

## 2. Titandioxid

### 2.1. Physikalisch-chemische Eigenschaften von $\text{TiO}_2$

#### 2.1.1. Volumen- und Oberflächeneigenschaften

Titandioxid existiert in den drei Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit. Unter Standardbedingungen ist für einen ausgedehnten Festkörper<sup>1</sup> Rutil die thermodynamisch stabilste Form. Bei kleinen Partikeln kann jedoch der Anteil der Oberfläche in bezug auf die Volumenphase so groß werden, daß die Oberflächenenergie modifikationsbestimmend wird. So findet man bei 2.4-nm-großen Partikeln Anatas als die stabilste Modifikation [14]. Dieser Einfluß ist im Sinne der Anwendung als Photokatalysator als positiv einzuschätzen, da Anatas auch die höhere photokatalytische Aktivität aufweist [185]. Tab. 2.1 faßt einige physikalisch-chemische Eigenschaften von Anatas zusammen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Partikeln sind durch BAHNEMANN et al. ausführlich charakterisiert worden (z. B. [14, 100]). Die Partikeln besitzen Anatas-Struktur und einen Durchmesser von  $d_p = 2.4\text{ nm}$  mit geringer Dispersität. Die in der Literatur angegebene Anzahl von  $\text{TiO}_2$ -Einheiten pro Partikel hängt von der verwendeten Berechnungsmethode ab. STOPPER gibt auf der Grundlage der Daten der Einheitszelle eines Anatas-Kristalls (Abb. 2.1 links) eine Gleichung an, aus der 212  $\text{TiO}_2$ -Einheiten pro Partikel folgen würden [168]. POPOVIĆ bestätigt diesen Wert durch Berechnung der Struktur einer Partikel aus den Kristalldaten [141]. Das Ergebnis dieser Modellierungen zeigt Abb. 2.1. Andererseits berechnen BAHNEMANN et al. auf der Grundlage des molaren Volumens 262  $\text{TiO}_2$ -Einheiten pro Partikel [14]. Der genaue Wert kann im Rahmen der Meßgenauigkeit für die Partikelgröße und aufgrund der Rekonstruktion der

<sup>1</sup>Im folgenden wird "Massiv-" als Synonym für "ausgedehnter Festkörper" benutzt.

Eigenschaft <sup>a)</sup>		Referenz
Bandlücke <sup>b)</sup>	$E_g = 3.23\text{ eV}$	[74]
Einheitszelle (tetragonal)	$a_{EZ} = 0.378\text{ nm}, c_{EZ} = 0.951\text{ nm}$	[75]
isoelektrischer Punkt	$\text{pH}_{\text{pzc}} = 5$	[13, 135]
Dichte	$\rho(\text{TiO}_2) = 3.894\text{ g cm}^{-3}$	[74]
molare Masse	$M = 79.9\text{ g mol}^{-1}$	[75]
OH-Gruppen-Oberflächendichte in Wasser	$4.5 / \text{nm}^2$	[14, 170]
relative Dielektrizitätskonstante (Rutil)	$\epsilon_r = 170$	[134]

Tabelle 2.1.: Ausgewählte Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  von photokatalytischer Relevanz. <sup>a)</sup>Die Angaben gelten für Massiv-Anatas, falls nicht anders angegeben. <sup>b)</sup>Diese Eigenschaft ist abhängig von der Größe der Partikel (Abschn. 2.1.3).

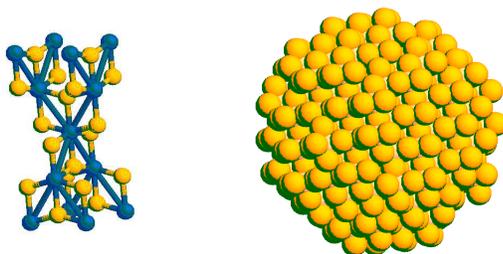


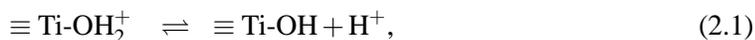
Abbildung 2.1.: links: Modell der tetragonalen Anatas-Einheitszelle ( $a_{\text{EZ}} = 0.378 \text{ nm}$ ,  $c_{\text{EZ}} = 0.951 \text{ nm}$  [75]). Im Zentrum befindet sich ein Ti-Atom, das von 6 O-Atomen verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. Die O-Atome sind wiederum trigonal planar von Ti umgeben. Die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder sind im Anatas miteinander über Kanten verknüpft.

rechts: Modell einer 2.4 nm großen Anatas-Partikel. Die Oberflächen Ti-Atome sind koordinativ abgesättigt mit Sauerstoffatomen, wie es für Partikeln unter Normalbedingungen oder in wässrigem Medium zu erwarten ist. Die Partikel enthält 213 Ti-Atome. Von den 579 O-Atomen befinden sich 277 auf der Oberfläche, was ca. 50% entspricht [141].

