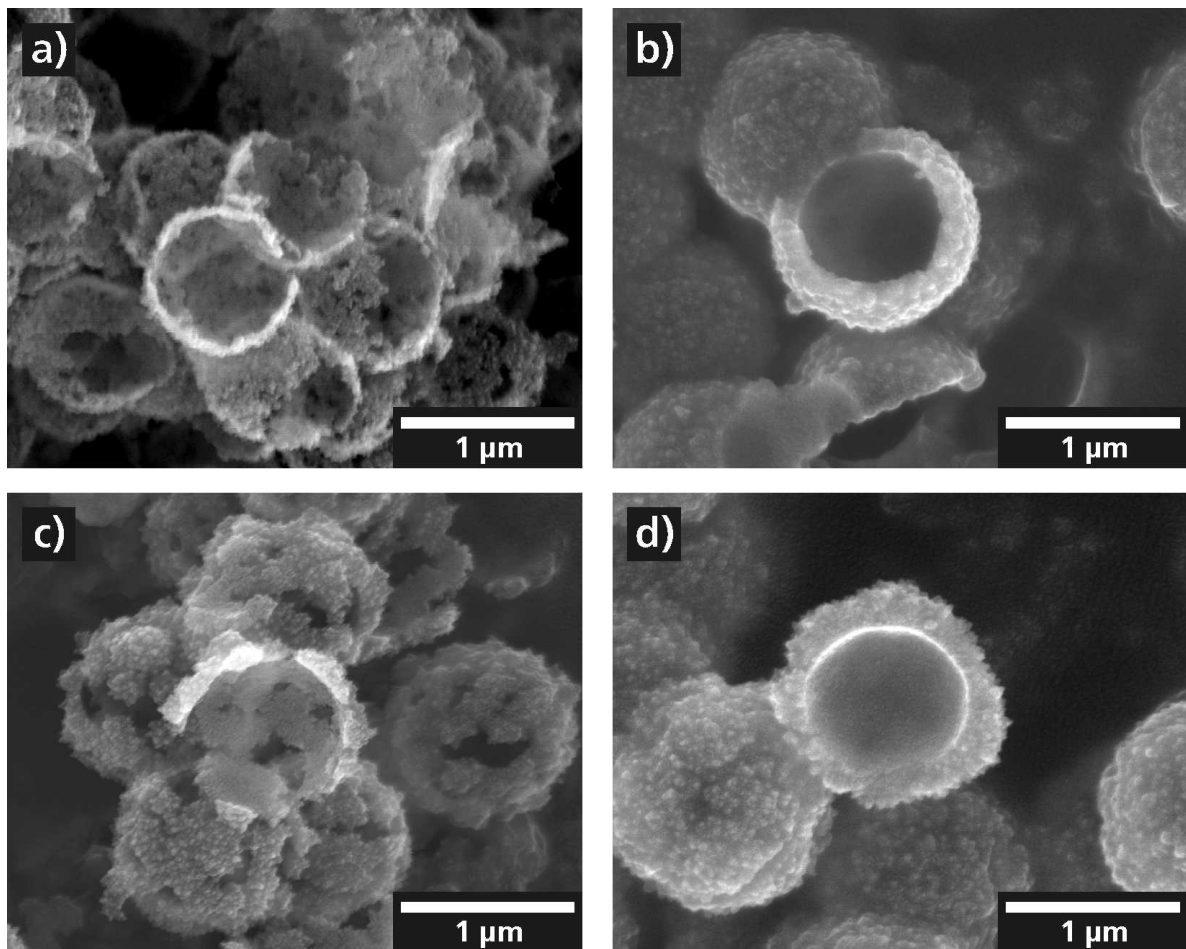
Orientierte Nukleation ist jedoch keine notwendige Voraussetzung für gerichtetes Schichtwachstum. Schichten mit hochgradiger Orientierung nadelförmiger Anataskristalle wurden aus wässrigen  $\text{TiOSO}_4$ -Lösungen in Gegenwart von Harnstoff abgeschieden, wobei das anisotrope Wachstum der Kristallite auf die selektive Adsorption von koordinierenden Spezies in der Beschichtungslösung wie Harnstoff auf den Kristallflächen parallel zur  $c$ -Achse zurückgeführt wurde, die zu einer Inhibierung des Kristallwachstums auf diesen Flächen führt [58]. Sobald eine vollständige Bedeckung des Substrats mit einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht erfolgt ist, kann das bevorzugte Wachstum entlang der  $c$ -Achse aufgrund der räumlichen Verhältnisse nur bei Kristalliten mit einer  $c$ -Achsenorientierung senkrecht zum Substrat erfolgen. Dies führt zu einem kolumnaren Schichtaufbau mit einheitlicher kristallographischer Orientierung [7]. Dieses Modell wird gestützt von der Beobachtung, dass der Grad der  $c$ -Achsenorientierung mit längerer Beschichtungszeit ansteigt [105]. Demzufolge wird die Orientierung der Schicht eher während des Wachstumsvorgangs als in der anfänglichen Nukleationsphase bestimmt.

Allerdings muss die kristallographische Orientierung der Schichten einen Wachstumsmechanismus durch Partikelaggregation nicht notwendigerweise ausschließen. Es wurde gezeigt, dass sowohl in natürlichen Systemen als auch unter Hydrothermalbedingungen gemäß einem „oriented attachment“-Mechanismus Einkristallwachstum durch Aggregation von Nanokristallen erfolgen kann [106, 107]. Dabei aggregieren kristalline Nanopartikel durch Anlagerung an übereinstimmenden Kristallflächen, wobei der Prozess durch die Eliminierung der Grenzfläche beim Kontakt der Partikel thermodynamisch begünstigt ist. Es konnte zudem gezeigt werden, dass das Kristallwachstum durch orientierte Aggregation durch oberflächenaktive Substanzen, die selektiv auf Kristallflächen adsorbieren, beeinflusst werden kann [108].

### 5.2.5 Abscheidungsraten

Der Einfluss der Polyelektrolytmodifikation von beiden Latexsubstraten auf die Qualität der LPD-Schichten reicht von dem Fehlen jeglicher Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem präzipitiernden  $\text{TiO}_2$  bis zur Mineralisation gleichmäßiger, dichter Schichten auf der Polymeroberfläche. Zwischen diesen beiden Extremfällen findet man Schichten unterschiedlicher Gleichmäßigkeit der Schichtdicke. Die zeitliche Entwicklung der Schichtmorphologie und

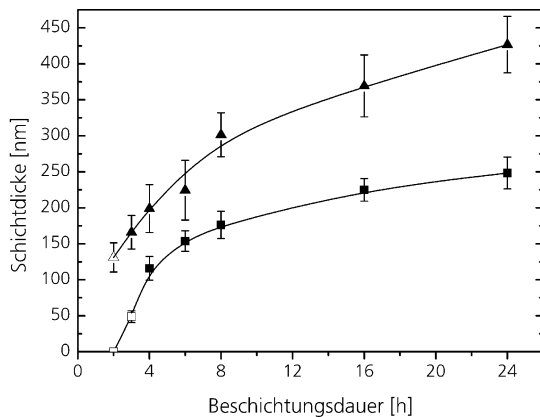
Schichtdicke in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit wurde anhand von REM-Aufnahmen der nach Kalzinieren der beschichteten Latexpartikel bei 600 °C an Luft zurückbleibenden TiO<sub>2</sub>-Hohlkapseln verfolgt.



**Abbildung 5.14:** REM-Aufnahmen kalzinierter Hohlkugeln nach 3 h (a) bzw. 6 h (b) LPD auf PSC-PAH und nach 2 h (c) bzw. 6 h (d) LPD auf PSC-PAH/PAA.

Abbildung 5.14 zeigt REM-Aufnahmen der Schichten auf PSC-PAH- und PSC-PAH/PAA-Partikeln kurz nach der Abscheidung erster Präzipitate und nach 6 h LPD-Dauer. Nach 2 h in der LPD-Lösung ist auf PSC-PAH-Oberflächen noch keine Abscheidung feststellbar, während PSC-PAH/PAA-Partikel bereits teilweise mit TiO<sub>2</sub>-Präzipitaten bedeckt sind. Nach 3 h Beschichtungsdauer sind die PSC-PAH-Partikel fast vollständig mit einer gleichmäßigen dünnen TiO<sub>2</sub>-Schicht von ca. 50 nm Dicke bedeckt (Abbildung 5.14a). Nach 6 h Beschichtungsdauer sind die PSC-PAH-Partikel mit einer glatten Schicht bedeckt (Abbildung 5.14b). Die gleichmäßige Schichtdicke deutet darauf hin, dass ein Einbau größerer Partikelaggregate aus homo-

gener Präzipitation in der Beschichtungslösung nicht stattfindet. Bereits nach 2 h sind PSC-PAH/PAA-Partikel unvollständig mit inselartigen  $\text{TiO}_2$ -Präzipitaten bedeckt, die eine Dicke von ca. 130 nm erreichen (Abbildung 5.14c). Bei längerer Beschichtungszeit bildet sich ebenfalls eine dicht geschlossene  $\text{TiO}_2$ -Schicht, die jedoch eine ungleichmäßigere und bei gleicher Beschichtungsdauer deutliche größere Schichtdicke aufweist (Abbildung 5.14d).



**Abbildung 5.15:**  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke auf PSC-PAH- (■) und PSC-PAH/PAA-Partikeln (▲) in Abhängigkeit von der LPD-Dauer (pH 2,9). Offene Symbole kennzeichnen eine unvollständige Bedeckung der Substratoberfläche.

Die Dicke der  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf PSC-PAH- und PSC-PAH/PAA-Partikeln in Abhängigkeit von der Beschichtungsdauer wurden anhand von REM-Aufnahmen geöffneter kalzinierter Hohlkugeln gemessen und ist in Abbildung 5.15 aufgetragen. Der Ausbrand der Templatpartikel ist dabei mit einer Schrumpfung der keramischen Kapseln um ca. 7,5 % verbunden, die auf ein Sintern der LPD-Schichten zurückgeführt werden kann [13]. Nach kurzen Beschichtungszeiten ist die Substratoberfläche noch teilweise unbedeckt, was in der grafischen Auftragung der Schichtdicken durch offene Symbole gekennzeichnet ist. Etwa eine Stunde nachdem erste Präzipitate auf der Latexoberfläche vorhanden sind, ist auf beiden Substraten eine geschlossene Schicht vorhanden. Allerdings hat die zusätzliche Adsorption von PAA auf PSC-PAH-Partikeln einen deutlichen Einfluss auf die Induktionszeit und die Dicke der abgeschiedenen Schicht.

Nach einer Induktionszeit von ca. 2 h scheiden sich auf PSC-PAH-Partikeln erste Präzipitate ab. Nach einem zunächst schnellen Schichtwachstum bis 4 h Beschichtungsdauer nimmt die Abscheidungsrate mit zunehmender Reaktionsdauer jedoch stetig ab und nach 24 h wird eine Schichtdicke von 250 nm erreicht. Dagegen findet man auf PSC-PAH/PAA-Partikeln nach 2 h LPD bereits eine unvollständige Bedeckung mit inselartigen Präzipitaten, die eine Dicke von ca. 130 nm erreichen. Obwohl auch hier die Abscheidungsrate bei längeren Beschichtungszeiten deutlich niedriger ist als zu Beginn der Reaktion, erhält man nach 24 h eine Schichtdicke von 430 nm.

Frühere Untersuchungen zu  $\text{TiO}_2$ -Abscheidungsrate auf planaren Substraten [6, 7, 65] und Latexpartikeln [13] ergaben, zumeist über eine Beschichtungsdauer von etwa 10 h, ein lineares Schichtwachstum. Messungen von Abscheidungsrate aus LPD-Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung mit einer Quarz-Mikrowaage [63] ergaben einen dreiphasigen Verlauf der LPD mit einem allmählichen Anstieg der Abscheidungsrate während der ersten 2–4 h nach Ansetzen der LPD-Lösung, einem konstanten Schichtwachstum bis ca. 10 h Beschichtungsdauer und einem allmählichen Absinken der Abscheidungsrate bei längeren Beschichtungszeiten.

Aus geometrischen Überlegungen folgt bei einer Partikelgröße von  $0,96 \mu\text{m}$ , dass sich die Oberfläche eines sphärischen Substrats bei einem Schichtwachstum von 200 nm um den Faktor 2 und bei einem Schichtwachstum von 400 nm um den Faktor 3,4 vergrößert. Aus diesem Grund ist bei einer zeitlich konstanten Bildung von  $\text{TiO}_2$  zu erwarten, dass sich das Wachstum der Schicht mit steigender Dicke verlangsamt. Um den Effekt der sich mit dem Schichtwachstum vergrößernden Substratoberfläche zu eliminieren, kann die Menge des abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$  durch Berechnung des Schichtvolumens aus der Differenz der Partikelradien abgeschätzt werden. Auf diese Weise findet man auf PSC-PAH/PAA-Partikeln während der ersten 6 h und zwischen 8–24 h Beschichtungsdauer eine annähernd konstante Materialabscheidung. Allerdings sinkt die Abscheidungsrate nach 6–8 h Beschichtungsdauer auf etwa  $1/3$  des Anfangswertes. Auf PSC-PAH-Partikeln findet zwischen 2–4 h nach Beginn der LPD schnelles Schichtwachstum statt. Dagegen nimmt die Abscheidungsrate bei längerer Beschichtungsdauer kontinuierlich ab und die Verlangsamung des Schichtwachstums übertrifft deutlich den durch die Oberflächenvergrößerung zu erwartenden Effekt.

