

Summary

In this study, Brookite, Anatase, and Rutile nanocrystals were synthesized via hydrothermal treatment of an amorphous titania as starting material at elevated temperatures between *ca.* 175 to 200 °C using titanium(IV) *i*-propoxide as the titanium source with hydrochloric acid or acetic acid. The three polymorphs were characterized by XRD, Raman spectroscopy, SEM, TG-DSC, UV-vis, and nitrogen adsorption measurements. The photocatalytic degradation experiments were performed with low concentrated solution (10 ppm, catalyst to substrate ratio of 4) using a 60W UV-vis solarium lamp irradiation. The photocatalytic degradation was monitored by UV-vis absorption spectroscopy and TOC measurements of treated solutions using cinnamic acid, ibuprofen, phenol, diatrizoic acid and the dyes rhodamine B and rose bengal as model pollutants. The formation of reaction intermediates was studied by ESI-TOF-MS measurements. The presence of active species, valence band holes (h^+), hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), and superoxide radical anions ($\text{O}_2^{\cdot-}$) or hydroperoxyl ($\cdot\text{OOH}$) radicals was checked by quenching the activity by addition of scavenger.

The use of acetic acid yielded phase-pure Anatase, while Brookite always crystallized in the mixture with Rutile by using hydrochloric acid. Phase-pure Brookite could be obtained by peptization with water using an improved work up procedure. Brookite and Anatase crystallized in form of agglomerated spherical-shaped nanoparticles, Rutile formed rod-like large nanocrystals. Both the direct band gap (3.44 eV) and the indirect band gap (3.24 eV) of Brookite were between those of Anatase and Rutile. Brookite showed high photocatalytic activity, close to Anatase and commercial photocatalyst titania P25 Degussa (Evonik). The activity decreased in the order: Anatase \geq Brookite $>$ Rutile, and with growing recalcitrance (stability of the aromatic ring) of the substrate molecules. The differences in the degradation activity are more pronounced in the mineralization behaviour. Scavenger experiments revealed that valence band holes and superoxide radicals were the major active species with Anatase and Brookite. Hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) radicals and superoxide ($\text{O}_2^{\cdot-}$) radicals were the main active species with Rutile, which explains the lower photocatalytic activity of Rutile. The coupling of the titania polymorphs with each other did not enhance the activity. The complementary use of UV-vis absorption spectra and TOC measurements was required to obtain a comprehensive realistic assessment on the performance of the titania polymorphs in the photocatalytic degradation of organic contaminants.

In dieser Arbeit wurden Brookit-, Anatas-, und Rutil-Nanokristalle mittels hydrothormaler Behandlung eines amorphen Titandioxids als Vorstufe bei erhöhter Temperatur (175-200 °C) unter sauren Bedingungen (Zusatz von Salzsäure bzw. Essigsäure) hergestellt. Die amorphe Vorstufe wurde durch Hydrolyse von Tetraisopropyltitanat erhalten. Die drei Titandioxid-Polymorphe wurden mittels XRD, Raman-Mikroskopie, REM, TG-DSC, UV-vis, und Stickstoff-Sorptionsmessungen charakterisiert. Die photokatalytischen Abbauxperimente wurden an niedrig konzentrierten wässrigen Lösungen (10 ppm, Katalysator zu Substrat-Verhältnis = 4) unter Bestrahlung mit einer 60 W UV-vis Solariumlampe durchgeführt. Der photokatalytische Abbau wurde mittels UV-vis-Spektroskopie und Messungen des Kohlenstoff-Gesamtgehaltes (TOC) verfolgt. Als Modellsubstrate wurden Zimtsäure, Ibuprofen, Phenol, Amidotrizoesäure sowie die Farbstoffe Rhodamin B und Bengalrosa verwendet. Die Bildung von Zwischenprodukten beim photokatalytischen Abbau wurde mittels ESI-TOF-MS-Messungen untersucht. Die Anwesenheit von aktiven Spezies wie von Valenzbandlöchern (h^+), Hydroxyl-Radikalen ($\cdot OH$), und Superoxid-Radikalanionen ($O_2^{\cdot -}$) oder Hydroperoxid-Radikalen ($\cdot OOH$) wurden mittels Lösungs-Versuchen (Quenching) unter Zusatz selektiver Radikalfänger geprüft. Reiner Anatas wurde in essigsauren Reaktionsmischungen erhalten, während Brookit ausschließlich in salzsauren Mischungen zusammen mit Rutil kristallisierte. Phasenreiner Brookit wurde mittels Peptisation mit Wasser aus den Mischungen mit einer optimierten Aufarbeitungsprozedur abgetrennt. Brookit und Anatas kristallisierten als sphärisch geformte agglomerierte Nanopartikel. Rutil kristallisierte in Form stabförmiger großer Nanopartikel. Die direkte (3,44 eV) und die indirekte Bandlücke (3,24 eV) von Brookit liegen zwischen den Bandlücken von Anatas und Rutil. Brookit zeigte eine hohe photokatalytische Aktivität, ähnlich der von Anatas und dem kommerziellen Photokatalysator P25 Degussa/Evonik. Die Aktivität sinkt in der Reihe: Anatas \geq Brookit $>$ Rutil, und mit wachsender Rekalzitranz (Stabilität des aromatischen Ringes) der Substratmoleküle. Die Unterschiede in der Aktivität sind bei der Mineralisation deutlich ausgeprägter. Die Experimente mit den Radikalfängern machen deutlich, dass beim Anatas und Brookit die Löcher des Valenzbandes und die Superoxid-Radikalanionen die hauptsächlichen aktiven Spezies sind, beim Rutil dagegen die Hydroxyl-Radikale und Superoxid-Radikalanionen, was die geringere Aktivität des Rutils erklärt. Die Kopplung von unterschiedlichen Titandioxidphasen, führt nicht zu einer Erhöhung der Aktivität. Eine komplementäre Nutzung von UV-vis-Spektroskopie und der TOC-Messung erforderlich führt eine wirklichkeitsnahe Bewertung der Leistungsfähigkeit der Titandioxid-Katalysatoren.