Die Modelle sind nicht maßstabsgetreu.

realen Oberfläche sicher nicht bis auf ein Atom aus den Daten für die ideale Einheitszelle oder den Festkörper berechnet werden. Als plausibler Mittelwert sei daher im folgenden ein Wert von ca. 230  $\text{TiO}_2$ -Einheiten pro Partikel verwendet. Davon befindet sich ein Anteil von  $1.25 \text{ nm}/d_p$  auf der Oberfläche [42], was 52% oder ca. 120 Ti-Atomen entspricht. Bei 230  $\text{TiO}_2$ -Einheiten pro Partikel beträgt die molare Masse der Partikeln  $M_P = 18.4 \text{ kg mol}^{-1}$ . Diese Angabe erlaubt die Berechnung der molaren Partikelkonzentration  $^P c$  aus der im Laboralltag praktikableren Größe Beladung, die als Masse Partikeln pro Volumeneinheit definiert ist. Demnach entspricht einer Beladung von 1 g  $\text{TiO}_2$ -Partikeln des Durchmessers  $d_p = 2.4 \text{ nm}$  auf 1  $\text{dm}^3$  wässriger Suspension eine Konzentration von  $^P c = 54 \mu\text{mol dm}^{-3}$ .

Die reine Oberfläche eines stöchiometrisch zusammengesetzten  $\text{TiO}_2$ -Kristalls enthält koordinativ ungesättigte Ti-Atome und ist daher nur unter extremen Bedingungen wie Ultrahochvakuum oder hohen Temperaturen zu beobachten. Unter normalen Bedingungen (d. h. bei 1 bar und 300 K, Gegenwart von Wasserdampf) und insbesondere in wässriger Lösung erfolgt die dissoziative Adsorption von Wasser unter Bildung von LEWIS-Basen an den Metallkationen und LEWIS-sauren Zentren an den verbrückenden Sauerstoffatomen (Abb. 2.2). In Abhängigkeit von dem pH-Wert der Suspension können diese Zentren protoniert bzw. deprotoniert werden. Protonierung führt zu positiver Aufladung der Partikeloberflächen, Deprotonierung entsprechend zu negativer Aufladung. Die zugehörigen Gleichgewichte werden am zuverlässigsten durch das 2-pK-Modell beschrieben [5, 139, 165, 166]. Demnach existieren zwei Protonierungsgleichgewichte an der Partikeloberfläche:



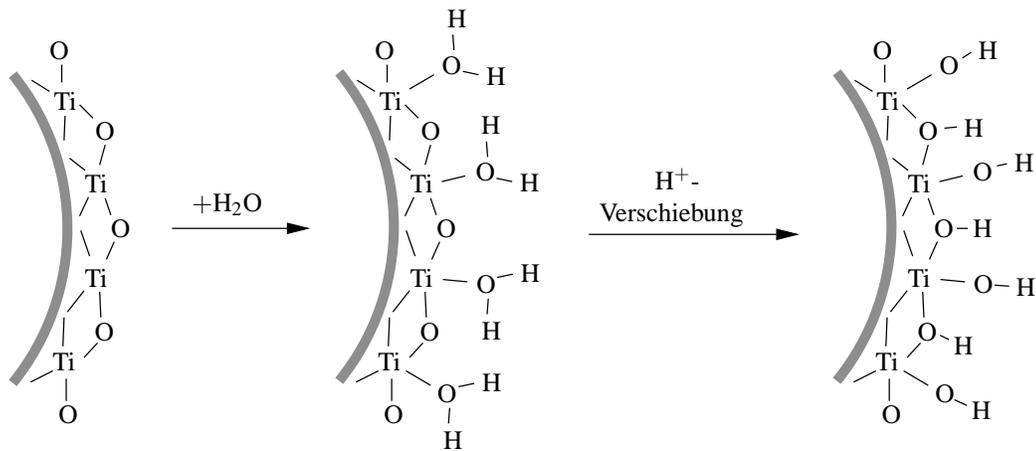


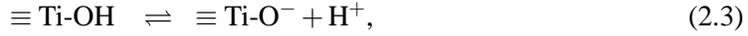
Abbildung 2.2.: Schema der dissoziativen Wasseradsorption an einer  $\text{TiO}_2$ -Partikel [99, 170].

Die koordinative Sättigung der Oberflächen Ti-Atome führt zur Ausbildung von LEWIS-Säure-Base-Zentren. In Abhängigkeit vom pH-Wert der Umgebung können  $\text{H}^+$ -Ionen abdissoziieren oder zusätzlich an die Ti-OH-Gruppen angelagert werden. Der pH-Wert, an dem die Oberflächenladung der  $\text{TiO}_2$ -Partikeln null wird ("point of zero charge"), ist abhängig von der Ladung des Kations (Ti) und von den Ionenradien (Ti und O) [135]. Er beträgt  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5$  [13, 135]. Bei kleineren pH-Werten ist die Partikeloberfläche positiv, bei größeren negativ aufgeladen.

wofür mit

$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\equiv \text{Ti-OH})}{c(\equiv \text{Ti-OH}_2^+)} \quad (2.2)$$