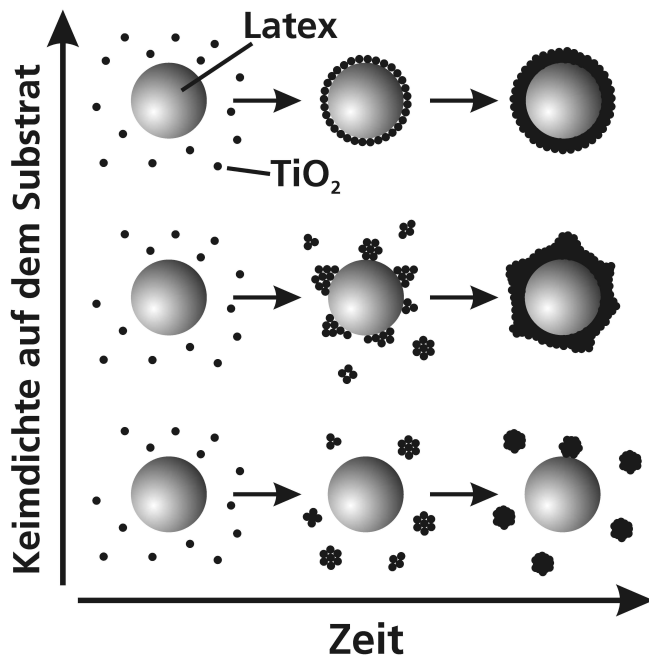
Die Fehlerbalken der Schichtdicken geben die Standardabweichung aus 25 Messwerten für die Schichtdicke wieder, die mittels Rasterelektronenmikroskopie an willkürlich ausgewählten Stellen mehrerer kalzinierter Hohlkugeln einer Probe gemessen wurden. Die Größe der Fehlerbalken stellt somit ein Maß für die Unebenheit der Schicht dar. Die Schwankungsbreite der Schichtdicke ist auf PSC-PAH/PAA-Partikeln deutlich größer als auf PSC-PAH. Die Schichtunebenheit bleibt dabei nach der Anfangsphase der Mineralisation auf beiden Substraten jeweils annähernd konstant. Auf PSC-PAH-Partikeln bleibt eine gleichmäßige Schichtdicke auch bei längeren Beschichtungszeiten erhalten, was darauf hinweist, dass ein Einbau größerer, durch homogene Präzipitation in Lösung entstandener  $\text{TiO}_2$ -Partikel, nicht erfolgt. Entsprechend beobachtet man auf PSC-PAH/PAA-Partikeln mit steigender Beschichtungszeit keine Verringerung der Schichtunebenheiten, was auf das Auftreten größerer  $\text{TiO}_2$ -Aggregate in Lösung hindeutet, die beim Schichtwachstum eingebaut werden.

Bei der Materialabscheidung durch Mineralisation aus übersättigten Lösungen wird ein schnelles Schichtwachstum im Allgemeinen auf die Abscheidung in Lösung gebildeter Primär-

partikel zurückgeführt. Damit verbunden ist der Einbau größerer Partikelaggregate aus der Beschichtungslösung, der zu einer ungleichmäßigen Schichtdicke führt. Ein solcher Aggregationsmechanismus wurde für die unorientierter Schichten vorgeschlagen [55]. Im Gegensatz dazu wird ein langsames Wachstum gleichmäßiger Schichten in Verbindung mit einer kristallographischen Orientierung als Resultat von heterogener Nukleation auf dem Substrat und Kristallwachstum bei niedriger Übersättigung interpretiert [58, 65, 105]. Auch hier ist ein schnelles Schichtwachstum mit einer ungleichmäßigen Schichtdicke verbunden und langsames Wachstum führt zu glatten Schichten, aber in beiden Fällen ist eine kolumnare Textur innerhalb der Schicht vorhanden (Abschnitt 5.2.4). Dabei ist zu betonen, dass diese unterschiedlichen Abscheidungsmechanismen im Allgemeinen in Verbindung mit der Zusammensetzung der Mineralisationslösung und dabei insbesondere dem vorherrschenden Grad der Übersättigung diskutiert werden. In dieser Arbeit hingegen werden die Abscheidungsbedingungen nicht variiert und die Unterschiede der Schichtdicke und -morphologie sind auf die Oberflächenfunktionalisierung der Substrate zurückzuführen.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 5.14 zeigen, dass die Unterschiede in der Schichtmorphologie bereits im Anfangsstadium der Materialabscheidung verursacht werden. Es ist hierbei schwierig, eine Aussage zu treffen, ob die anfängliche  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung durch heterogene Nukleation auf dem Substrat oder durch Anlagerung kolloidaler Partikel aus homogener Nukleation erfolgt. Allerdings wäre bei einer Begünstigung der heterogenen Nukleation auf der Substratoberfläche durch die Oberflächenmodifikation eine Verringerung der Induktionszeit zu erwarten. Tatsächlich ist die Induktionszeit für gleichmäßige Schichten auf PSC-PAH-Partikeln gegenüber dem Auftreten einer inselartigen Beschichtung bei niedriger Keimdichte auf PSC-PAH/PAA-Partikeln deutlich erhöht. Weiterhin ist anzumerken, dass bei einem langsamen Wachstum glatter Schichten trotz der erhöhten Induktionszeit für die Keimbildung auf dem Substrat keine homogene Präzipitation in der Beschichtungslösung auftritt.

Die Beobachtung, dass eine gleichmäßige Bedeckung des Substrats in Verbindung mit einer Verringerung homogener Präzipitation auftritt, wohingegen die Bildung ungleichmäßiger Schichten durch das schnelle Wachstum inselartiger Bereiche gekennzeichnet ist, kann mit Hilfe eines Aggregationsmechanismus (Abbildung 5.16) erklärt werden. In diesem Fall lässt sich die Materialabscheidung durch kolloidale Wechselwirkungen zwischen den  $\text{TiO}_2$ -Primärpartikeln und der Substratoberfläche einerseits und der Wechselwirkung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel untereinander andererseits beschreiben [55]. Dabei konkurriert die Anlagerung von  $\text{TiO}_2$ -Keimen aus der Lösung auf der Substratoberfläche, die zu einer gleichmäßigen Beschichtung führt, mit der Aggregation der  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die eine inselartige Abscheidung auf dem Substrat und homogene Präzipitation begünstigt. Das effiziente Einfangen kolloidaler Keime durch die Sub-



**Abbildung 5.16:** Schematische Darstellung des Schichtwachstums: Gleichmäßige Schichten entstehen durch eine hohe Keimdichte auf dem Substrat durch die Anlagerung von primären  $\text{TiO}_2$ -Partikeln aus der Lösung (oben). Die Agglomeration der in Lösung gebildeten Keime konkurriert mit der Abscheidung auf dem Substrat und führt bei geringerer Keimdichte zu einer höheren Schichtunebenheit (Mitte). Ohne Wechselwirkungen zwischen Substratoberfläche und den primären  $\text{TiO}_2$ -Keimen tritt nur homogene Präzipitation auf (unten).

stratoberfläche könnte dabei ein Ursache für eine Unterdrückung der homogenen Präzipitation sein. Sobald das Substrat vollständig bedeckt ist, erfolgt die weitere Schichtabscheidung durch Ablagerung der Kolloidpartikel auf der entstandenen  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche.

Da die Beschichtung aus einer übersättigten Lösung sowohl durch Präzipitation als auch durch Kristallwachstum auf dem bereits abgeschiedenen Material erfolgen kann, ist es denkbar, dass das rapide Absinken der Abscheidungsraten nach 6–8 h Beschichtungsdauer (Abbildung 5.15) auf eine Änderung im Mineralisationsmechanismus zurückzuführen ist. Hierbei ist ein Wechsel von einer schnellen Präzipitation bei hoher Übersättigung der Lösung zu Beginn der Beschichtung hin zu einem langsameren Kristallwachstum auf der Schicht bei niedriger Übersättigung möglich. Somit können die unterschiedlichen Abscheidungsraten zu Beginn der LPD auf den Einfluss des Substrats zurückgeführt werden. Dagegen fällt es schwerer, eine treffende Erklärung für die unterschiedlichen Wachstumsraten nach längerer Beschichtungsdauer zu finden, wenn die Materialabscheidung auf der  $\text{TiO}_2$ -Schicht erfolgt, so dass ein Einfluss der Substratfunktionalisierung auf das Schichtwachstum ausgeschlossen werden kann. Bei längerer Versuchsdauer treten jedoch störende Effekte wie Mineralisation auf dem Reaktionsgefäß und eine Agglomeration der beschichteten Latexpartikel auf, die zu einer wachsenden Ungenauigkeit der gemessenen Werte führen.

**Tabelle 5.2:** Schichtdicken nach 6 h TiO<sub>2</sub>-LPD auf PSC-Partikeln.

Polyelektrolytlayer	LPD	Schichtdicke	Standardabw.
	pH-Wert	[nm]	[nm]
PAH	2,9	153	14
	3,9	161	15
PAH/PAA	2,9	225	42
	3,9	199	22
PAH/PSS	2,9	186	18
	3,9	176	17

In Tabelle 5.2 sind die Schichtdicken nach 6 h LPD auf PSC-Partikeln, die durch Adsorption von PAH und PAH/PAA bzw. PAH/PSS funktionalisiert wurden, zusammengefasst. Bei einem pH-Wert der LPD-Lösung von 2,9 erreicht die Schicht auf PSC-PAH/PAA-Partikeln die 1,5-fache Dicke der Schicht, die auf PSC-PAH-Partikeln abgeschieden wurden. Dagegen führt die Adsorption von PSS auf PSC-PAH-Latex nur zu einer geringfügig höheren Schichtdicke. Berücksichtigt man die Standardabweichungen der Messwerte, die in den meisten Fällen etwa 10 % ausmachen, lässt sich keine Auswirkung der Adsorption von PSS auf die Abscheidungsrate feststellen. Auch der Effekt, den der pH-Wert der LPD-Lösung auf die Dicke der Schichten hat, liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Messung und ist damit deutlich schwächer als der Einfluss der adsorbierten Polyacrylsäure.

### 5.2.6 Schlussfolgerungen

Bereits die einmalige Adsorption einer Polyelektrolytschicht bzw. eines Polyionenpaars durch sukzessive Adsorption zweier Polyelektrolyte wurde erfolgreich als Oberflächenmodifizierung zur Steuerung der Mineralisation auf PS-Latexpartikeln eingesetzt. Die Art der Materialabscheidung in einer wässrigen Latexdispersion reicht dabei von ausschließlich homogener Präzipitation von TiO<sub>2</sub>-Partikeln in der Lösung bis zu einer gleichmäßigen Bedeckung der Polymerpartikel mit einer dichten anorganischen Schicht. Obwohl die Schichtbildung stark durch die adsorbierten Polyelektrolyte beeinflusst wird, funktioniert die LPD-Abscheidung auf Substraten, die einen weiten  $\zeta$ -Potentialbereich sowohl bei positiver als auch negativer Oberflächenladung umfassen. Somit lässt sich kein einfacher Zusammenhang zwischen der Oberflächenladung des Substrats und der TiO<sub>2</sub>-Abscheidung aus wässriger Lösung herstellen.

Eine unvollständige, inselartige TiO<sub>2</sub>-Abscheidung auf dem Substrat führt bei längerer Mineralisation zum schnellen Wachstum einer ungleichmäßigen Schicht, wohingegen die gleich-



mäßige Bedeckung des Substrats in der Anfangsphase der Mineralisation die Abscheidung glatter Schichten bei einer verringerten Wachstumsrate ermöglicht. Dies deutet darauf hin, dass die Abscheidungsrate auf dem Substrat und der Anteil der homogenen Präzipitation von der Wechselwirkung der Substratoberfläche mit den in der Beschichtungslösung gebildeten Keimen abhängt. Eine starke Affinität in der LPD-Lösung nukleierter  $\text{TiO}_2$ -Partikel zu dem Substrat resultiert in gleichmäßiger Materialabscheidung und einer Verringerung homogener Präzipitation. Eine schlechte Affinität bzw. eine niedrige Keimdichte auf dem Substrat begünstigt inselartiges Schichtwachstum und Aggregation der Primärpartikel in der Lösung. Somit lässt sich die Abhängigkeit der Schichtmorphologie von der Oberflächenfunktionalisierung des Substrats mit Hilfe eines Abscheidungsmechanismus durch Partikelaggregation in der Anfangsphase der  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung erklären.

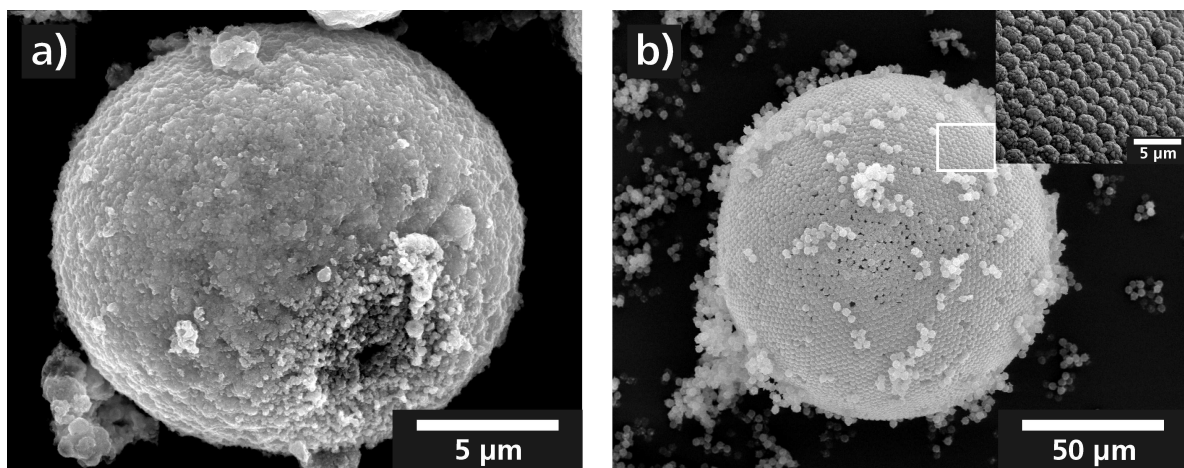
Dennoch weisen sowohl glatte als auch ungleichmäßige Schichten senkrecht zur Substratoberfläche kolumnare Strukturen mit einheitlicher Orientierung der Kristallite auf. Ein solches kolumnares Schichtwachstum mit einer  $c$ -Achsenorientierung der Anataskristallite wurde bereits bei  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf planaren Substraten, die bei gleicher Zusammensetzung der LPD-Lösung abgeschieden wurden, beobachtet und auf ein bevorzugtes Kristallwachstum entlang der  $c$ -Achse bei Kristalliten mit entsprechender Orientierung senkrecht zur Substratoberfläche zurückgeführt [7, 64, 65]. Die Entstehung einer kristallographischen Orientierung deutet somit auf eine zusätzliche Materialabscheidung durch Kristallwachstum auf der Schicht hin. Dies schließt jedoch ein Schichtwachstum durch den Einbau kolloidaler  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel nicht aus, wobei eine orientierte Anlagerung von Nanokristalliten auf der mineralisierten Schicht aus thermodynamischer Sicht begünstigt ist [107].

