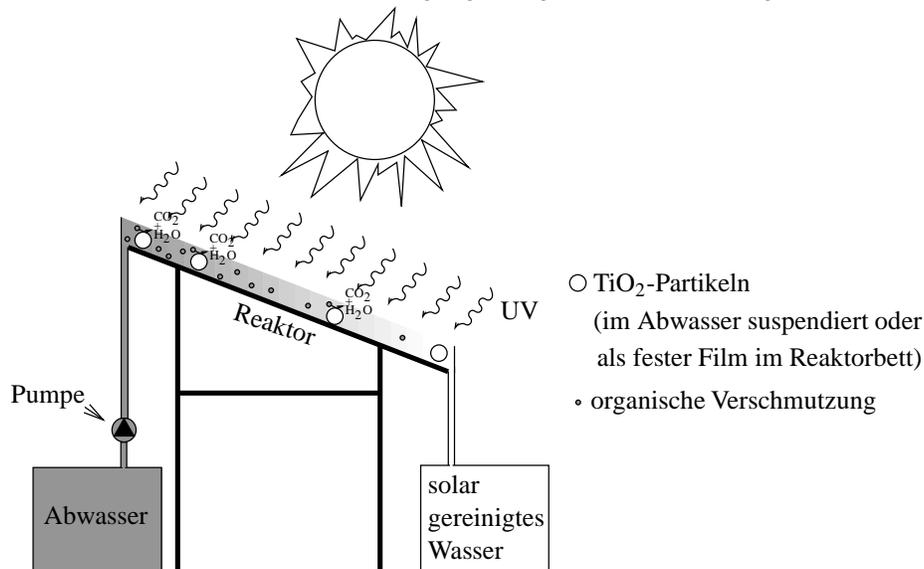


# 1. Einleitung

## 1.1. Das enorme Anwendungspotential von Titandioxid

Zur Einführung in das faszinierende Gebiet der photoinduzierten Reaktionen an  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln werfen wir einen Blick auf die reiche Anwendungsvielfalt von  $\text{TiO}_2$ , die letztlich die tiefere Motivation für die durchgeführten Arbeiten darstellt.

Das wohl derzeit am aktivsten bearbeitete Gebiet der angewandten Forschung bezüglich  $\text{TiO}_2$  ist seine Nutzung als Photokatalysator für den solar-gestützten Abbau von organischen Molekülen. Die dafür notwendigen und zugleich wichtigsten Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  sind seine chemische Stabilität und seine Bandlücke von ca. 3 eV. UV-Photonen höherer Energie werden absorbiert und erzeugen in diesem Halbleiter freibewegliche Elektronen im Leitungsband und Defektelektronen im Valenzband (sogenannte Valenzbandlücken,  $h_{\text{VB}}^+$ ). Diese Ladungsträger wandern an die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche, um dort aus adsorbierten Spezies reaktive Radikale zu erzeugen. Im allgemeinen wird adsorbiertes Wasser oxidiert, dessen radikalische Reaktionsprodukt, das Hydroxylradikal:  $h_{\text{VB}}^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{HO}^\bullet$ , nahezu jedes organische Molekül vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  abbaut. Die Anwendungen dieses Prozesses reichen von der Entgiftung von Abwasser [15, 57, 119, 121] und Entsorgung chemischer Kampfstoffe [102], über Desinfektion von Operationssälen in Krankenhäusern [111], selbstreinigende Windschutzscheiben für Autos [137] bis hin zu schützenden Anstrichen für Marmor (zur Erhaltung antiker griechischer Statuen [142]). Die genannten Beispiele haben zum Teil die Erprobungsphase in der Praxis überschritten. Dazu zählen solare Abwasserreinigungsanlagen, wie sie das folgende Schema zeigt.