$pK_1 = 3$  [100] ist und



wofür analog

$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\equiv \text{Ti-O}^-)}{c(\equiv \text{Ti-OH})} \quad (2.4)$$

gilt. Der pH-Wert, bei dem die Oberfläche ungeladen ist, Protonierung und Deprotonierung also gleich schnell ablaufen und ausschließlich  $\equiv \text{Ti-OH}$  an der Oberfläche vorliegt, wird “point of zero charge” ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) genannt. In der Praxis ist der isoelektrische Punkt leichter zu erfassen, in dem zusätzlich die Adsorption von entgegengesetzt geladenen Ionen aus der Suspension berücksichtigt ist.<sup>2</sup> PARKS gibt zur Berechnung des isoelektrischen Punktes des Massiv-Materials (*IEPS*) die folgende empirische Gleichung an [135].

$$IEPS \approx 18.6 - 11.5 \cdot \frac{z_+}{2r_{\text{O}^{2-}} + r_+} \quad (2.5)$$

Darin ist  $z_+$  die Ladungszahl des Kations (+), und  $r$  bezeichnet den in der Einheit Å anzugebenden Radius des Oxid- bzw. Anions. Mit  $z_+ = 4$ ,  $r_+ = 0.63 \text{ Å}$  [192] und  $r_{\text{O}^{2-}} = 1.4 \text{ Å}$  [135] berechnet sich  $IEPS \approx 5.2$ , was für die Partikeln experimentell bestätigt wird. Dazu wurden Messungen der Koagulationsgeschwindigkeit in Partikelsuspensionen durchgeführt, die bei  $\text{pH} = 5 = \text{pH}_{\text{pzc}}$  ein Maximum durchliefen [13]. Höhere Oberflächenladungen stabilisieren die Partikeln aufgrund elektrostatischer Abstoßung gegen Koagulation, was bei  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  die geringste Stabilisierung bedeutet (s. Abschn. 2.1.2). Der  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ -Wert ist hier in zweierlei Hinsicht von Bedeutung. Wegen

$$\text{pH}_{\text{pzc}} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) \quad (2.6)$$

ist  $pK_2 = 7$  (Gl. 2.4). Zusätzlich erlaubt der  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ -Wert die Berechnung der Verschiebung des Flachbandpotentials mit dem pH-Wert der Suspension (Abschn. 2.2.2).

Die Dichte der OH-Gruppen auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche wird mit  $4.5 \text{ OH/nm}^2$  angegeben [14, 170]. Nehmen wir die  $2.4 \text{ nm}$ -Partikeln als kugelförmig an, dann besitzen sie auf ihrer Oberfläche von  $A_P \approx 18 \text{ nm}^2$  ca. 81 OH-Gruppen, was einer ebenso großen Anzahl von Protonierungsplätzen entspricht.

Die bis zu dieser Stelle mit Abb. 2.2 beschriebene dissoziative Adsorption von Wassermolekülen definiert lediglich die erste Wasserlage, mit der die koordinative Sättigung der Ti-Oberflächenatome erfolgt [99]. Die zweite Wasserlage definiert dann die  $\text{H}^+$ -Bildung auf der Oberfläche. Die dritte Lage ist bereits energetisch neutral ( $0.56 \text{ eV}$  vs.  $0.6 \text{ eV}$  für reines Wasser), besitzt aber eine stärker geordnete Struktur als freies Wasser [175]. Alle drei Wasserlagen sind mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen worden [130], wobei ein Verhältnis von 3(I) : 2(II) : 5(III) für

<sup>2</sup>Die Unterscheidung von isoelektrischem Punkt und “point of zero charge” wird in der Literatur aufgrund uneinheitlicher Definitionen oft nicht vorgenommen.

die H<sub>2</sub>O-Moleküle in den einzelnen Lagen gefunden wurde. Diese drei Wasserlagen prägen die Wechselwirkungen der Partikeln untereinander und mit adsorbierenden Spezies entscheidend mit.

### 2.1.2. Stabilität kolloidaler Suspensionen

Suspensionen kolloidaler Nanopartikeln besitzen ein großes Oberfläche/Volumen-Verhältnis des photokatalytisch aktiven Materials. Damit steht für Photonenabsorption und anschließende Reaktion eine große Oberfläche bei minimalem Substanzbedarf zur Verfügung. Darüber hinaus besitzen Nanopartikeln eine bessere Löslichkeit als große Teilchen oder gar der Festkörper. Im Gegensatz zu Molekülensembles weisen sie aber noch einige Eigenschaften des Festkörpers auf wie z. B. dessen optische Absorption und gute Abtrennbarkeit vom Suspensionsmittel. Die Chemie und Physik kolloidaler Suspensionen unterscheidet sich jedoch wesentlich von der der Lösungen und Festkörper. Das ist ein Grund, weshalb W. OSTWALD die Kolloidchemie als eine Wissenschaft für sich bezeichnete und seinem Buch den Titel "Die Welt der vernachlässigten Dimensionen" [133] gab.