Für ein besseres Verständnis der Anforderungen an die Substrateigenschaften zur Steuerung der Flüssigphasenabscheidung sind daher weitergehende Untersuchungen erforderlich, ob eine heterogene Nukleation auf dem Substrat oder die Anlagerung kolloidaler Nanopartikel auf der Substratoberfläche die Voraussetzung für qualitativ hochwertige Schichten ist. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Qualität der LPD-Schichten durch eine gezielte Oberflächenfunktionalisierung deutlich verbessert werden kann.

Die Abscheidung geschlossener  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf Latexpartikeln liefert zunächst organisch-anorganische Kompositpartikel. Durch den Ausbrand der Polymerpartikel können dann anorganische Hohlkugeln hergestellt werden. Eine weitere Anwendungsperspektive für die Verwendung von Latexpartikeln als Substrat für die  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung ist die Möglichkeit der Selbstorganisation von monodispersen Latexpartikeln in Form von Kolloidkristallen, durch die Mineralisation von Templaten mit einer geordneten Oberflächenstruktur erreicht werden kann.

### 5.3 Mineralisation selbstorganisierter Latexpartikel

Durch die Beschichtung kolloidaler Latexpartikel und das anschließende Zersetzen der Templatpartikel auf chemischem Wege oder durch Thermolyse ist die Präparation von Hohlkapseln für die Anwendung als Füllstoffe oder Mikrocontainer möglich. Der Innendurchmesser der Hohlkugeln ist dabei bedingt durch die verfügbaren Syntheseverfahren für monodisperse Polymerlatizes [109, 110] auf einen Größenbereich von wenigen hundert Nanometern bis wenige Mikrometer beschränkt. In Abhängigkeit von dem Beschichtungsverfahren ist das erreichbare Aspektverhältnis von Wanddicke zu Kapseldurchmesser durch die minimale Schichtdicke begrenzt, die zum Aufbau einer geschlossenen und mechanisch stabilen Kapselwand erforderlich ist. Für die Präparation größerer mineralisierter Hohlkapseln eignen sich organische Mikrokapseln als Templat [111], die durch eine Vielzahl von Verfahren im Größenordnungen von typischerweise 1–1000  $\mu\text{m}$  hergestellt werden können [112]. Durch die LPD-Beschichtung erhält man hohle Kompositkapseln, die durch Ausbrand des Polymers in anorganische Mikrokapseln überführt werden können (Abbildung 5.17a). Aufgrund des Verhältnisses der Dicke der anorganischen Schicht von wenigen hundert Nanometern zur typischen Kapselgröße im Bereich von 10–20  $\mu\text{m}$  ist die Verwendung eines hohlen Templats auch vorteilhaft, um die Menge des durch Thermolyse zu entfernenden Materials zu begrenzen. Die Kapselgröße bzw. -größenverteilung sowie die Oberflächenstruktur der Kapselwand wird dabei durch das Herstellungsverfahren der organischen Mikrokapseln bestimmt. Der entscheidende Faktor für den Anteil fehlerfreier Hohlkapseln ist die Qualität der organischen Mikrokapseln.



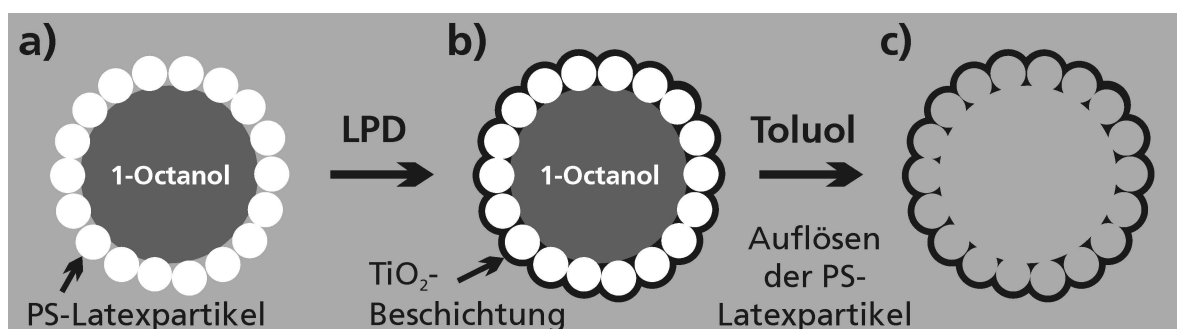
**Abbildung 5.17:** (a)  $\text{TiO}_2$ -Hohlkapsel durch LPD-Beschichtung einer Polyamid-Mikrokapsel (aus [111]). (b) Hohlkugel mit geordneter Oberflächenstruktur durch LPD-Beschichtung von PS-Latexpartikeln (aus [113]). Die sphärische Überstruktur entsteht durch spontane Selbstorganisation einer Monolage der Polymerpartikel im Flüssigkeitsfilm einer Schaumblase auf der Latexdispersion.

Ein neuartiger Lösungsweg zum Aufbau eines Templats für die Mineralisation anorganischer Mikrokapseln liegt in der Selbstorganisation von Latexpartikeln in sphärischen Überstrukturen. Diese Selbstorganisation wird durch die Adsorption einer Monolage der Polymerpartikel an der Phasengrenze von Schäumen [81] und Emulsionen [83,84] erreicht. Bei der Verwendung monodisperser Latexpartikel beobachtet man dabei häufig über weite Bereiche eine Anordnung in dichtester Kugelpackung. Abbildung 5.17b zeigt eine mineralisierte Hohlkugel, die durch  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung auf einer in der Latexdispersion aufgetretenen Schaumblase entstanden ist [113]. Die Kapselwand besteht dabei aus einer Monolage von PS-Partikeln, die durch die umgebende  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung dauerhaft fixiert sind. Die regelmäßige Anordnung der Polymerpartikel führt dabei zu einer hierarchisch strukturierten Kapseloberfläche, die sich aus der Packung der Templatpartikel und der Rauigkeit der darauf abgeschiedenen LPD-Schicht zusammensetzt. Die Mikrokapsel bleibt auch nach dem Ausbrand der Templatpartikel erhalten und das poröse  $\text{TiO}_2$ -Gerüst ermöglicht aufgrund seiner wabenartigen Innenstruktur eine sehr geringe Wandstärke im Verhältnis zum Kapseldurchmesser.

Das Konzept der Selbstorganisation von Latexpartikeln als Mikrokapseltemplat ermöglicht prinzipiell die Einstellung der Kapselgröße weitgehend unabhängig von der Größe der Templatpartikel. Die Größe der Latexpartikel ermöglicht es, die Wandstärke bei Kompositkapseln und die Größe der Makroporen der anorganischen Kapseln einzustellen. Die Mineralisation von latexstabilisierten Schäumen konnte jedoch nur in Einzelfällen auf der Oberfläche der Beschichtungslösung beobachtet werden. Um eine gezielte Synthese mineralisierter Mikrokapseln zu ermöglichen, muss die Selbstorganisation der Latexpartikel in der Beschichtungslösung dispergiert erfolgen. Zu diesem Zweck eignet sich die Emulgierung einer hydrophoben Flüssigkeit in der Latexdispersion, so dass eine feststoffstabilisierte Öl-in-Wasser-Emulsion (Pickering-Emulsion) entsteht [75].

### 5.3.1 $\text{TiO}_2$ -Abscheidung auf latexstabilisierten Emulsionen

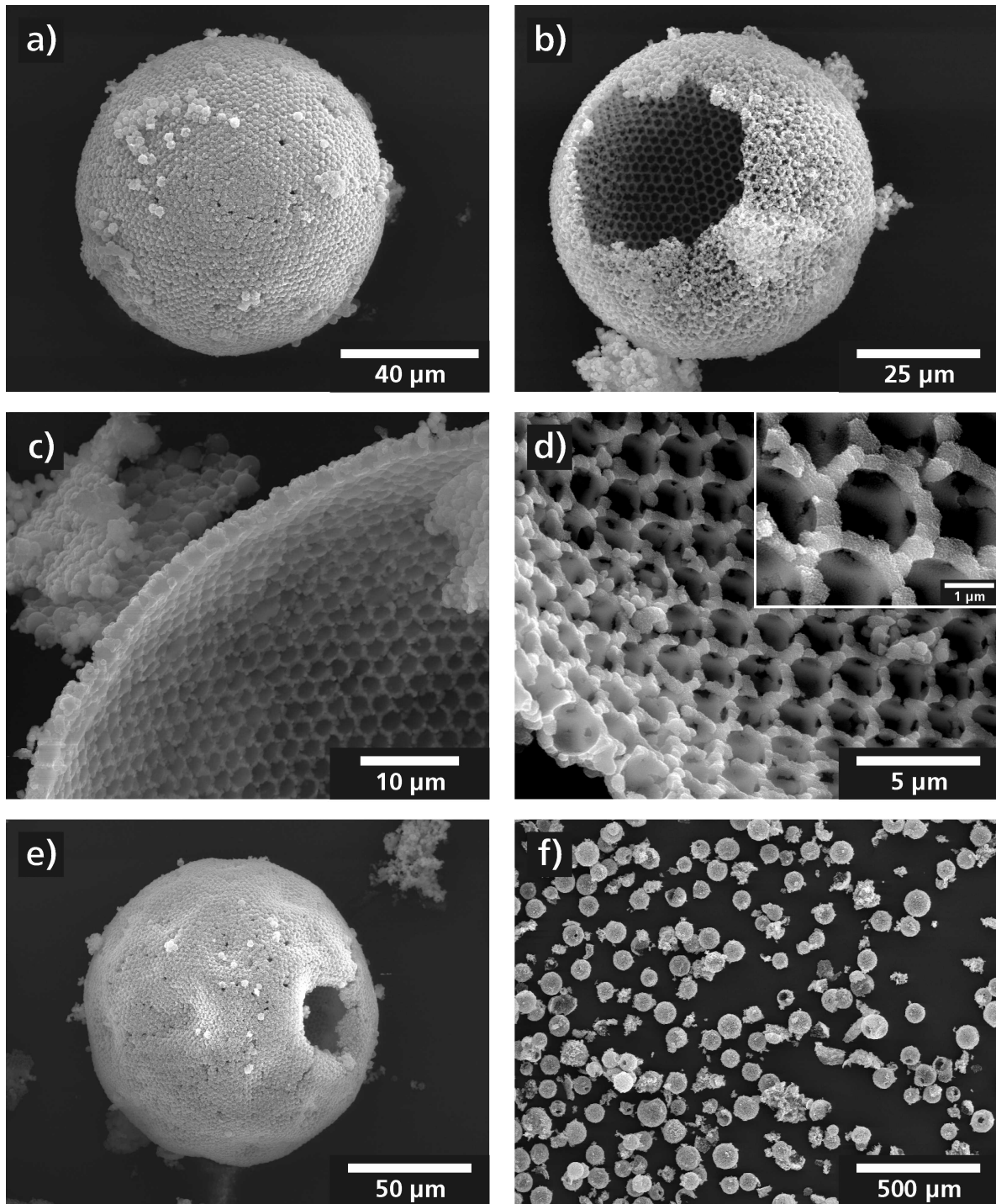
Die Darstellung mineralisierter Mikrokapseln mit einer strukturierten Kapselwand wurde durch die  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung auf selbstorganisierten PS-Latexpartikeln erreicht (Abbildung 5.18). Die sphärische Anordnung der Templatpartikel erfolgt dabei auf der Phasengrenze einer Öl-in-Wasser-Emulsion von 1-Octanol, die durch die Anlagerung der Polymerpartikel stabilisiert wird (Pickering-Emulsion). Durch die spontane Adsorption der kolloidalen Latexpartikel auf der Phasengrenze entstehen hohle Suprapartikel mit einer mikrostrukturierten Oberfläche [83,84] mit einer ausreichenden Stabilität, die eine Beschichtung in einer LPD-Lösung erlaubt.



**Abbildung 5.18:** Schematische Darstellung der Mineralisation selbstorganisierter PS-Latexpartikeln zur Herstellung poröser TiO<sub>2</sub>-Mikrokapseln: (a) Stabilisierung einer Öl-in-Wasser-Emulsion durch Selbstorganisation von Latexpartikeln auf der Phasengrenze. (b) Einbringen der stabilisierten Emulsion in eine LPD-Lösung zur Abscheidung von TiO<sub>2</sub>. (c) Entfernen der Templatpartikel durch Auflösen in Toluol oder Thermolyse bei 600 °C.

REM-Aufnahmen von Mikrokapseln, die durch LPD auf selbstorganisierten Latexpartikeln erhalten wurden, sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Abb. 5.19a zeigt eine intakte Kompositkapsel mit einer geordneten Wandstruktur aus TiO<sub>2</sub>-beschichteten PS-Partikeln. Durch Thermolyse oder Herauslösen der PS-Partikel mit einem geeigneten Lösungsmittel erhält man stabile anorganische Hohlkapseln mit poröser Kapselwand. In Abb. 5.19b sind Außen- und Innenseite der Wand einer geöffneten kalzinierten Kapsel zu erkennen. Auf der Innenseite der Kapsel sieht man deutlich die geordneten Makroporen, die durch den Ausbrand der Latexpartikel entstehen.