Der auf die Erdoberfläche gelangende UV-Anteil des Sonnenlichts genügt bereits, um die solare Abwasserreinigung anzutreiben. Die im  $\text{TiO}_2$  entstehenden freibeweglichen Ladungsträger besitzen ein hohes Potential, Redoxreaktionen an der Partikeloberfläche auszulösen. Die Folge sind radikalische Prozeßketten, die bis zur vollständigen Mineralisierung der Verschmutzungen führen. Das  $\text{TiO}_2$  kann entweder als stationäre Phase in einem Festbettreaktor [23, 24] vorliegen oder in Form von Nanopartikeln im Abwasser suspendiert sein [116]. Optional ist für eine verfeinerte Reinigung die Führung des Prozesses im Kreislauf möglich.

Einen umfassenden Überblick über patentierte solare Abwasserreinigungsanlagen und dazu veröffentlichte Literatur gibt das NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY in den USA in unregelmäßigen Abständen heraus [22]. Für derartige Anlagen verwendbare  $\text{TiO}_2$ -Partikeln, sei es für die Suspensionsherstellung oder Flachbettbeschichtung, werden in der Arbeitsgruppe von Prof. D. W. BAHNEMANN an der Universität Hannover präpariert. Dort werden auch intensiv Grundlagenforschung betrieben sowie Möglichkeiten der Verbesserung der photokatalytischen Aktivität erforscht. Die vorliegende Arbeit leistet dazu einen neuen Beitrag, indem sie die Wärmeumsätze der photoinduzierten Reaktionen an diesen Partikeln betrachtet.

Wir wollen hier aber nicht verschweigen, daß für  $\text{TiO}_2$  daneben noch eine weitere reiche Anwendungsvielfalt existiert [56]. So findet es Verwendung in der heterogenen Katalyse, als Photokatalysator, in Solarzellen für die Erzeugung von Wasserstoff und elektrischer Energie, als Gassensor, als Weißpigment in Farben und Kosmetika, als Korrosionsschutz, als optische Beschichtung, in Keramiken sowie in elektrischen Geräten wie Varistoren<sup>1</sup>.  $\text{TiO}_2$  besitzt einige Bedeutung in der Geowissenschaft, spielt eine Rolle für die Biokompatibilität von Knochenimplantaten, wird als Basis-Isolator für die neue Generation von MOSFETS<sup>2</sup> und als Material für Abstandhalter in magnetischen Drehventilen diskutiert und findet in nanostrukturierter Form Anwendung in Lithium-basierten Batterien und elektrochromen Systemen.

## 1.2. Stand und Problemstellung

Für solare Abwasserreinigungsanlagen ist die Quantenausbeute, d. h. das Verhältnis von Schadstoffumsatz zur Photonenabsorptionsrate, im Bereich weniger Prozente zur Zeit noch unbefriedigend. Die Zusammenfassung der Arbeitsweise solcher Anlagen mit den Worten "viel Schatten - wenig Reaktion" wäre jedoch überpessimistisch, denn schon heute können sie zur preiswerten Feinreinigung vorbehandelter Abwässer dienen sowie zum gefahrlosen Abbau hochgiftiger Stoffe wie Organophosphorverbindungen [102]. Zudem existieren vielversprechende Ansätze zur Erhöhung der Quantenausbeute, die auf den Erkenntnissen der Grundlagenforschung der letzten 20 Jahre basieren.

Will man die photokatalytische Aktivität erhöhen, muß man die Frage klären, durch welche Spezies der oxidative Abbau organischer Substanzen in wäßrigen Lösungen eingeleitet wird. Zunächst kommen dafür die hochreaktiven photogenerierten Valenzbandlücken selbst in Frage, aber auch Transfer-Radikale wie das im vorigen Abschn. erwähnte Hydroxylradikal oder weniger reaktive Oberflächenzustände auf den Partikeln, in denen die Löcher gefangen werden. Man maß den Hydroxylradikalen eine Schlüsselrolle zu, weil damit in vielen Reaktionen die auftreten-