Eine hervorstechende Eigenschaft kolloidaler Suspensionen, die in diesem Abschnitt kurz erläutert werden soll, ist ihr sogenanntes "Altern". Dabei handelt es sich um den natürlichen, spontan und langsam ablaufenden Prozeß des Zerfalls einer kolloidalen Suspension [59]. Dieser Prozeß erfolgt über Aggregatbildung, bei der die individuellen Partikeln ihre Identität behalten, aber ihre kinetische Unabhängigkeit verlieren, bis hin zur irreversiblen Bildung eines heterogenen Systems aus Feststoff und Suspensionsmittel.<sup>3</sup> Aggregatbildung setzt attraktive Wechselwirkungskräfte voraus. Bei Nanopartikeln sind dafür ursächlich [33]:

- van-der-Waals-Kräfte (zwischen den Molekülen der Partikeln, aber auch Wasserstoffbrücken bei protonierten Oberflächen),
- elektrostatische Kräfte (zwischen unterschiedlich geladenen Partikeln oder durch Adsorption unterschiedlich geladener Oberflächenbereiche; dies führt in der Regel zu Stäbchenbildung),
- Adsorption und
- Grenzflächenkräfte (bei der Koaleszenz flüssig umhüllter Teilchen).

Demgegenüber stehen repulsive Wechselwirkungen folgender Natur [33]:

- elektrostatische Kräfte (insbesondere ist die Ladung von Metalloxid-Partikeln durch Protonierung/Deprotonierung in Abhängigkeit vom pH-Wert der Suspension einstellbar),
- BORNSche Abstoßung (Bezeichnung für das empirische  $r^{-12}$ -Gesetz und Ausdruck dafür, daß sich zwei Festkörper nicht durchdringen können),

---

<sup>3</sup>Die Bezeichnung "Altern" scheint negativ belegt zu sein. Tatsächlich ist es bei der technischen Anwendung GEL-CASTING erwünscht und wird beschleunigt, weil damit "Grünkörper" für das Sintern hochfester, nahezu verschleißfreier Keramiken beliebiger Gestalt hergestellt werden können.

- Hydratationsabstoßung (die individuelle Flüssigkeitshülle der Partikeln muß vor der Aggregatbildung desorbiert werden) sowie die
- entropische Kraft.

Die GIBBS-Energie der Wechselwirkung zwischen geladenen kolloidalen Partikeln wird durch eine Theorie von DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK (DLVO-Theorie) beschrieben [33, 59, 86, 178]. Diese klassische Theorie wird weithin als die Basis für das Verständnis der Kräfte in kolloidalen Suspensionen und die Vorhersage ihrer makroskopischen Eigenschaften akzeptiert [63]. An dieser Stelle seien die DLVO-Theorie lediglich grob umrissen und einige Schlußfolgerungen angegeben, die für das Verständnis der Ergebnisse von Kryo-TEM- und LIOAC-Untersuchungen wesentlich sind. Innerhalb dieser Theorie wird als einzige attraktive Wechselwirkung das LONDON-Anziehungspotential  $E_{\text{attr}}$  der Partikelmoleküle berücksichtigt [59]

$$E_{\text{attr}} = -\frac{A_{\text{H}}}{6} \left( \frac{2r_{\text{P}}^2}{r^2 - 4r_{\text{P}}^2} + \frac{2r_{\text{P}}^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4r_{\text{P}}^2}{r^2} \right). \quad (2.7)$$

Es sind  $r_{\text{P}}$  der Partikelradius,  $r$  der Abstand der Mittelpunkte der kugelförmigen Partikeln und  $A_{\text{H}}$  die HAMAKER-Konstante. Dem stehen die BORNSche Abstoßung und elektrostatische Abstoßung als repulsive Wechselwirkungen gegenüber. Letztere tritt auf, wenn sich die elektrochemischen Doppelschichten signifikant überlagern, die sich um die elektrisch geladenen Partikeloberflächen aufbauen. Das elektrostatische Abstoßungspotential  $E_{\text{elA}}$  wird in der Regel mit GUY-CHAPMAN-Verlauf beschrieben. SNOSWELL [164] verwendete für  $\text{TiO}_2$ -Partikeln

$$E_{\text{elA}} = -\frac{64\pi r_{\text{P}} c N_{\text{A}} k_{\text{B}} T}{\kappa^2} \gamma_{\text{d}}^2 \ln(1 - e^{-\kappa r}), \quad (2.8)$$

mit  $T$  als der Temperatur und  $c$  als der Konzentration des einwertigen Elektrolyten, der die Doppelschicht der Dicke  $1/\kappa$  aufbaut [7]

$$\kappa = \sqrt{\left( \frac{4\pi e_0^2 c N_{\text{A}}}{\epsilon_{\text{r}} \epsilon_0 k_{\text{B}} T} \right)}, \quad (2.9)$$

sowie dem Faktor  $\gamma_{\text{d}}$ , der vom Potential  $\Psi_{\text{d}}$  an der äußeren HELMHOLTZ-Schicht abhängt

$$\gamma_{\text{d}} = \tanh \frac{e_0 \Psi_{\text{d}}}{4k_{\text{B}} T}. \quad (2.10)$$