Ein Querschnitt durch die Kapselwand mit Blick auf die Innenseite der Kapsel (Abb. 5.19c) verdeutlicht den Kompositcharakter der Wandstruktur, der durch die Mineralisation in den Zwickeln einer Monolage von PS-Partikeln in dichtester Kugelpackung entsteht. Auf der Innenseite der Kapselwand erkennt man die Kalotten der Templatpartikel, die durch den Kontakt mit der Octanolphase des Emulsionstropfens unbeschichtet geblieben sind. Der Anteil der Partikeloberfläche, der unbeschichtet bleibt, ist von der Eindringtiefe in die Ölphase und damit dem Randwinkel, den die Phasengrenze mit der Tangente der Polymeroberfläche einschließt, abhängig [82]. Somit ist die Wandstruktur auf der Innenseite der Kapsel von den Polaritäten der beiden flüssigen Phasen und der Benetzbarkeit der Polymerpartikel abhängig. Durch den Ausbrand der Polymerpartikel entsteht auf der Innenseite der Kapselwand ein geordnetes Netzwerk aus miteinander verbundenen Makroporen (Abb. 5.19d). Die hexagonale Anordnung der Latexpartikel hinterlässt ein wabenartiges TiO<sub>2</sub>-Gerüst, das eine hohe mechanische Stabilität bei einer TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke von wenigen hundert Nanometern ermöglicht.



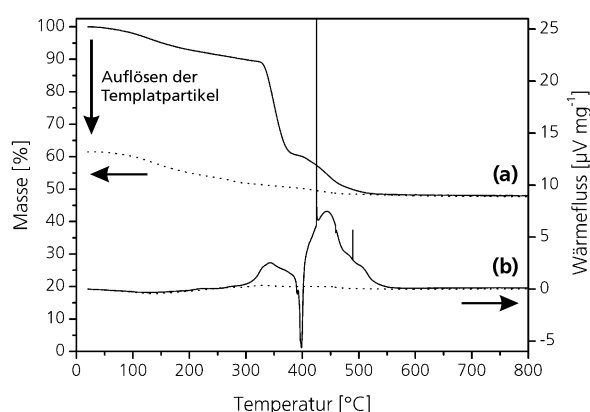
**Abbildung 5.19:** REM-Aufnahmen von  $\text{TiO}_2$ -PS-Kompositkapseln (linke Spalte) und anorganischen Kapseln nach Ausbrand des Polymertemplats (rechte Spalte): (a) Geschlossene Hohlkapsel. (b) Geöffnete kalzinierte Kapsel. (c) Querschnitt und Innenseite einer Kapselwand bestehend aus einer Monolage mineralisierter Latexpartikel. (d) Innenseite des  $\text{TiO}_2$ -Gerüsts nach Ausbrand der Templatpartikel. (e) Offene Kompositkapsel. Man erkennt deutlich den nach innen gewölbten Rand der Öffnung und die nach innen gewölbten Stellen. (f) Übersichtsaufnahme kalzinierte Kapseln.

Häufig beobachtet man bei den mineralisierten Emulsionstropfen deutliche Abweichungen von der idealen Kugelform wie z. B. flache Bereiche, Einbuchtungen und Öffnungen mit nach innen gebogenem Rand (Abb. 5.19e). Eine mögliche Ursache für diese Abweichungen ist die Tendenz der Latexpartikel zur Selbstorganisation in dichtester Kugelpackung, die auf einer gekrümmten Oberfläche nicht ohne Fehlorderungen erreicht werden kann [114]. Die dabei auftretenden Defekte und Versetzungen in der Packung der Templatpartikel sind auf der Innenseite der Kapsel in Abb. 5.19b gut zu erkennen.

Die Übersichtsaufnahme in Abb. 5.19f nach dem Kalzinieren bei 600 °C zeigt eine hohe Ausbeute an Mikrokapseln in einem engen Größenbereich von ca. 50–100  $\mu\text{m}$  und belegt, dass die Templatpartikel bei der Beschichtung nahezu vollständig an der Phasengrenze der Emulsionstropfen organisiert waren. Man erkennt auch einige geöffnete Kapseln, die entweder durch mechanische Einwirkung bei der Präparation zerstört wurden oder aus einer unvollständigen Bedeckung des Octanoltropfens mit Latexpartikeln resultiert.

### 5.3.2 Entfernen der Templatpartikel und Kalzinierung

Das Entfernen der PS-Templatpartikel sowohl durch Herauslösen mit Toluol als auch durch thermische Zersetzung in Luftatmosphäre wurde mittels Differenzialthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht (Abbildung 5.20). Zum Vergleich der Probenzusammensetzungen beim Durchlaufen des Temperaturprofils der DTA/TG-Messung wurden die Massenanteile der mit Toluol behandelten Probe auf den Anfangswert (100 %) der unbehandelten Probe bezogen, indem der Massenverlust durch das Auflösen der PS-Partikel, typischerweise im Bereich von 35–38 %, berücksichtigt wurde.



**Abbildung 5.20:** TG (a) und DTA (b) in synthetischer Luft von Hohlkapseln  $\text{TiO}_2$ -beschichteter PS-Latexpartikel (—) und dem  $\text{TiO}_2$ -Gerüst nach Auflösen der PS-Partikel mit Toluol (---). Zum Vergleich der beiden Probenzusammensetzungen wurden alle TG-Werte auf die Anfangsmasse der PS- $\text{TiO}_2$ -Kompositkapseln bezogen, indem der Massenverlust durch Auflösen des Templats in Toluol berücksichtigt wurde.

Im Temperaturbereich unterhalb 320 °C findet bei den unbehandelten Kompositkapseln einen Massenverlust von annähernd 10 % statt, der auf das Entweichen von adsorbiertem Wasser zurückgeführt werden kann. Zwischen 320 °C und 550 °C folgt ein starker Massenverlust, der von breiten exothermen DTA-Signalen begleitet wird und den Ausbrand der Polymerpartikel kennzeichnet. Bei höheren Temperaturen tritt kein weiterer Massenverlust auf und es verbleibt ein Rückstand von 48,3 % der Anfangsmasse.

Der Massenverlust der in Toluol dispergierten Probe unterhalb von 320 °C durch desorbierendes Wasser ist vergleichbar mit dem der Kompositkapseln. Im Temperaturbereich von 320–550 °C beobachtet man nach Auflösen des Polymertemplats einen Massenverlust von weniger als 5 % der ursprünglichen Kompositkapseln und es findet kein signifikanter Wärmefluss statt. Dieser Massenverlust kann entweder dem Ausbrand von organischen Rückständen, die nach dem Auflösen mit Toluol in der Kapselwand verblieben sind, oder dem Entweichen flüchtiger Verbindungen aus der LPD-Schicht, die aus Verunreinigungen wie  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{F}^-$  resultieren [2], erklärt werden. Auch hier ist der Massenverlust nach Aufheizen auf 550 °C abgeschlossen und die Summe der Massenverluste aus dem Herauslösen der Polymerpartikel und der thermischen Zersetzung entsprechen dem Massenverlust bei Thermolyse der unbehandelten Kapseln.

Der Vergleich der beiden TG-Kurven belegt das effiziente Entfernen der organischen Templatpartikel mit Toluol bei Raumtemperatur. Weiterhin wird deutlich, dass, wenn überhaupt, nur ein geringer Teil des Massenverlusts bei den Kompositkapseln zwischen 320 °C und 550 °C auf das Entweichen von Nebenprodukten der LPD-Reaktion zurückzuführen ist.

Zur weiteren Charakterisierung der abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Schichten hinsichtlich Porosität und photokatalytischer Eigenschaften wurden die Polymerpartikel mittels Lösen in Toluol entfernt und die verbleibenden anorganischen Kapseln bei verschiedenen Temperaturen im Muffelofen an Luft getempert. In Tabelle 5.3 sind die Eigenschaften und Zusammensetzungen der Proben in den verschiedenen Stadien der Präparation zusammengefasst. Die Probenzusammensetzung wurde auf der Grundlage des Massenverlusts bezogen auf die Masse ursprünglich synthetisierten Kapseln berechnet, wobei gemäß der DTA–TG-Messung (Abbildung 5.20) ein vollständiger Ausbrand der Organik nach Kalzinieren bei 600 °C angenommen wurde. Die Skelettdichten der Proben reichen dabei von einer effektiven Dichte der Kompositkapseln von  $1,80 \text{ g cm}^{-3}$  bis zu einem Wert von  $3,67 \text{ g cm}^{-3}$  der bei 600 °C getemperten Kapseln, die sich bereits deutlich der Dichte von Anatas von  $3,84 \text{ g cm}^{-3}$  [115] annähert.

**Tabelle 5.3:** Massenverlust und Zusammensetzung der Hohlkapseln in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur.

Probe	Temperatur <sup>a</sup>	Masse <sup>b</sup> (%)	Probenzusammensetzung <sup>c</sup>		effektive Dichte bzw. Skelettd. [g cm <sup>-3</sup> ]
			organischer Rückstand (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	
Komposit	—	100,0	50,2	49,8	1,80
Templat gelöst	—	64,6	22,9	77,1	2,91
Kalzinert bei	200 °C	60,1	17,1	82,9	3,18
Kalzinert bei	300 °C	55,2	9,8	90,2	3,49
Kalzinert bei	400 °C	51,5	2,7	97,3	3,56
Kalzinert bei	600 °C	49,8	0,0	100,0	3,67

<sup>a</sup>Die mit Toluol behandelte Probe wurde nach Aufheizen mit 10 K min.<sup>-1</sup> in Luftatmosphäre 3 h bei der angegebenen Temperatur gehalten. <sup>b</sup>Die verbleibenden Probenmassen sind jeweils auf die Masse der ursprünglichen Kompositkapseln bezogen. <sup>c</sup>Die Probenzusammensetzung wurde unter Annahme eines vollständigen Ausbrandes der organischen Bestandteile bei 600 °C berechnet. Oberhalb dieser Temperatur ist in der TG-Analyse kein weiterer Massenverlust zu verzeichnen.

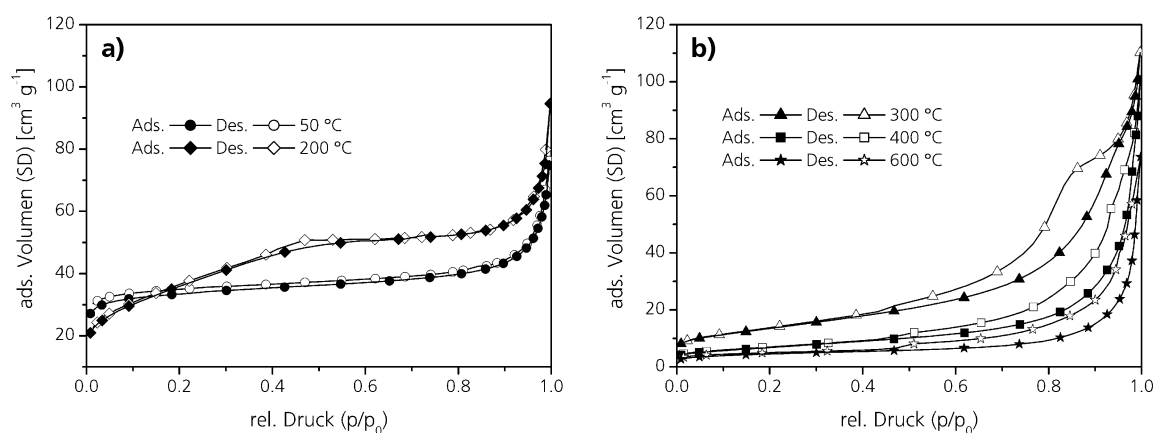
### 5.3.3 Charakterisierung der LPD-Schichten

#### Stickstoffadsorptionsmessungen

Die spezifische Oberfläche und Porenstruktur der Schichten in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur wurde mittels Stickstoffadsorptionsmessungen bestimmt. Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen sind in Abbildung 5.21 zusammengefasst. Vor dem Tempern der Kapseln weist das abgeschiedene TiO<sub>2</sub> Sorptionsisothermen des Typs II gemäß der Klassifizierung von Brunauer, Deming, Deming und Teller (BDDT) [116, 117] auf, die auf eine geringe Porosität der LPD-Schicht hindeuten. Tempern bei 200 °C führt zu einem steileren Anstieg des adsorbierten Volumens im niedrigen Druckbereich und dem Auftreten einer Hystereseschleife bei einem relativen Druck von 0,4–0,5, was auf einen Anstieg der spezifischen Oberfläche und das Entstehen von Mikroporen zurückzuführen ist. Beim Kalzinieren im Temperaturbereich von 300–600 °C erhält man schließlich Typ-IV-Isothermen mit einer geschlossenen Hystereseschleife im gesamten hohen Druckbereich aufgrund der Bildung von Mesoporen. Die spezifische Oberfläche des Materials nimmt beim Übergang von Typ-II-Isothermen zu Typ-IV-Isothermen stark zu und sinkt dann mit wachsender Kalzinierungstemperatur wieder ab.

