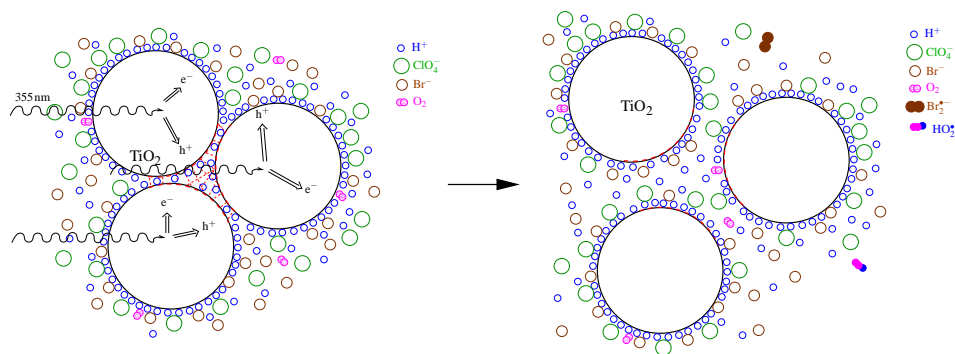


Laserpulsinduzierte Deaggregation von TiO_2 -Nanopartikeln in wässriger Suspension. Untersuchungen zur Wasseroxidation und Adsorption von Halogenid-Ionen mittels optoakustischer Kalorimetrie



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Ronald Pagel

aus Eberswalde

2005

1. Gutachter: Prof. Dr. JÜRGEN K. DOHRMANN, Freie Universität Berlin
2. Gutachter: Prof. Dr. KLAUS CHRISTMANN, Freie Universität Berlin

Disputation am 12. Dezember 2005

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Das enorme Anwendungspotential von Titandioxid	1
1.2. Stand und Problemstellung	2
1.3. Übersicht über die vorliegende Arbeit	3
1.3.1. Entwicklung der Arbeit	3
1.3.2. Kapitelübersicht	4
2. Titandioxid	7
2.1. Physikalisch-chemische Eigenschaften von TiO ₂	7
2.1.1. Volumen- und Oberflächeneigenschaften	7
2.1.2. Stabilität kolloidaler Suspensionen	11
2.1.3. Größenquantisierungseffekt	14
2.1.4. Optische Eigenschaften	16
2.2. Photoinduzierte Reaktionen	17
2.2.1. Elementarprozesse innerhalb der Partikeln und charakteristische Zeiten	17
2.2.2. Reaktionen an TiO ₂ -Nanoelektroden	20
2.2.3. Adsorption an TiO ₂ -Partikeln	26
2.3. Untersuchungstechniken - Ein Überblick	28
3. Zeitaufgelöste optoakustische Kalorimetrie	31
3.1. Einführung	31
3.2. Grundlagen	32
3.2.1. Das optoakustische Signal	32
3.2.2. Die zeitliche Entwicklung des optoakustischen Signals	34
3.3. Analyse optoakustischer Signale	37
3.3.1. Computergestützte Signalverarbeitung	37
3.3.2. Ermittlung thermoelastischer Koeffizienten	37
3.3.3. Ermittlung der Quantenausbeute	39
4. Experimentelle Realisierung	43
4.1. Präparation	43
4.1.1. Kolloidsynthese	43
4.1.2. Probenvorbereitung	43
4.2. Aufbau der Apparatur	44
4.3. UV/Vis-Spektren	46
4.4. Methodik	47

4.4.1.	Signalaufnahme	47
4.4.2.	Signalanalyse	49
5.	Ergebnisse und Diskussion	53
5.1.	Vorarbeiten	53
5.1.1.	Kaliumdichromat als Referenz	53
5.1.2.	Thermoelastischer Koeffizient	56
5.1.3.	UV/VIS-Analyse der TiO ₂ -Kolloidlösungen	57
5.1.4.	Temperaturabhängigkeit der Extinktion	61
5.1.5.	Extinktionsänderung während der Auflösung des Kolloidpulvers	64
5.1.6.	Kryo-TEM	65
5.2.	Titandioxid-Suspensionen	68
5.2.1.	In wäßriger HClO ₄	68
5.2.2.	In wäßriger HBr und wäßriger HCl	73
5.3.	Das Deaggregationsmodell	80
5.3.1.	Qualitative Einführung	80
5.3.2.	Revision der Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung im Bild des Photodeaggregationsmodells	87
5.3.2.1.	Reaktionsschema und quantitative Abschätzung der Deaggregationsenergetik	87
5.3.2.2.	Erweiterung der LIOAC-Grundgleichungen zur experimentellen Ermittlung der Deaggregationsenergetik	93
5.3.2.3.	Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung	98
5.3.3.	Anwendung des Deaggregationsmodells auf Halogenid-haltige TiO ₂ -Suspensionen	102
5.3.3.1.	Allgemeines Reaktionsschema	102
5.3.3.2.	Adsorption von Halogeniden an TiO ₂ -Partikeln	105
5.3.3.3.	Anwendung der erweiterten LIOAC-Grundgleichungen auf Halogenid-haltige Suspensionen	118
5.3.4.	Kinetik der Deaggregation/Adsorption	121
5.3.5.	Weitere Bestätigungen des Photodeaggregationsmodells	123
6.	Zusammenfassung	131
7.	Summary	135
8.	Mathematischer Anhang	139
8.1.	Eigenschaften und Wertebereiche der Parameter in Gl. 5.95 für α unter Annahme eines TEMKIN-Adsorptionsverhaltens von Br ⁻ und Cl ⁻ an TiO ₂ -Partikeln	139
8.2.	Einstellzeit des Gleichgewichtsbedeckungsgrades	145
8.2.1.	Einführung	145
8.2.2.	LANGMUIR-Adsorption	145
8.2.3.	TEMKIN-Adsorption	146
8.2.4.	Geschwindigkeitskonstanten diffusionskontrollierter Ionenreaktionen	148

9. Verzeichnisse	151
9.1. Abkürzungen und Akronyme	151
9.2. Symbole	153
9.2.1. Lateinisches Alphabet	153
9.2.2. Griechisches Alphabet	155
9.3. Schaltplan des Impedanzwandlers	157
Literaturverzeichnis	159
A. Wissenschaftliche Beiträge	175
B. Danksagung	177