<sup>1</sup>spannungsabhängige Widerstände

<sup>2</sup>engl.: Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors

den hydroxylierten Intermediate in analytischer, energetischer und kinetischer Hinsicht erklärt werden konnten. Gerade um diese Hydroxylradikalbildung dreht sich aber ein wissenschaftlicher Disput seit LAWLESS et al. fanden, daß Hydroxylradikale in einer Art Kurzschlußreaktion praktisch ausschließlich mit der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche und deshalb *nicht* mit organischen Molekülen reagieren würden [105]. Der Disput konnte nicht beendet werden, weil es keine Methode gab, die den direkten Nachweis von Hydroxylradikalen erlaubte. Spektroskopisch sind Hydroxylradikale neben  $\text{TiO}_2$  nicht zu erfassen. Daher mußten indirekte Nachweise erdacht werden. Hauptsächlich wurden Hydroxylradikal-Abfangreaktionen eingesetzt, deren Produkte in Gegenwart von Wasser und beleuchtetem  $\text{TiO}_2$  allerdings auch ohne die Existenz von Hydroxylradikalen erklärbar sind. Einen neuen Lösungsansatz bietet hier die von STOPPER und DOHRMANN in die Untersuchung von  $\text{TiO}_2$ -Partikelsuspensionen eingeführte Laserpulsinduzierte optoakustische Kalorimetrie (LIOAC) [168, 169]. Bei der LIOAC werden die Photoreaktionen durch einen Laserblitz in einem eng begrenzten, zylinderförmigen Volumen angeregt. Die Wärmeumsätze dieser Reaktionen führen zu einer thermischen Änderung dieses Zylindervolumens, die sich als Schallwelle durch die Suspensionen fortpflanzt. Die akustische Detektion dieser Schallwellen erlaubt Rückschlüsse auf die Höhe und Geschwindigkeit der Wärmeumsätze. Durch einen Vergleich aller Wärmebeiträge mit der für das System aufgestellten Energiebilanz ist damit die Ermittlung von Quantenausbeuten und Kinetik der verursachenden photoinduzierten Reaktionen möglich. Insbesondere erlaubt die LIOAC die Untersuchung von  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen, die außer Wasser keinerlei oxidierbare Spezies enthalten. Ein Vergleich der gemessenen Wärmeumsätze in einer solchen substratfreien  $\text{TiO}_2$ -Suspension mit der zugehörigen Energiebilanz offenbarte in den Arbeiten von STOPPER ein Defizit, welches einen endothermen Energiespeicherprozeß beweist. Die Bildung von Hydroxylradikalen ist endotherm und darüber hinaus der einzige plausible Speicherprozeß, der die Meßdaten erklären kann [169]. Gleichzeitig ist diese Aussage quantifizierbar, und es wurde eine Quantenausbeute für die Hydroxylradikalbildung von 14% ermittelt.

Mit diesen Vorarbeiten, die zusätzlich ein starkes Argument für die Bildung freier Hydroxylradikale in beleuchteten  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen boten, war der Weg für die Anwendung der LIOAC auf komplexere Systeme geebnet worden. Dieser innovative Ansatz sollte in der vorliegenden Arbeit mit verbesserter Meßtechnik auf Halogenid-haltige Systeme unterschiedlicher Konzentration erweitert werden, um spektralphotometrische Messungen der Quantenausbeute der Halogenidoxidation nach [11, 84, 124] verifizieren zu können. Ergänzend sollten mit der LIOAC der in den genannten Arbeiten vernachlässigte Einfluß der Ionenstärke sowie die Konkurrenz der nun geklärten Hydroxylradikalbildung ermittelt werden.