Die nach der Theorie von Barrett, Joyner und Halenda (BJH) [95] aus den Desorptionsisothermen berechneten kumulativen und differenziellen Porenvolumina sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Das Tempern der TiO<sub>2</sub>-Kapseln bei 200 °C hat einen deutlichen Anstieg der Mi-



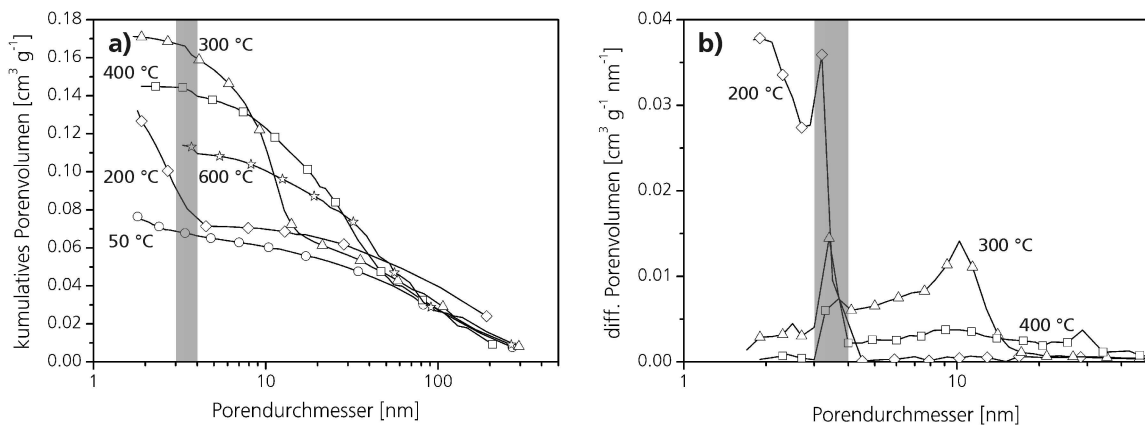


**Abbildung 5.21:** Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Stickstoff: (a) Hohlkapseln nach Herauslösen der PS-Templatpartikel (○) und zusätzlichem Tempern bei 200 °C (◇). (b) Mit Toluol behandelte Kapseln nach Kalzinieren bei 300–600 °C.

kroporosität zur Folge, zusätzlich entstehen kleinere Mesoporen mit 3 nm Durchmesser. Beim Kalzinieren mit 300 °C entwickeln sich Mesoporen in einem Größenbereich von 4–20 nm. Bei höheren Kalzinierungstemperaturen verbreitert sich die Größenverteilung dieser Mesoporen zunehmend, wobei eine Verschiebung hin zu größeren Porendurchmessern zu verzeichnen ist. Dagegen nimmt das gesamte Porenvolumen mit steigender Kalzinierungstemperatur ab. Ein interessanter Aspekt der Porengrößenverteilung in Abbildung 5.22b ist der ausgeprägte Peak im Bereich von 3–4 nm, der bei allen Temperaturen vorhanden ist. Obwohl das Porenvolumen in diesem Größenbereich mit der Kalzinierungstemperatur variiert, tritt keine Veränderung der Größe dieser Poren auf.

In Abbildung 5.23 sind die Porenvolumina, eingeteilt in drei Porengrößenbereiche entsprechend ihrem Auftreten in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur, dargestellt. Zusätzlich wurden Porosität und spezifische Oberfläche der Proben gegenübergestellt. Dabei lässt sich zwischen folgenden Arten von Poren unterscheiden:

- (i) Mikroporen mit Durchmessern  $< 3$  nm sind bereits in den bei 50 °C abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Schichten vorhanden. Nach Tempern bei 200 °C ist ein starker Anstieg des Mikroporenvolumens zu beobachten. Bei höheren Temperaturen nimmt das Porenvolumen in diesem Bereich wieder ab, so dass nach Tempern bei 600 °C keine Mikroporen mehr vorhanden sind.
- (ii) Mesoporen mit 3–4 nm Durchmesser bilden sich beim Tempern mit 200 °C. Wie bereits bei den Mikroporen (i) beobachtet, sind diese Poren bei 200 °C Kalzinierungstempera-

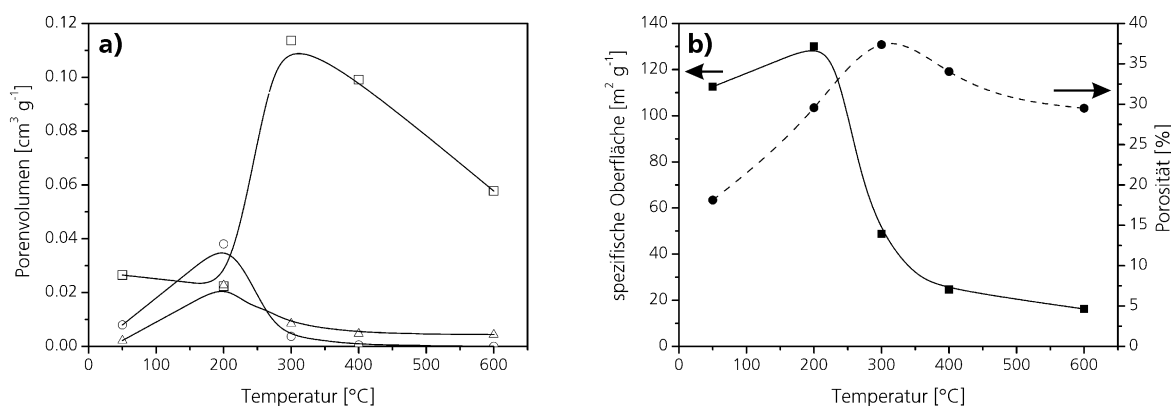


**Abbildung 5.22:** Kumulatives (a) und differenzielles Porenvolumen (b) nach BJH aus der Desorptionsisotherme nach Auflösen der PS-Partikel ( $\circ$ ) und anschließendem Tempern bei 200–600 °C. In Diagramm (b) sind die Werte für die nicht getemperten und bei 600 °C kalzinierten Kapseln aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die grau unterlegten Bereiche markieren einen Porengrößenbereich von 3–4 nm.

tur am stärksten ausgeprägt und das Porenvolumen sinkt im Temperaturbereich von 300–600 °C wieder. Im Unterschied zu den Mikroporen verschwinden diese Poren nicht vollständig, so dass bei allen Kalzinierungstemperaturen ein deutlicher Peak in der Porengrößenverteilung bei 3–4 nm vorhanden ist.

- (iii) Mesoporen mit Durchmessern zwischen 4 nm und 50 nm bilden sich bei Kalzinierungstemperaturen oberhalb 200 °C und sind bei 300 °C am stärksten ausgeprägt. Im Temperaturbereich unterhalb 300 °C entwickelt sich das Volumen dieser Poren gegenläufig zur spezifischen Oberfläche der Probe. Auch hier beobachtet man bei höheren Temperaturen ein stetiges Abnehmen des Porenvolumens, aber im Gegensatz zu den kleinen Mesoporen (ii) ist die Abnahme dieser Poren mit einer Verschiebung der größten Porendurchmesser von 20 nm nach 50 nm verbunden (Abbildung 5.22b).

Die Ergebnisse der Stickstoffsorptionsmessungen zeigen, dass die mittels LPD abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Schichten aufgrund von Mikroporen eine hohe spezifische Oberfläche haben (Abbildung 5.23). Diese Mikroporosität ist nach Tempern bei 200 °C am stärksten ausgeprägt und hat eine relativ hohe BET-Oberfläche von  $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  zur Folge. Diese Mikroporen verschwinden bei höheren Temperaturen vermutlich aufgrund von Kornwachstum der  $\text{TiO}_2$ -Partikel, verbunden mit der Ausbildung von Mesoporen und einem deutlichen Absinken der spezifischen Oberfläche. Mit steigender Kalzinierungstemperatur sinkt auch die Mesoporosität, was auf Sinterprozesse in der  $\text{TiO}_2$ -Schicht hindeutet.

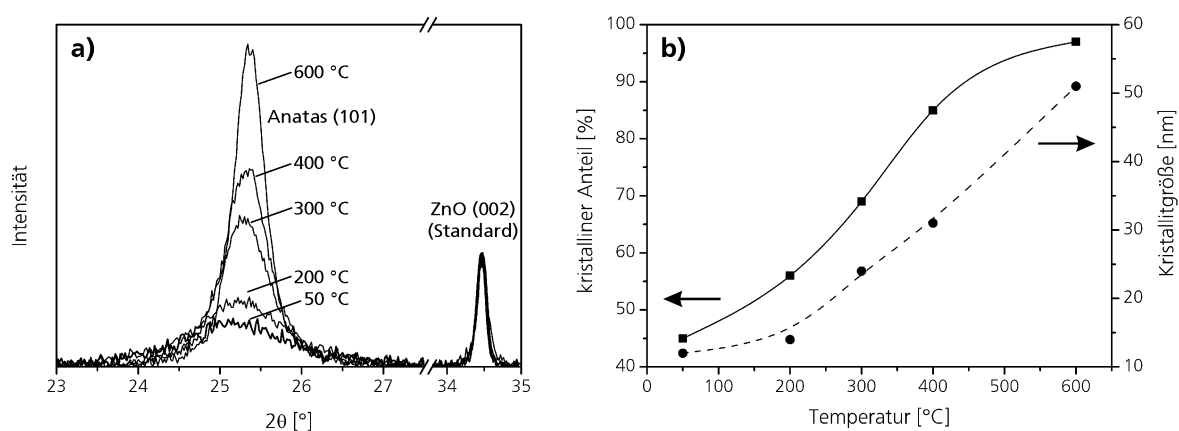


**Abbildung 5.23:** (a) Porenvolumen von Mikroporen  $< 3$  nm ( $\circ$ ), Mesoporen im Bereich 3–4 nm ( $\Delta$ ) und Mesoporen mit 4–50 nm ( $\square$ ) Durchmesser berechnet nach BJH aus der Desorptionsisotherme. (b) Spezifische Oberfläche (—) und Porosität (---, Mikro- und Mesoporen) in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur.

Der Volumenanteil der Mikro- und Mesoporen in der Kapselwand (Abb. 5.23b) wurde aus den Skelettdichten der Kapseln (Tabelle 5.3), die mittels Heliumpyknometrie bestimmt wurden, und dem Gesamtporenvolumen nach BJH berechnet. Die Porosität steigt mit wachsender Kalzinierungstemperatur bis 300  $^{\circ}\text{C}$  an, wo aufgrund der Mesoporen eine maximale Porosität von 37% erreicht wird. Bei höheren Temperaturen sinkt die Porosität wieder ab und erreicht bei 600  $^{\circ}\text{C}$  einen Wert von 30%.

Der Verlauf dieser Porosität ergibt sich aus der Überlagerung teilweise gegenläufiger Effekte. Eine kontinuierliche Erhöhung der Porosität resultiert aus dem stetigen Anstieg der Skelettdichte mit wachsender Kalzinierungstemperatur aufgrund des Entweichens flüchtiger Bestandteile aus der Schicht und der Kristallisation von amorphem  $\text{TiO}_2$ . Dieser Effekt wird bei Temperaturen unterhalb 300  $^{\circ}\text{C}$  durch die Bildung von Mesoporen begleitet. Der Rückgang der Porosität bei Temperaturen oberhalb 300  $^{\circ}\text{C}$  ist die Folge eines teilweisen Verschwindens der Mesoporen durch ein Sintern des Materials.

Da durch Stickstoffsorptionsmessungen nur Poren mit einem Durchmesser bis ca. 300 nm erfasst werden, bezieht sich die angegebene Porosität auf die Mikrostruktur des anorganischen Gerüsts und berücksichtigt nicht die Makroporen, die durch das Entfernen des Polymertemplats entstehen.



**Abbildung 5.24:** (a) Entwicklung des Reflex an der (101)-Netzebene von Anatas vor der Kalzinierung und nach Tempern bei 200–600 °C. Zur Normierung der Reflexintensitäten wurde den Proben jeweils 20 Mass.-% ZnO als externer Standard zugesetzt. (b) Der kristalline Anteil (—) und die Kristallitgröße (---) in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur wurden aus der Peakfläche bzw. der Halbwertsbreite des Anatas-(101)-Reflexes berechnet.

### Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Größe der Anataskristallite und der kristalline Massenanteil in den LPD-Schichten wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht (Abbildung 5.24). Der Anteil an kristalliner Phase wurde dabei aus den Verhältnissen der integrierten Anatas-(101)-Peaks bezogen auf die Peakfläche einer mikrokristallinen Anatas-Referenzprobe berechnet. Die Kristallitgrößen wurden mit Hilfe der Scherrer-Gleichung aus der Halbwertsbreite des Peaks bestimmt.

Die Kristallitgröße in den ungetemperten LPD-Schichten liegt bei 12 nm und nach Auflösen der Polymerpartikel ist ein Anatasanteil von 45 % in der Kapselwand vorhanden. Berücksichtigt man, dass auch nach dem Herauslösen der PS-Partikel mit Toluol noch 23 % Massenverlust beim Aufheizen bis 600 °C in der TG-Messung auftreten und das Kapselmaterial somit vor dem Kalzinieren nur zu 77 % aus TiO<sub>2</sub> besteht (Tabelle 5.3), kann für das im LPD-Prozess abgeschiedene TiO<sub>2</sub> ein kristalliner Anteil von ca. 60 % abgeschätzt werden. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit dem Anatasgehalt von TiO<sub>2</sub>-Präzipitaten, die unter vergleichbaren Bedingungen abgeschieden wurden [6].