In den Gln. sind  $k_{\text{B}} = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  die BOLTZMANN-Konstante,  $e_0 = 1.60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  die Elementarladung und  $N_{\text{A}} = 6.02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  die AVOGADRO-Zahl. Die Influenzkonstante  $\epsilon_0$  beträgt  $8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ As V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

Abb. 2.3 zeigt den sich als Summe der genannten Wechselwirkungsenergien ergebenden Gesamtpotentialverlauf. Die aus BORNScher Abstoßung, elektrostatischer Abstoßung und LONDON-Anziehung resultierende Potentialkurve besitzt ein primäres Minimum, in welches die irreversible Agglomeration letztendlich hineinläuft. Zu größeren Abständen, über eine Energiebarriere getrennt, kann ein sekundäres, flacheres Minimum existieren, in dem die Aggregatbildung zunächst erfolgt. Die Tiefe des sekundären Minimums und die Höhe der Energiebarriere

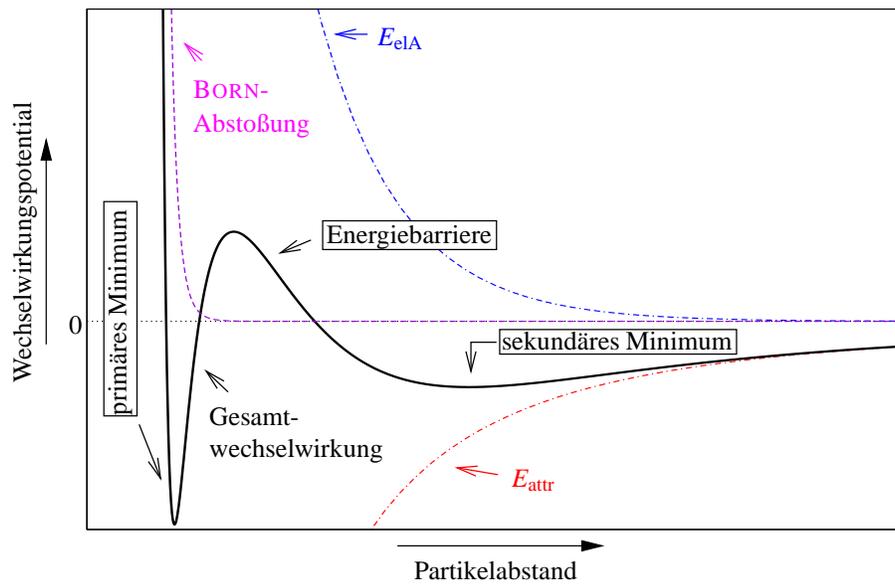


Abbildung 2.3.: Wechselwirkungspotential von Nanopartikeln in Suspension (qualitative Darstellung nach [88]). Durch Überlagerung von BORN-Abstoßung, Doppelschicht-Abstoßung  $E_{elA}$  und LONDON-Anziehung  $E_{attr}$  erklärt die DLVO-Theorie neben dem primären Potentialminimum, in dem die Nanopartikeln stabil und irreversibel koagulieren, ein sekundäres Minimum, in dem die Aggregation labil und relativ leicht rückgängig zu machen ist.

können durch Zugabe eines inerten Elektrolyten zur Suspension eingestellt werden. Elektrolytzugabe erhöht die Ionenstärke der Suspension, komprimiert somit die Doppelschicht um die elektrisch geladenen Nanopartikeln, verringert deren abstoßende Wechselwirkung und damit die Energiebarriere. Ab einer kritischen Elektrolytkonzentration<sup>4</sup> kommt es zur Ausflockung. Auf diese einfache Weise erklärt die DLVO-Theorie die Abhängigkeit des Flockungsschwellenwertes vom Aktivitätskoeffizienten des Elektrolyten.<sup>5</sup> Für diese Arbeit ergibt sich daher die wesentliche Schlußfolgerung, daß die Ionenstärke für alle zu vergleichenden Suspensionen konstant zu halten ist. In vorhergehenden Arbeiten wie [84, 124, 168] spielte dieser Aspekt offenbar keine Rolle. Dagegen zeigen neuere Arbeiten, daß das Aggregationsverhalten von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln einen Einfluß auf ihre photokatalytische Aktivität hat [183, 184, 187]. Zusätzlich zur Deutung des Einflusses der Ionenstärke seien die Erklärung der Erscheinung Thixotropie [59] und die direkte Übereinstimmung von Messungen der Wechselwirkungen mit Hilfe von Quarzmikrowaagen [59, 66, 104] als Belege für den qualitativ korrekten Potentialverlauf in Abb. 2.3 erwähnt.