## 1.3. Übersicht über die vorliegende Arbeit

### 1.3.1. Entwicklung der Arbeit

In beleuchteten Halogenid-haltigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen wurde lediglich eine Konkurrenzsituation zwischen der Halogenidoxidation und der Hydroxylradikalbildung erwartet. Beide Reaktionen sind endotherm. Damit sollte kalorimetrisch weniger Energie in Form von Wärme zu messen sein, als Energie in Form von Licht hineingesteckt wurde. Die LIOAC-Meßergebnisse zeigten aber einen Überschuß in der Energiebilanzierung, der zusätzliche exotherme Prozes-

se beweist. Einen entscheidenden Ansatz zur Lösung dieses zunächst unverständlichen Widerspruchs lieferten Bilder schockgefrorener  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen, die mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (Kryo-TEM) erstellt wurden. Diese vergleichsweise neue Anwendung bei der Untersuchung solcher Systeme ermöglichte die visuelle Betrachtung des Suspensionszustandes. Es fanden sich deutliche Hinweise auf die unvermutete Bildung von Aggregaten durch die  $\text{TiO}_2$ -Partikeln. Die versuchsweise Aufstellung einer Energiebilanzgleichung für eine photoinduzierte Deaggregation mit anschließender exothermer Adsorption von Halogeniden führte zur Aufstellung eines entsprechenden Photodeaggregationsmodells und versprach Übereinstimmung mit den LIOAC-Meßergebnissen, ließ aber noch zu viel Raum für Spekulationen. Durch eine systematisch verfeinerte Meßmethodik und -technik bei der Anwendung der LIOAC auf  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen mit unterschiedlichen Halogenid-Konzentrationen konnten schließlich spekulative Elemente experimentell ausgeräumt werden. Zu den dabei erzielten wesentlichen Fortschritten zählen

- Auswertbarkeit von einzelnen optoakustischen Signalen anstelle von Mittelwerten,
- Erweiterung der LIOAC-Grundlagen zur Bestimmung fluenzunabhängiger Wärmebeiträge in Photoreaktionssystemen,
- erstmalige Ermittlung von Adsorptionenthalpien mittels LIOAC sowie
- Aufstellung des Photodeaggregationsmodells zur Beschreibung photoinduzierter Reaktionen in  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen.

Das Photodeaggregationsmodell wurde aufgrund der Messungen in Halogenid-haltigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen aufgestellt. Die widerspruchsfreie Übertragung auf Suspensionen mit anderen Substraten muß aber möglich sein. Dazu wurden die Messungen von STOPPER [168] in substratfreien, d. h. nur Wasser als oxidierbarer Spezies enthaltenden, Suspensionen wiederholt. Die Auswertung der Daten in bezug auf die Quantenausbeute der Hydroxylradikal-Bildung ergab Widerspruchsfreiheit bei Vergleich mit den Ergebnissen von STOPPER und eine zusätzliche Bestätigung des Photodeaggregationsmodells bei Verwendung der verfeinerten Meßmethodik und -technik. Darüber hinaus offenbarte sich eine zwanglose Interpretation der Ergebnisse chemischer Produktanalysen in Methanol-haltigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen mit Hilfe des Photodeaggregationsmodells. Diese Studien wurden von Dr. WANG in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt und gemeinsam mit Prof. DOHRMANN und Prof. BAHNEMANN analysiert [186, 187].

### 1.3.2. Kapitelübersicht

Die LIOAC ist eine Untersuchungsmethode, die es ermöglicht, mit akustischer Detektion die Größe und Geschwindigkeit des Wärmeumsatzes photoinduzierter Reaktionen zu ermitteln. Notwendige Voraussetzung sind dafür Vorkenntnisse über die zu untersuchenden chemischen Systeme. Kap. 2 beschäftigt sich mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  und umfaßt dabei alle Bereiche, die einen Einfluß auf LIOAC-Meßergebnisse haben können. Das betrifft optische und chemische Eigenschaften des Volumenmaterials genauso wie deren Veränderung beim Übergang zu kleinen Partikeln. Die Eigenschaften der Oberfläche von  $\text{TiO}_2$  werden

erläutert, weil sie einen Einfluß auf die in Suspensionen ablaufenden photochemischen Reaktionen haben. Die Besprechung der Reaktionen selbst erfolgt zwar detailliert, beschränkt sich aber auf wäßrige und Halogenid-haltige Systeme einschließlich der Elementarschritte in  $\text{TiO}_2$ -Partikeln nach Photonenabsorption. Reaktionen anderer (meist organischer) Substrate sind nur angegeben, sofern sie als Hilfsmittel bei der Bestimmung energetischer oder kinetischer Aspekte in beleuchteten  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen dienen. Die dafür verwendeten Untersuchungsmethoden sind in einem kurzen Überblick angefügt.