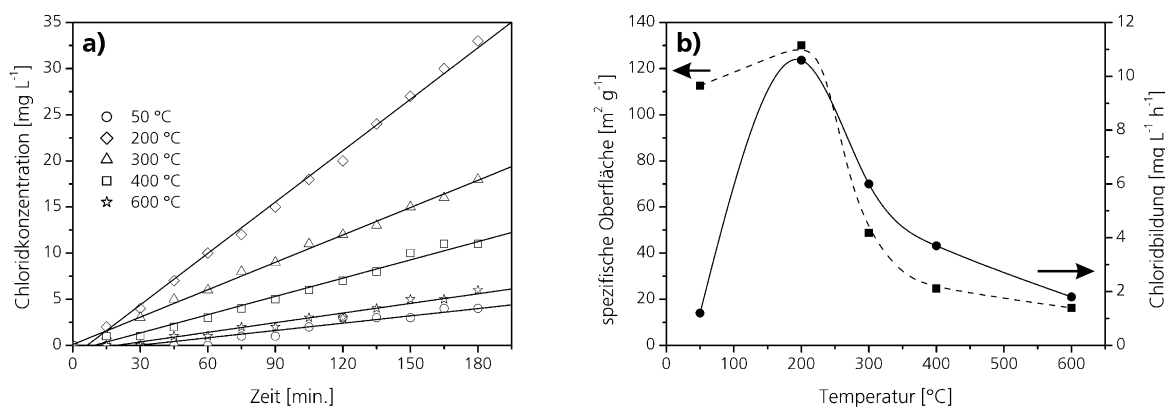
Mit steigender Kalzinierungstemperatur steigt der kristalline Phasenanteil durch fortschreitende Kristallisation von amorphem Material und dem Ausbrand flüchtiger Rückstände aus dem Beschichtungsprozess stetig an. Bei einer Temperatur von 600 °C erreicht man eine nahezu vollständige Umwandlung in Anatas und erhält anorganische Kapseln mit einem kristallinen

Anteil von 97 %. Ein Wachstum der Kristallite tritt ab 200 °C auf, wobei ein annähernd linearer Anstieg der Kristallitgröße von ca. 14 nm bis ca. 51 nm bei einer Temperatur von 600 °C zu beobachten ist.

### Photokatalytische Abbaumessungen

Um die potenzielle Anwendung von TiO<sub>2</sub>-Mikrokapseln aus dem LPD-Verfahren als suspendierter Photokatalysator für die Abwasserreinigung zu prüfen, wurde der Zusammenhang zwischen der photokatalytischen Aktivität und den mikrostrukturellen Charakteristika der TiO<sub>2</sub>-Kapseln mittels UV-induziertem Abbau von Dichloressigsäure (DCA) als Modellsubstanz für chlorhaltige organische Schadstoffe untersucht.

Zum Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten der Kapseln bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen wurde die jeweilige Katalysatormenge im Photoreaktor auf einen TiO<sub>2</sub>-Gehalt von 45,3 mg normiert. Als Basis für die Berechnung des TiO<sub>2</sub>-Gehalts diente der Massenverlust der Kapseln beim Tempern, wobei ein TiO<sub>2</sub>-Gehalt von 100 % nach der Kalzinierung bei 600 °C angenommen wurde (Tabelle 5.3). Durch diese Kompensation des unterschiedlichen Massenverlusts bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen wurde erreicht, dass die Anzahl der Kapseln im Photoreaktor und somit die bestrahlte Katalysatorfläche und die Trübung der Suspension annähernd konstant ist. Mit Beginn der UV-Bestrahlung wurde jeweils ein zeitlich konstanter Anstieg der Chloridkonzentration im Reaktor gemessen und die Abbauraten wurden durch Linearregression aus der Steigung der Ausgleichsgerade bestimmt (Abbildung 5.25a).



**Abbildung 5.25:** (a) Photokatalytische Abbauraten von DCA in Gegenwart ungetemperter Kapseln (○) und bei 200 °C–600 °C kalzinierter Kapseln wurden aus dem Anstieg der Chloridionenkonzentration bestimmt. (b) Abbauraten (—) und spezifische Oberfläche der Kapseln (---) in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur.

Im Unterschied zu früheren Untersuchungen, bei denen das Maximum der photokatalytischen Aktivität von  $\text{TiO}_2$  aus der Flüssigphasenabscheidung nach Tempern im Bereich von 300–400 °C gemessen wurde [68,74], wurde hier die höchste photokatalytische Aktivität bei den Kapseln bestimmt, die bei 200 °C getempert wurden. Bezogen auf die eingesetzte Katalysatormasse liegt die Aktivität dabei jedoch deutlich unter der von kommerziellen hochdispersen  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln (P 25, Degussa), die ebenfalls mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau bestimmt wurde [118].

Die photokatalytische Aktivität der Kapseln korreliert gut mit der gemessenen spezifischen Oberfläche (Abbildung 5.25b). Allerdings zeigen die ungetemperten Kapseln trotz ihrer relativ hohen spezifischen Oberfläche von  $112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  eine sehr niedrige katalytische Aktivität. Es ist dabei unwahrscheinlich, dass der starke Anstieg der Aktivität durch Tempern bei 200 °C auf Kristallisationseffekte zurückzuführen ist, da die aus der LPD-Lösung abgeschiedene Schicht bereits einen hohen kristallinen Anteil aufweist. Darüber hinaus nimmt die photokatalytische Aktivität bei höheren Kalzinierungstemperaturen wieder stark ab, obwohl Kristallitgröße und kristalliner Phasenanteil steigen.

Eine plausible Erklärung für die relativ hohe katalytische Aktivität der bei 200 °C getemperten Kapseln liegt in der Porenstruktur der Probe. Es wurde berichtet, dass Meso- und Makroporen die photokatalytische Aktivität von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln verbessern [119]. In den hier untersuchten Proben treten Mesoporen mit Durchmessern  $> 4 \text{ nm}$  jedoch vorwiegend in Kapseln auf, die bei höheren Temperaturen kalziniert wurden. Dagegen sind nach Tempern bei 200 °C Mikroporen und Mesoporen im Bereich 3–4 nm besonders stark ausgeprägt (Abbildung 5.23). Bei höheren Temperaturen gehen die Volumina dieser Poren deutlich zurück. Während die Mikroporen bei 600 °C vollständig verschwinden, bleibt das Porenvolumen der kleinen Mesoporen oberhalb 400 °C annähernd konstant. Da die photokatalytische Aktivität von 400 °C nach 600 °C weiter abnimmt, liegt der Schluss nahe, dass beide Porentypen zur Aktivität beitragen. Somit scheinen diese Poren in Verbindung mit der spezifischen Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Schicht ein entscheidender Faktor für die photokatalytische Aktivität der Kapseln zu sein.

## 6 Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss einer Substratfunktionalisierung auf die Flüssigphasenabscheidung von  $\text{TiO}_2$  auf dispersen Polymerlatexpartikeln in wässriger Lösung untersucht. Als Partikelsubstrate wurden zwei verschiedene Polystyrol-Latizes verwendet: Ein Latex mit einer geringen negativen Oberflächenladungsdichte (PS-Latex) und ein carboxylatfunktionalisierter Latex (PSC-Latex) mit einer hohen Dichte oberflächengebundener Ladungen. Durch die Adsorption von Polyelektrolyten aus wässriger Lösung konnte eine systematische Variation der Oberflächenfunktionalisierung erreicht werden. Dazu war bereits die Adsorption eines einzelnen kationischen Layers bzw. eines Polyelektrolytionenkomplexes durch die sequentielle Adsorption eines kationischen und eines anionischen Polyelektrolyten ausreichend, um eine effektive Kontrolle der  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung erzielen.

Die Adsorption der kationischen Polymere PDADMAC und PAH sowie der anionischen Polymere PAA und PSS wurde mittels  $\zeta$ -Potentialmessungen untersucht. Bei der Adsorption von PDADMAC bzw. PAH auf dem schwach negativ geladenen PS-Latex konnte die in der Literatur beschriebene Überkompensation der Oberflächenladung, die einen Vorzeichenwechsel des  $\zeta$ -Potentials zur Folge hat, nicht beobachtet werden. Ebenso führte die zusätzliche Adsorption von PAA nicht zu einer signifikanten Änderung des  $\zeta$ -Potentials. Dagegen war die Adsorption von PSS durch ein deutlich negatives  $\zeta$ -Potential nachweisbar. Die erfolgreiche Adsorption von PDADMAC und PAH auf den unfunktionalisierten PS-Partikeln konnte mit Hilfe des Fluoreszenzmarkers 4-PSA direkt nachgewiesen werden.

Die Adsorption der Polyelektrolyte auf dem Carboxylatlatex war durch deutliche Verschiebungen im pH-Profil des  $\zeta$ -Potentials nachweisbar. Mit der Adsorption entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte konnte eine Umladung der Partikel erreicht werden, die allerdings nur in begrenzten pH-Bereichen zu beobachten war.

Voraussetzung für die Abscheidung geschlossener  $\text{TiO}_2$ -Schichten auf den jeweiligen Latexpartikeln war eine geeignete Oberflächenmodifikation. Die  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung auf dem PS-Latex war stark von der Art der Polyelektrolytlayer und dem pH-Wert der LPD-Lösung abhängig. Durch die Adsorption von PDADMAC bzw. PAH wurde eine deutliche Erhöhung der

Keimdichte auf der Oberfläche erreicht. Die zusätzliche Adsorption von PAA war notwendig, um geschlossene Schichten zu erhalten. Auf PSC-Partikeln wurden mit allen untersuchten Polyelektrolytmodifikationen die Abscheidung dicht geschlossene Schichten erreicht, so dass eine Beteiligung der oberflächengebundenen Carboxylatgruppen an der Schichtbildung nahe liegt. Dabei war die Morphologie der LPD-Schichten weitgehend unabhängig vom  $\zeta$ -Potential der Latexpartikel und es konnte kein einfacher Zusammenhang zwischen der Oberflächenladung des Substrats und der  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung herausgearbeitet werden.

Es wurden deutliche Unterschiede in den  $\text{TiO}_2$ -Abscheidungsraten auf den verschiedenen Polyelektrolytlayern gefunden. Die Abscheidung von glatten, gleichmäßigen Schichten erfolgte dabei deutlich langsamer als die Bildung ungleichmäßiger Schichten. Glatte Schichten wiesen in zu Beginn der Abscheidung eine hohe Keimdichte auf. Schichten mit ungleichmäßiger Dicke entstanden durch schnelles, inselartiges Wachstum der Schicht ausgehend von einer niedrigen Keimdichte. Auf der Grundlage der Unterschiede in den Wachstumsgeschwindigkeiten der Schichten und dem Auftreten von homogenen Präzipitaten wurde ein Abscheidungsmechanismus durch Aggregation kolloidaler  $\text{TiO}_2$ -Partikel aus homogener Nukleation in der Lösung diskutiert.

Durch die Selbstorganisation einer Monolage von polyelektrolytfunktionalisierten Latexpartikeln an der Phasengrenze einer Octanolemulsion in Wasser konnten sphärische Template mit einer geordneten Oberflächenstruktur für die Mineralisation von Hohlkapseln erzeugt werden. Durch die  $\text{TiO}_2$ -Abscheidung auf den Latexpartikeln und in den Zwickeln der Monolage wurden Kompositkapseln in einem Größenbereich von 50–150  $\mu\text{m}$  mit einer hierarchisch strukturierten Oberfläche erhalten. Durch Auflösen des Polymertemplats in Toluol und Kalzinieren der Kompositkapseln wurden Hohlkugeln aus einem porösen anorganische Gerüst erzeugt.

Die Mikrostruktur der auf den selbstorganisierten Templaten abgeschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Schicht in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur wurde durch Stickstoffsorptionsmessungen sowie Röntgendiffraktometrie charakterisiert und die photokatalytische Aktivität der getemperten Kapseln wurde anhand des UV-induzierten Abbaus von Dichloressigsäure untersucht. Bereits nach der Abscheidung war ein hoher Anteil an kristallinem  $\text{TiO}_2$  in der Schicht vorhanden. Mit steigender Kalzinierungstemperatur schritten Kristallisation und Kristallitwachstum fort und durch Tempern bei 600 °C wurde eine annähernd vollständige Umwandlung in Anatas erreicht. Die höchste photokatalytische Aktivität wurde bereits nach Tempern bei nur 200 °C erzielt und war auf eine hohe spezifische Oberfläche durch die Bildung von Mikroporen und kleinen Mesoporen < 4 nm Durchmesser zurückzuführen. Somit konnte gezeigt werden, dass anorganische Schichten mit interessanten strukturellen Eigenschaften bei niedrigen Prozess-temperaturen erzeugt werden können.



## 7 Summary

The influence of the substrate surface functionalisation on the liquid-phase deposition of  $\text{TiO}_2$  on dispersed polymer latex particles in aqueous solution was investigated. Two different polystyrene latices were used as particle substrates: PS particles with a low negative surface charge density (PS latex) and a carboxylate latex (PSC latex) with a high density of surface-bound negative charges. A systematic variation of the surface functionalisation of the particles was achieved by the adsorption of polyelectrolytes. The adsorption of a single cationic layer or of a pair of polyion layers by the sequential adsorption of a cationic and an anionic polyelectrolyte was already sufficient to control the  $\text{TiO}_2$  deposition.

The adsorption of the cationic polymers PDADMAC, PAH and the anionic polymers PAA, PSS was studied by  $\zeta$ -potential measurements. Upon the adsorption of PDADMAC or PAH on the weakly charged PS latex, no overcompensation of the surface charge which would lead to a reversal of the  $\zeta$ -potential, as described in literature, could be observed. Likewise, the additional adsorption of PAA did not lead to the expected significant change of the  $\zeta$ -potential. However, the adsorption of PSS could be verified by a pronounced negative  $\zeta$ -potential. The successful adsorption of PDADMAC and PAH on the PS particles was proved by fluorescence measurements using the fluorescence marker 4-PSA.

The adsorption of the polyelectrolytes on the PSC latex were characterised by pronounced shifts in the pH-dependent  $\zeta$ -potential profiles. A charge reversal of the PSC particles could be achieved by the adsorption of oppositely charged polyelectrolytes, however, the charge reversal could only be observed within a limited pH range.

An appropriate surface modification of the respective latex particles was a necessary condition for the deposition of a closed  $\text{TiO}_2$  shell by LPD. The  $\text{TiO}_2$  deposition on PS latex particles was critically dependent on the nature of the adsorbed polyelectrolytes and the pH of the LPD solution. An increase of the density of nuclei was achieved by the adsorption of PDADMAC or PAH, respectively. The additional adsorption of PAA was required to obtain a closed inorganic shell. On PSC particles, closed  $\text{TiO}_2$  shells were obtained on all studied polyelectrolyte modifications, indicating the involvement of the surface-bound carboxylate

groups in the TiO<sub>2</sub> film formation. The morphology of the LPD films was largely independent of the  $\zeta$ -potentials of the latex particles and a simple correlation between the surface charge of the substrate and the TiO<sub>2</sub> deposition could not be established.