Andererseits enthält die DLVO-Theorie zu starke Vereinfachungen und versagt bei Partikelabständen  $< 5$  nm [7]. Insbesondere müßten Anatas-Nanopartikeln, mit den typischen Werten  $A_H = 5.5 \cdot 10^{-20}$  J in Wasser [162] und  $\Psi_d \approx 60$  mV [132, 164], in Suspensionen bei pH = 1 mit der Ionenstärke  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  nach den Gln. 2.7...2.10 koagulieren. Ihre Oberflächen sind zwar mit  $81 \text{ H}^+$  bei pH = 1 vergleichsweise hoch geladen, aber die Doppelschicht ist entsprechend stark komprimiert ( $1/\kappa \approx 0.4$  nm), so daß nach der DLVO-Theorie praktisch keine Energiebarriere existieren sollte. Selbst wenn die gesamte Flachbandverschiebung von  $0.236$  V (Abschn. 2.2)  $\Psi_d$  zugeschlagen wird, liegen die Barriere mit  $200 \text{ J mol}^{-1}$  (bei 3 nm) und das sekundäre Minimum mit  $12 \text{ J mol}^{-1}$  (bei 4.5 nm) deutlich unterhalb von  $RT = 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  (allgemeine Gaskonstante  $R = 8.31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) bzw. der Gültigkeitsgrenze bei 5 nm, so daß sie allein durch thermische Bewegung überwunden werden können. Dennoch wird keine Koagulation beobachtet. Daher sind Verfeinerungen der DLVO-Theorie Gegenstand aktiver Forschung (s. z. B. [55, 63, 70, 91, 199] und darin genannte Literaturverweise). Darunter fallen die Abnahme von  $A_H$  mit zunehmender Oberflächenrauigkeit bzw. Abweichungen von der Kugelgestalt der Partikeln, Umordnungseffekte auf den Partikeloberflächen sowie die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. All diese Verfeinerungen verändern nicht den qualitativen Verlauf der Gesamtwechselwirkung in Abb. 2.3. Daher ist prinzipiell auch dann mit teilweiser Aggregation in einem sekundären Minimum zu rechnen, wenn makroskopisch keine Ausflockung beobachtbar ist.

### 2.1.3. Größenquantisierungseffekt

Während die Photonenabsorption im Materialinneren erfolgt, werden chemische Abbaureaktionen an der Oberfläche initiiert. Deshalb sind im Prinzip kleine Partikeln mit großem Oberfläche / Volumen-Verhältnis für photoinduzierte Reaktionen zu bevorzugen. In nanometergroßen Teilchen treten jedoch Phänomene auf, die von der Größe der betrachteten Objekte abhängen und sich einer klassischen Beschreibung entziehen. Im allgemeinen versteht man unter einem solchen sogenannten Größenquantisierungseffekt die Aufweitung der Bandlücke kleiner Teilchen

<sup>4</sup>Flockungsschwellenwert; engl.: critical coagulation concentration

<sup>5</sup>Das ist eine von OSTWALD stammende Erweiterung der in der Kolloidchemie bekannten Regel von SCHULZE und HARDY.

im Vergleich zu der des Massiv-Materials. Im Sinne der Nutzung von TiO<sub>2</sub>-Partikelsuspensionen für die solare Abwasserreinigung ergeben sich daraus zwei Nachteile: eine Verschiebung der Absorptionskante in den UV-Bereich mit folglich weniger effizienter Nutzung des Sonnenspektrums und eine Verschiebung der Bandkanten relativ zu den Orbitalen der chemischen Reaktionspartner, was letztlich zu höherer Wahrscheinlichkeit für Ladungsträgerrekombination und somit geringerer Quantenausbeute führt. Im folgenden wollen wir diese Verschiebungen für 2.4nm-TiO<sub>2</sub>-Partikeln abschätzen.

Die Bandlücke eines Halbleiters ist per definitionem die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron im Leitungsband ( $e_{LB}^-$ ) und ein Loch<sup>6</sup> im Valenzband ( $h_{VB}^+$ ) zu erzeugen, die sich beide in Ruhe befinden und so weit voneinander entfernt sind, daß ihre COULOMB-Anziehung vernachlässigbar ist [35]. Ist der Partikelradius aber so klein, daß die COULOMB-Kraft zwischen Elektron und Loch aufgrund der kleinen Entfernung zwischen beiden nicht mehr vernachlässigt werden kann, dann bilden sie ein WANNIER-Exciton [98]. In diesem gebundenen Zustand sind die Ladungsträger nicht mehr in Ruhe; COULOMB-Anziehung und Zentrifugalkraft müssen sich im Gleichgewicht befinden. Der Radius eines solchen Excitons,  $r_{WE}$ , läßt sich analog dem BOHRschen Radius des Wasserstoffatoms herleiten und ist durch

$$r_{WE} = \frac{h^2 \epsilon_r \epsilon_0}{\pi e^2} \left( \frac{1}{m_{e^-}^*} + \frac{1}{m_{h^+}^*} \right) \quad (2.11)$$