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen der LIOAC als Untersuchungsmethode werden in Kap. 3 erläutert. Dieses Kap. umfaßt Erzeugung, Verarbeitung und Informationsgehalt optoakustischer Signale. Es stellt im wesentlichen einen Überblick über die bekannten Zusammenhänge in LIOAC-Studien dar unter besonderer Berücksichtigung der durchzuführenden Auswertungen in  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen. Das Kap. vermittelt einen ersten Eindruck der durch LIOAC offerierten Untersuchungsmöglichkeiten.

Kap. 4 beschäftigt sich mit der Probenpräparation, der LIOAC-Apparatur und der UV/VIS-Spektralphotometrie. Der Schwerpunkt des gesamten Kapitels liegt auf der Methodik des Erfassens und Auswertens von LIOAC-Meßdaten, was in Kap. 5 zur Entwicklung eines neuartigen Auswerteverfahrens führt. Es wird sich zeigen, daß die Daten mehr Informationen enthalten, als bisher erkannt worden war. So ist die mikrokalorimetrische Bestimmung von Adsorptionswärmen mit Hilfe der LIOAC möglich.

Das Anschlußkapitel 5 präsentiert und diskutiert dann endlich die durch LIOAC in  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen gewonnenen Erkenntnisse. Da für LIOAC-Untersuchungen immer Referenzsysteme benötigt werden, sind im ersten Abschn. 5.1 Ergebnisse von notwendigen Voruntersuchungen dargestellt. Er enthält Daten, die bei der späteren Diskussion der LIOAC-Ergebnisse benötigt werden, aber auch wesentliche neue Erkenntnisse über  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen, die mit UV/VIS-Analyse und Kryo-TEM erhalten werden konnten. Abschn. 5.2 stellt die Ergebnisse der LIOAC-Untersuchungen nach etabliertem Auswerteverfahren dar. Einerseits werden Ergebnisse früherer Untersuchungen in substratfreien Suspensionen bestätigt, andererseits aber auch die Grenzen des alten Verfahrens bei Anwendung auf Halogenid-haltige Systeme aufgezeigt. Der darauf folgende Abschn. 5.3 sprengt diese Grenzen mit Hilfe des Photodeaggregationsmodells. Der erste Unterabschnitt 5.3.1 führt qualitativ in das neue Modell ein und sei all jenen empfohlen, die sich anhand graphischer Darstellungen einen schnellen, visuellen Überblick verschaffen möchten. Die weiteren Unterabschnitte beschäftigen sich mit der quantitativen Anwendung des Photodeaggregationsmodells zunächst auf substratfreie und anschließend auf die komplexeren Halogenid-haltigen Suspensionen. Dort wird auch die Erweiterung der LIOAC-Grundlagen um Einzelpulsauswertung und Ermittlung fluenzunabhängiger Wärmebeiträge beschrieben. Unterabschnitt 5.3.5 erläutert zusätzliche experimentelle Bestätigungen des neuen Modells, die sich nicht ausschließlich auf LIOAC-Untersuchungen stützen.

Zum Abschluß sei auf den Anhang hingewiesen, in dem unter anderem alle verwendeten Akronyme und Symbole aufgelistet und kurz beschrieben sind. Sollte beim Lesen der vorliegenden Arbeit irgendwo die Bedeutung eines Symbols verlorengegangen sein, kann sie dort nachgeschlagen werden.