Distinct differences in the TiO<sub>2</sub> deposition rates were observed depending on the polyelectrolyte modification of the substrate particles. The deposition of smooth, uniform shells proceeded significantly slower than the formation of uneven shells. A high density of nuclei at the initial stage of the deposition resulted in smooth shells. An incomplete, patchy deposition at the early stage of the coating process lead to the rapid growth of uneven shells. On the basis of the differences in the shell growth rates and in the extent of homogeneous precipitation present in the samples, a deposition mechanism by aggregation of colloidal particles formed in solution is discussed.

Spherical templates for the mineralisation of hollow spheres having an ordered surface structure could be produced by self-assembly of a monolayer of the polyelectrolyte-modified latex particles at the interface of an oil-in-water emulsion of octanol. By TiO<sub>2</sub> deposition on the latex particles and within the interstices of the monolayer, hollow composite spheres in the size range of 50–150  $\mu\text{m}$  with a hierarchically structured surface were obtained. Dissolution of the polymer template in toluene and of the composite capsules resulted in hollow spheres of a porous inorganic scaffold.

The microstructure of the TiO<sub>2</sub> film as deposited on the self-assembled latex templates and after calcination at various temperatures was studied by nitrogen sorption and XRD measurements. The photocatalytic activity of the as-prepared and calcined hollow spheres was assayed by the UV induced decomposition of dichloroacetic acid. A high crystalline TiO<sub>2</sub> content was already present in the as-prepared shells. At increasing calcination temperature, crystallisation and growth of the crystallites proceeded, and after calcination at 600 °C an approximately complete conversion to anatase was achieved. The highest photocatalytic activity was observed after tempering at 200 °C and arises from a high specific surface area by the formation of micropores and small mesopores of < 4 nm in diameter. These results show that inorganic films with interesting structural properties can be obtained at low processing temperatures.

## Literaturverzeichnis

- [1] M. Yoshimura, W. L. Suchanek, K. Byrappa, “Soft Solution Processing: A Strategy for One-Step Processing of Advanced Inorganic Materials”, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 17–25.
- [2] T. P. Niesen, M. R. De Guire, “Deposition of Ceramic Thin Films at Low Temperatures”, *J. Electroceram.* **2001**, *6*, 169–207.
- [3] B. C. Bunker, P. C. Rieke, B. J. Tarasevich, A. A. Campbell, G. E. Fryxwell, G. L. Graff, L. Song, J. Liu, J. W. Virden, G. L. McVay, “Ceramic Thin-Film Formation on Functionalized Interfaces Through Biomimetic Processing”, *Science* **1994**, *264*, 48–55.
- [4] P. Calvert, “Biomimetic Ceramics and Composites”, *MRS Bull.* **1992**, *17*, 37–40.
- [5] S. Mann, *Biomimetic Materials Chemistry*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [6] A. Dutschke, C. Diegelmann, P. Löbmann, “Preparation of TiO<sub>2</sub> thin films on polystyrene by liquid phase deposition”, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1058–1063.
- [7] A. Dutschke, C. Diegelmann, P. Löbmann, “Nucleation and Growth of TiO<sub>2</sub> Thin Films on Modified Polystyrene Surfaces”, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3501–3506.
- [8] D. L. Wilcox Sr., M. Berg, T. Bernat, D. Kellerman, J. K. Cochran Jr. (Hrsg.), *Hollow and Solid Spheres and Microspheres: Science and Technology Associated with Their Fabrication and Application, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 372, Materials Research Society, Pittsburgh PA, **1995**.
- [9] J. K. Cochran Jr., “Ceramic hollow spheres and their applications”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 474–479.
- [10] J. Blum, D. Avnir, H. Schumann, “Sol–Gel-Encapsulated Transition-Metal Catalysts”, *Chemtech* **1999**, *29*, 32–38.
- [11] N. Lapidot, S. Magdassi, D. Avnir, C. Rottman, O. Gans, A. Seri-Levi, “Sunscreen Composition Containing Sol–Gel Microcapsules”, US Patent Nr. 6 238 650, **2000**.
- [12] Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, “Synthesis and Characterization of Mesoscopic Hollow Spheres of Ceramic Materials with Functionalized Interior Surfaces”, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1146–1148.

- [13] Y. Aoi, H. Kambayashi, E. Kamijo, S. Deki, "Synthesis of mesoscopic hollow spheres and inner surface functionalized hollow spheres of titanium dioxide by the liquid phase deposition method", *J. Mater. Res.* **2003**, *18*, 2832–2836.
- [14] K. Kim, K. Y. Jang, R. S. Upadhye, "Hollow Silica Spheres of Controlled Size and Porosity by Sol–Gel Processing", *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 1987–1992.
- [15] P. J. Bruinsma, A. Y. Kim, J. Liu, S. Baskaran, "Mesoporous Silica Synthesized by Solvent Evaporation: Spun Fibers and Spray-Dried Hollow Spheres", *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2507–2512.
- [16] E. Sizgek, J. R. Bartlett, M. P. Brungs, "Production of Titanate Microspheres by Sol–Gel and Spray-Drying", *J. Sol–Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 1011–1016.
- [17] Y.-L. Li, T. Ishigaki, "Synthesis of Crystalline Micron Spheres of Titanium Dioxide by Thermal Plasma Oxidation of Titanium Carbide", *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1577–1584.
- [18] S. Schacht, Q. Huo, I. G. Voigt-Martin, G. D. Stucky, F. Schüth, "Oil–Water Interface Templating of Mesoporous Macroscale Structures", *Science* **1996**, *273*, 768–771.
- [19] H. G. Sowman, "Non-Vitreous Ceramic Metal Oxide Microcapsules and Process for Making Same", US Patent Nr. 4 349 456, **1982**.
- [20] J. G. Liu, D. L. Wilcox Sr., "Factors influencing the formation of hollow ceramic microspheres by water extraction of colloidal droplets", *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 84–94.
- [21] H.-P. Lin, Y.-R. Cheng, C.-Y. Mou, "Hierarchical Order in Hollow Spheres of Mesoporous Silicates", *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3772–3776.
- [22] X. Yang, T. K. Chaki, "Hollow lead zirconate titanate microspheres prepared by sol-gel/emulsion technique", *Mater. Sci. Eng., B* **1996**, *39*, 123–128.
- [23] H. Bamnolker, B. Nitzan, S. Gura, S. Margel, "New solid and hollow, magnetic and non-magnetic, organic–inorganic monodispersed hybrid microspheres: synthesis and characterization", *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 1412–1415.
- [24] H. Shiho, N. Kawahashi, "Titanium compounds as coatings on polystyrene latices and as hollow spheres", *Colloid. Polym. Sci.* **2000**, *278*, 270–274.
- [25] Z. Zhong, Y. Yin, B. Gates, Y. Xia, "Preparation of Mesoscale Hollow Spheres of TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> by Templating Against Crystalline Arrays of Polystyrene Beads", *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 206–209.
- [26] Z. Yang, Z. Niu, Y. Lu, Z. Hu, C. C. Han, "Templated synthesis of Inorganic Hollow Spheres with a Tunable Cavity Size onto Core–Shell Gel Particles", *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1987–1989.
- [27] N. Kawahashi, E. Matijević, "Preparation and Properties of Uniform coated Colloidal Particles: V. Yttrium Basic Carbonate on Polystyrene Latex", *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *138*, 534–542.

- [28] N. Kawahashi, E. Matijević, "Preparation of Hollow Spherical Particles of Yttrium Compounds", *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *143*, 103–110.
- [29] N. Kawahashi, C. Persson, E. Matijević, "Zirconium Compounds as Coatings on Polystyrene Latex and as Hollow Spheres", *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 577–582.
- [30] D. Walsh, S. Mann, "Fabrication of hollow porous shells of calcium carbonate from self-organizing media", *Nature* **1995**, *377*, 320–323.
- [31] G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, A. Budde, H. Möhwald, "Layer-by-layer self assembly of polyelectrolytes on colloidal particles", *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**, *137*, 253–266.
- [32] G. B. Sukhorukov, E. Donath, S. Davis, H. Lichtenfeld, F. Caruso, V. I. Popov, H. Möhwald, "Stepwise Polyelectrolyte Assembly on Particle Surfaces: a Novel Approach to Colloid Design", *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 759–767.
- [33] E. Donath, G. B. Sukhorukov, F. Caruso, S. A. Davis, H. Möhwald, "Neuartige Polymerhohlkörper durch Selbstorganisation von Polyelektrolyten auf kolloidalen Templaten", *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2324–2327.
- [34] F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, "Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating", *Science* **1998**, *282*, 1111–1114.
- [35] F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, "Production of Hollow Microspheres from Nanostructured Composite Particles", *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3309–3314.
- [36] F. Caruso, "Hollow Capsule Processing through Colloidal Templating and Self-Assembly", *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 413–419.
- [37] R. A. Caruso, A. Susa, F. Caruso, "Multilayered Titania, Silica, and Lamponite Nanoparticle Coatings on Polystyrene Colloidal Templates and Resulting Inorganic Hollow Spheres", *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 400–409.
- [38] L. Wang, T. Sasaki, Y. Ebina, K. Kurashima, M. Watanabe, "Fabrication of Controllable Ultrathin Hollow Shells by Layer-by-Layer Assembly of Exfoliated Titania Nanosheets on Polymer Templates", *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4827–4832.
- [39] D. Wang, R. A. Caruso, F. Caruso, "Synthesis of Macroporous Titania and Inorganic Composite Materials from Coated Colloidal Spheres—A Novel route to Tune Pore Morphology", *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 364–371.
- [40] D. Wang, F. Caruso, "Polyelectrolyte-Coated Colloid Spheres as Templates for Sol–Gel Reactions", *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1909–1913.
- [41] S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelsohn, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, "Sol–Gel Synthesis of Organized Matter", *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2300–2310.

- [42] C. T. Kresge, M. E. Leonowitz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [43] S. Mann, *Biomineralization. Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, **2001**.
- [44] S. Weiner, L. Addadi, "Design Strategies in mineralized biological materials", *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 689–702.
- [45] S. Busch, U. Schwarz, R. Kniep, "Morphogenesis and Structure of Human Teeth in Relation to Biomimetically Grown Fluorapatite–Gelatin Composites", *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3260–3271.
- [46] O. Grassmann, G. Müller, P. Löbmann, "Organic–Inorganic Hybrid Structure of Calcite Crystalline Assemblies Grown in a Gelatin Hydrogel Matrix: Relevance to Biomineralization", *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4530–4535.
- [47] O. Grassmann, R. B. Neder, A. Putnis, Peer Löbmann, "Biomimetic control of crystal assembly by growth in an organic hydrogel network", *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 647–652.
- [48] P. Calvert, P. Rieke, "Biomimetic Mineralization in and on Polymers", *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1715–1727.
- [49] B. R. Heywood, S. Mann, "Template-Directed Nucleation and Growth of Inorganic Materials", *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 9–20.
- [50] J. Aizenberg, A. J. Black, G. M. Whitesides, "Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers", *Nature* **1999**, *398*, 495–498.
- [51] M. R. De Guire, H. Shin, R. Colins, M. Agarwal, C. N. Sukanik, A. H. Heuer, "Deposition of oxide thin films on silicon using organic self-assembled monolayers", *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1996**, *2686*, 88–99.
- [52] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [53] H. Shin, R. J. Collins, M. R. De Guire, A. H. Heuer, C. N. Sukanik, "Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films on organic self-assembled monolayers: Part I. Film formation from aqueous solutions", *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 692–698.
- [54] T. P. Niesen, M. R. De Guire, J. Bill, F. Aldinger, M. Rühle, A. Fischer, F. C. Jentoft, R. Schlögl, "Atomic force microscopic studies of oxide thin films on organic self-assembled monolayers", *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 2464–2475.
- [55] H. Shin, M. Agarwal, M. R. De Guire, A. H. Heuer, "Deposition Mechanism of Oxide Thin Films on Self-Assembled Organic Monolayers", *Acta Mater.* **1998**, *46*, 801–815.

- [56] T. P. Niesen, J. Wolff, J. Bill, T. Wagner, F. Aldinger, "Synthesis of Titania and Vanadia Thin Films at Organic Surfaces (Self-Assembled Monolayers)", in "Proceedings 9th CIMTEC–World Forum on New Materials", Faenza, Italy, **1999** S. 27–34.
- [57] G. K. L. Goh, S. K. Donthu, P. K. Pallathadka, "Cracking and Orientation of Solution-Deposited Rutile TiO<sub>2</sub> Films", *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2857–2861.
- [58] S. Yamabi, H. Imai, "Crystal Phase Control for Titanium Dioxide Films by Direct Deposition in Aqueous Solutions", *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 609–614.
- [59] S. Baskaran, L. Song, J. Liu, Y. L. Chen, G. L. Graff, "Titanium Oxide Thin Films on Organic Interfaces through Biomimetic Processing", *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 401–408.
- [60] T. P. Niesen, J. Bill, F. Aldinger, "Deposition of Titania Thin Films by a Peroxide Route on Different Functionalized Organic Self-Assembled Monolayers", *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1552–1559.
- [61] H. Nagayama, H. Honda, H. Kawahara, "A New Process for Silica Coating", *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2013–2016.
- [62] S. Deki, Y. Aoi, O. Hiroi, A. Kajinami, "Titanium (IV) Oxide Thin Films Prepared from Aqueous Solution", *Chem. Lett.* **1996**, S. 433–434.
- [63] S. Deki, Y. Aoi, Y. Asaoka, A. Kajinami, M. Mizuhata, "Monitoring the growth of titanium oxide thin films by the liquid-phase deposition method with a quartz crystal microbalance", *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 733–736.
- [64] K. Koumoto, S. Seo, T. Sugiyama, W. S. Seo, W. J. Dressick, "Micropatterning of Titanium Dioxide on Self-Assembled Monolayers Using a Liquid-Phase Deposition Process", *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2305–2309.
- [65] H. Pizem, C. N. Sukenik, U. Sumpathkumaran, A. K. McIlwain, M. R. De Guire, "Effects of Substrate Surface Functionality on Solution-Deposited Titania Films", *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2476–2485.
- [66] R. H. Schmitt, E. L. Grove, R. D. Brown, "The Equivalent Conductance of the Hexafluorokomplexes of Group IV (Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf)", *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5292–5295.
- [67] C. A. Wamser, "Equilibria in the System Boron Trifluoride–Water at 25°", *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 409–416.
- [68] H. Kishimoto, K. Takahama, N. Hashimoto, Y. Aoi, S. Deki, "Photocatalytic activity of titanium oxide prepared by liquid phase deposition (LPD)", *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2019–2024.
- [69] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, "Photocatalytic degradation of various types of dyes in water by UV-irradiated titania", *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, *39*, 75–90.