gegeben [189].<sup>7</sup> Darin sind  $h = 6.62618 \cdot 10^{-34}$  Js das PLANCKsche Wirkungsquantum und  $m_{e^-}^*$  bzw.  $m_{h^+}^*$  die effektiven Massen des Elektrons im Leitungsband bzw. Loches im Valenzband. Benutzen wir die von KORMANN angegebenen Mittelwerte für die effektiven Massen ( $m_{e^-}^* = 9m_{e^-}$  und  $m_{h^+}^* = 2m_{e^-}$  [100], mit der Ruhemasse des Elektrons  $m_{e^-} = 9.10953 \cdot 10^{-31}$  kg), dann ist  $r_{WE} = 5.5$  nm wesentlich größer als der Partikelradius von 1.2 nm. Es müssen sich also Excitonen in angeregten Zuständen formen, was in der Festkörperterminologie bedeutet, daß aus den Energiebändern diskrete, quantisierte Energieniveaus werden und die Bandlücke aufgeweitet ist. Dieser Effekt ist hier noch zu klein, um von Q-Teilchen<sup>8</sup> sprechen zu können. Zur Abschätzung der Bandlückenaufweitung  $\Delta E_g$  dient Gl. 2.12. Sie wurde ursprünglich von BRUS abgeleitet [35], für diese Arbeit aber gemäß [161] SI-konform adaptiert und mit einem später präzisierten COULOMB-Faktor versehen [109, 189].

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8r_P^2} \left( \frac{1}{m_{e^-}^*} + \frac{1}{m_{h^+}^*} \right) - \frac{1.786e_0^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0r_P} + \text{Polarisationsterme} \quad (2.12)$$

In Gl. 2.12 repräsentiert der erste Term die Lokalisierungsenergie (“Exciton im Kasten”) und der zweite Term die COULOMB-Energie. Die Polarisationsterme sind größenunabhängig und für Halbleiter mit großen Dielektrizitätskonstanten vernachlässigbar klein [189]. Aus den angegebenen Daten errechnet sich  $\Delta E_g = 0.15$  eV.

Die Aufweitung ist die Summe der Verschiebungen von Valenzbandkante und Leitungsband-

<sup>6</sup>Die im Valenzband fehlenden Ladungen können quantenmechanisch wie Teilchen mit der Masse von Elektronen, aber entgegengesetzter Ladung, beschrieben werden. Man bezeichnet sie als Löcher.

<sup>7</sup>Gl. 2.11 wurde SI-konform adaptiert.

<sup>8</sup>synonym mit quantum dots

kante

$$\Delta E_g = |\Delta E_{VB}| + |\Delta E_{LB}|. \quad (2.13)$$

Beim Vergleich mit Gl. 2.12 liegt der Versuch nahe, die Bandkantenverschiebungen dem Loch im Valenzband und dem Elektron im Leitungsband gemäß

$$|\Delta E_{VB}| = \frac{h^2}{8r_p^2} \cdot \frac{1}{m_{h^+}^*} - \frac{1.786e_0^2}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0r_p} \quad (2.14)$$

und

$$|\Delta E_{LB}| = \frac{h^2}{8r_p^2} \cdot \frac{1}{m_{e^-}^*} - \frac{1.786e_0^2}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0r_p} \quad (2.15)$$

zuzuordnen (unter erneuter Vernachlässigung der Polarisationssterme). Die Verschiebungen sollten also  $|\Delta E_{VB}| = 0.124\text{eV}$  bzw.  $|\Delta E_{LB}| = 0.023\text{eV}$  betragen. Wegen der geringeren effektiven Masse des Loches im Vergleich zu der des Leitungsbandelektrons verschiebt sich das Valenzband stärker zu positiveren Potentialen als das Leitungsband zu negativeren. Auch wenn sich damit eine prinzipiell höhere Oxidationskraft des photogenerierten Loches ergibt, ist die Änderung doch so klein, daß keine weiteren Reaktionen thermodynamisch erlaubt werden.

An der Anwendbarkeit der Gl. 2.12 von BRUS sind einige Zweifel geäußert worden [161, 189, 190, 196]. Hauptansatzpunkt für Kritik stellen die effektiven Massen dar. Sie gelten lediglich für den ausgedehnten Festkörper. Außerdem sind mit unterschiedlichen Methoden verschiedene Werte in einem relativ breit gestreuten Bereich bestimmt worden (für  $\text{TiO}_2$ :  $0.01 m_{e^-}$  bis  $30 m_{e^-}$  [161]). Für zahlreiche Materialien ergeben sich dennoch plausible Werte [161] wie auch für  $\text{TiO}_2$  mit den von KORMANN angegebenen Mittelwerten der effektiven Massen [100]. Auch die Dielektrizitätskonstante kann bei kleinen Partikeln kleiner sein als die des Festkörpers [98], woraufhin die Abschirmung und damit der Excitonradius abnehmen, weil die Gitterpolarisation nicht mehr der schneller werdenden Elektron-Loch-Bewegung folgen kann. Dieser Effekt ist jedoch klein bei Materialien mit relativ großem ionischen Bindungsanteil und großen Dielektrizitätskonstanten [190]. Andere Ansätze wurden verwendet, um Größenquantisierungseffekte unter Umgehung der Effektive-Massen-Näherung zu berechnen. Dazu gehören Molekülorbitalrechnungen (tight-binding) und Pseudopotentialrechnungen. WELLER zeigte jedoch in einem vergleichenden Übersichtsartikel [196], daß solche Berechnungen nicht per se bessere Resultate liefern. Wir werden in Abschn. 5.1.3 sehen, daß sich diese Abschätzungen mit Hilfe von Gl. 2.12 sehr gut mit den experimentellen Werten vertragen.