- [70] J.-M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catal. Today* **1999**, *53*, 115–129.
- [71] K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, "Semiconductor-Based Composite Materials: Preparation, Properties, and Performance", *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2765–2782.
- [72] J. C. Yu, L. Zhang, J. Yu, "Direct Sonochemical Preparation and Characterization of highly Active Mesoporous TiO<sub>2</sub> with a Bicrystalline Framework", *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4647–4653.
- [73] J.-G. Yu, H.-G. Yu, B. Cheng, X.-J. Zhao, J. C. Yu, W.-K. Ho, "The Effect of Calcination Temperature on the Surface Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition", *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13871–13879.
- [74] B. Herbig, P. Löbmann, "TiO<sub>2</sub> photocatalysts deposited on fiber substrates by liquid phase deposition", *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *163*, 359–365.
- [75] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff, Darmstadt, **1997**.
- [76] H. Bamnolker, S. Margel, "Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents: Effect of Reaction Parameters on Microsphere surface Composition and surface Properties, Size and Size Distribution, and Molecular Weight", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1857–1871.
- [77] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, "Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications", *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 693–713.
- [78] M. A. McLachlan, N. P. Johnson, R. M. De La Rue, D. W. McComb, "Thin film photonic crystals: synthesis and characterisation", *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 144–150.
- [79] M. Bardosova, R. H. Tredgold, "Ordered layers of monodispersive colloids", *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2835–2842.
- [80] Z.-Z. Gu, H. Uetsuka, K. Takahashi, R. Nakajima, H. Onishi, A. Fujishima, O. Sato, "Structural Color and the Lotus Effect", *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 922–925.
- [81] K. P. Velikov, F. Durst, O. D. Velev, "Direct Observation of the Dynamics of Latex Particles Confined inside Thinning Water–Air Films", *Langmuir* **1998**, *14*, 1148–1155.
- [82] B. P. Binks, J. H. Clint, "Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions", *Langmuir* **2002**, *18*, 1270–1273.
- [83] O. D. Velev, K. Furusawa, K. Nagayama, "Assembly of Latex Particles by Using Emulsion Droplets as Templates. 1. Microstructured Hollow Spheres", *Langmuir* **1996**, *12*, 2374–2384.



- [84] A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaides, M. Marquez, A. R. Bausch, D. A. Weitz, "Colloidosomes: Selectively Permeable Capsules Composed of Colloidal Particles", *Science* **2002**, *298*, 1006–1009.
- [85] G. Decher, J. D. Hong, "Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: II. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles and Polyelectrolytes on Charged Surfaces", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1430–1434.
- [86] G. Decher, "Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites", *Science* **1997**, *277*, 1232–1237.
- [87] S. S. Shiratori, M. F. Rubner, "pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes", *Macromolecules* **2000**, *33*, 4213–4219.
- [88] D. Yoo, S. S. Shiratori, M. F. Rubner, "Controlling Bilayer Composition and Surface Wettability of Sequentially Adsorbed Multilayers of Weak Polyelectrolytes", *Macromolecules* **1998**, *31*, 4309–4318.
- [89] F. Caruso, H. Lichtenfeld, E. Donath, H. Möhwald, "Investigation of Electrostatic Interactions in Polyelectrolyte Multilayer Films: Binding of Anionic Fluorescent Probes to Layers Assembled onto Colloids", *Macromolecules* **1999**, *32*, 2317–2328.
- [90] N. Kato, P. Schuetz, A. Fery, F. Caruso, "Thin Multilayer Films of Weak Polyelectrolytes on Colloid Particles", *Macromolecules* **2002**, *35*, 9780–9787.
- [91] E. Donath, D. Walther, V. N. Shilov, E. Knippel, A. Budde, K. Lowack, C. A. Helm, H. Möhwald, "Nonlinear Hairy Layer Theory of Electrophoretic Fingerprinting Applied to Consecutive Layer by Layer Polyelectrolyte Adsorption onto Charged Polystyrene Latex Particles", *Langmuir* **1997**, *13*, 5294–5305.
- [92] F. Caruso, E. Donath, H. Möhwald, R. Georgieva, "Fluorescence Studies of the Binding of Anionic Derivatives of Pyrene and Fluorescein to Cationic Polyelectrolytes in Aqueous Solution", *Macromolecules* **1998**, *31*, 7365–7377.
- [93] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie, Clausthaler Tektonische Hefte*, Bd. 29, Verlag Sven von Loga, Köln, **1994**.
- [94] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [95] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [96] H. Ochiai, Y. Anabuki, O. Kojima, K. Tominaga, I. Murakami, "Dissociation of poly(allylammonium) cations in salt solutions", *J. Polym. Sci., Part B* **1990**, *28*, 233–240.
- [97] J. Blaakmeer, M. R. Böhmer, M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, "Adsorption of Weak Polyelectrolytes on Highly Charged Surfaces. Poly(acrylic acid) on Polystyrene Latex with Strong Cationic Groups", *Macromolecules* **1990**, *23*, 2301–2309.

- [98] H. Cerfontain, A. Koeberg-Telder, C. Kruk, "Solutes in sulfuric acid. Part VII. Ionization of benzenesulfonic acid; determination of  $pK_{BH}$  by  $^{13}C$  NMR", *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 3639–3642.
- [99] W. Chen, T. J. McCarthy, "Layer-by-Layer Deposition: A Tool for Polymer Surface Modification", *Macromolecules* **1997**, *30*, 78–86.
- [100] A. I. Petrov, A. A. Antipov, G. B. Sukhorukov, "Base–Acid Equilibria in Polyelectrolyte Systems: From Weak Polyelectrolytes to Interpolyelectrolyte Complexes and Multilayered Polyelectrolyte Shells", *Macromolecules* **2003**, *36*, 10079–10086.
- [101] Y. Gao, Y. Masuda, K. Koumoto, "Microstructure-Controlled Deposition of  $SrTiO_3$  Thin Film on Self-Assembled Monolayers in an Aqueous Solution of  $(NH_4)_2[TiF_6] - Sr(NO_3)_2 - H_3BO_3$ ", *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2399–2410.
- [102] Y. Masuda, T. Sugiyama, K. Koumoto, "Micropatterning of anatase  $TiO_2$  thin films from an aqueous solution by a site-selective immersion method", *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2643–2647.
- [103] I. Larson, C. J. Drummond, D. Y. C. Chan, F. Grieser, "Direct Force Measurements between  $TiO_2$  Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11885–11890.
- [104] H. Yotsumoto, R.-H. Yoon, "Application of Extended DLVO Theory: I. Stability of Rutile Suspensions", *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *157*, 426–433.
- [105] Y. Masuda, T. Sugiyama, W. S. Seo, K. Koumoto, "Deposition Mechanism of Anatase  $TiO_2$  on Self-Assembled Monolayers from an Aqueous Solution", *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2469–2476.
- [106] R. L. Penn, J. F. Banfield, "Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania", *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 1549–1557.
- [107] A. P. Alivisatos, "Naturally Aligned Nanocrystals", *Science* **2000**, *289*, 736–737.
- [108] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, F. Wang, "Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with a Titania Thin-Film Electrode Composed of a Network Structure of Single-Crystal-like  $TiO_2$  Nanowires Made by the 'Oriented Attachment' Mechanism", *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14943–14949.
- [109] R. Arshady, "In the name of particle formation", *Colloids Surf. A* **1999**, *153*, 325–333.
- [110] R. Arshady, *Microspheres, Microcapsules and Liposomes (The MML Series)*, Bd. 1, Kapitel 1: "General concepts and criteria", S. 11–45, Citrus Books, London, **1999**.
- [111] H. Strohm, M. Sgraja, J. Bertling, P. Löbmann, "Preparation of  $TiO_2$ -polymer hybrid microcapsules", *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 1605–1609.

- [112] R. Arshady, *Microspheres, Microcapsules and Liposomes (The MML Series)*, Bd. 1, Kapitel 10: "Manufacturing methodology of microcapsules", S. 279–326, Citrus Books, London, **1999**.
- [113] H. Strohm, P. Löbmann, "Assembly of hollow spheres by templated liquid phase deposition following the principles of biomineralisation", *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 138–140.
- [114] A. R. Bausch, M. J. Bowick, A. Cacciuto, A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, D. R. Nelson, M. G. Nikolaidis, A. Travesset, D. A. Weitz, "Grain Boundary Scars and Spherical Crystallography", *Science* **2003**, *299*, 1716–1718.
- [115] D. R. Lide (Hrsg.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 74. Aufl., CRC Press, **1993–1994**.
- [116] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, "On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases", *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723–1732.
- [117] S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London, **1984**.
- [118] B. Herbig, *Titandioxid aus der Flüssigphase auf Fasersubstraten zur photokatalytischen Anwendung*, Diplomarbeit, Fachhochschule NTA, Isny, **2003**.
- [119] L. Zhang, J. C. Yu, "A sonochemical approach to hierarchical porous titania spheres with enhanced photocatalytic activity", *Chem. Commun.* **2003**, S. 2078–2079.

## Veröffentlichte Ergebnisse

- H. Strohm, P. Löbmann, “Assembly of hollow spheres by templated liquid-phase deposition following the principles of biomineralisation”, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 138–140.
- H. Strohm, P. Löbmann, “Porous TiO<sub>2</sub> hollow spheres by liquid-phase deposition on polystyrene latex-stabilised Pickering emulsions”, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2667–2673.
- H. Strohm, P. Löbmann, “Liquid-Phase Deposition of TiO<sub>2</sub> on Polystyrene Latex Particles Functionalized by the Adsorption of Polyelectrolytes”, *Chem. Mater.*, zur Veröffentlichung eingereicht.

## Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Gerd Müller bedanken: Für die Möglichkeit, diese Arbeit am Lehrstuhl für Silicatchemie durchzuführen und für das große Interesse, das er an meinem Thema gezeigt hat. Herrn Dr. Peer Löbmann danke ich sehr herzlich für viele wissenschaftliche Diskussionen und konstruktive Vorschläge, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sowie für den großen Gestaltungsspielraum, den ich bei der Bearbeitung des Themas hatte.

Danken möchte ich auch Carsten, Olaf, Christine, Sandra und Frau Midtbö, die mir während meiner gesamten Zeit am Lehrstuhl mit Rat und Tat behilflich waren. Ein besonderer Dank geht an Irina für ihre Unterstützung im Labor sowie an Matthias und Uta, die besonders die Endphase meiner Arbeit mit großem wissenschaftlichen Interesse verfolgt und viele konstruktive Anmerkungen beigesteuert haben. Allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitarbeitern während meiner Zeit am Lehrstuhl danke ich sehr herzlich für das angenehme und freundliche Arbeitsklima.

Außerdem vielen Dank an die wissenschaftlichen Hilfskräfte bzw. Praktikanten Dana, Christian und v. a. Katrin, die bei den Fluoreszenzmessungen ausgezeichnete Arbeit geleistet hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern des Fraunhofer-Instituts für Silicatchemie. Insbesondere danke ich Anke Dutschke für ihr Engagement und ihre Geduld bei der Aufnahme und Interpretation der TEM-Bilder. Jutta Schindler danke ich für die Präparation der TEM-Proben und Manfred Römer für die stete Hilfsbereitschaft bei Problemen mit dem REM. Bei Katharina Durschang und Peter Löschke bedanke ich mich für die Stickstoffsorptionsmessungen und die Unterstützung bei den Zetapotentialmessungen. Bettina Herbig danke ich für photokatalytische Abbaumessungen und Herrn Henkel für die Durchführung der DTA/TG-Messungen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Mutter für ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums und Martina für ihr Verständnis und ihre Ermutigung während der Promotion.

## Lebenslauf

Holger Strohm  
Londoner Str. 36  
97084 Würzburg

### Persönliche Angaben

Geboren am: 20. April 1974 in Würzburg  
Familienstand: ledig  
Nationalität: deutsch

### Schulausbildung

1981 – 1985 Grundschule Heuchelhof, Würzburg  
1985 – 1994 Städt. Schönborn-Gymnasium, Würzburg  
07/1994 Abitur

### Wissenschaftlicher Werdegang

10/1994 – 09/1995 Fachhochschule Würzburg-Schweinfurt  
Studiengang Vermessungswesen  
10/1995 – 03/2001 Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Studium der Chemie  
06/2000 – 03/2001 Diplomarbeit „Biomimetische Synthese von CdS-Nanopartikeln“  
am Lehrstuhl für Silicatchemie  
Seit 05/2001 Promotion am Lehrstuhl für Silicatchemie,  
Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg:  
„Flüssigphasenabscheidung von Titandioxid auf Polymerlatex-Templaten“

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die Dissertation „Flüssigphasenabscheidung von Titandioxid auf Polymerlatex-Templaten“ selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsvorhaben vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsbuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 12. Juli 2005

(Holger Strohm)