#### 2.1.4. Optische Eigenschaften

Zur Erzeugung der reaktionsinduzierenden  $e_{LB}^-$  und  $h_{VB}^+$  muß in Anatas ein Elektron aus dem Valenzband die Bandlücke von  $3.23\text{eV}$  [75] zum Leitungsband überwinden. Das optische Absorptionsspektrum von Anatas ist daher halbleitertypisch. Sein Absorptionskoeffizient  $\gamma$  steigt ab einer Anregungswellenlänge  $\lambda$ , die kleiner ist als die Schwelle  $\lambda_g = hc_L/E_g$  ( $= 384\text{nm}$  bei Anatas; Lichtgeschwindigkeit  $c_L = 299792458\text{ms}^{-1}$ ), steil an und bildet die sogenannte Absorptionskante.  $\gamma$  gehorcht in Abhängigkeit von der Frequenz  $\nu$  des Anregungslichts der allgemeinen Gl.

$$\gamma h\nu = \text{konst.} (h\nu - E_g)^2, \quad (2.16)$$

die für indirekte Halbleiter aufgrund theoretischer Berechnungen der Übergangswahrscheinlichkeiten und Bandstrukturen gut verstanden ist [64, 123] und auch experimentell bestätigt wird [79]. Sehr häufig findet man jedoch sowohl für amorphe als auch für kristalline Halbleiter im Bereich um  $\lambda_g$  ein exponentielles Anwachsen des Absorptionskoeffizienten [64, 123, 125] gemäß der URBACH-Regel:

$$\gamma = konst. \cdot \exp \left[ \frac{h\nu - E_g}{k_B T} \right]. \quad (2.17)$$

Verschiedene Ursachen dieses Verhaltens wurden von MOTT und DAVIS ausführlich diskutiert [125]. Sie halten die Verbreiterung von Excitonen-Absorptionslinien im elektrischen Feld für die wahrscheinlichste Erklärung. Später wurde dieser Quanteneffekt auch formal hergeleitet [25]. Daß Excitonen in den 2.4nm-Anatasparkeln eine Rolle spielen, haben wir schon im vorigen Abschn. 2.1.3 gesehen. Darum ist nicht verwunderlich, daß die URBACH-Regel auch für Suspensionen dieser Partikeln bestätigt wurde [100].

Wenn wir die optischen Eigenschaften von kolloidalen Suspensionen betrachten, darf ein Wort zur Lichtstreuung sicherlich nicht fehlen, denn die Geburtsstunde der Kolloidchemie schlug mit der Entdeckung des FARADAY-TYNDALL-Effekts. Natürlich hat die Berücksichtigung von Streuung auch wissenschaftliche und technologische Bedeutung [29], weil nicht nur die Berechnung von Quantenausbeuten, sondern auch das Design von Reaktoren zur solaren Abwasserreinigung von den Absorptionsverhältnissen in praktischen Anwendungen abhängen. Lichtstreuung ist in  $1 \text{ g dm}^{-3}$  Suspensionen von 2.4 nm großen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln nicht beobachtet worden.<sup>9</sup> Das ist nicht verwunderlich, weil die Grundvoraussetzungen der zwei wesentlichen Lichtstreuungstheorien nicht erfüllt sind [59]. Die Interferenztheorie (MIE-Streuung) greift nicht, weil die 2.4nm-Partikeln wesentlich kleiner sind als die Untersuchungswellenlänge  $\lambda_{ph} = 355 \text{ nm}$ . Das Auftreten von RAYLEIGH-Streuung könnte dagegen nach der Daumenregel, daß die streuenden Partikeln kleiner als  $\lambda_{ph}/20$  sein müssen, vermutet werden. Diese Regel wird jedoch aus der Schwankungstheorie von SMOLUCHOWSKI, MANDELSTAM und EINSTEIN abgeleitet, die voraussetzt, daß die streuenden Partikeln in einem Volumenelement mit den Seitenlängen  $\lambda_{ph}/20$  homogen verteilt sind. Bei den verwendeten Beladungen ist diese Voraussetzung mit  $\approx 0.2$  Partikeln pro  $(\lambda_{ph}/20)^3$  nicht erfüllt. In den Abschn. 4.3 und 5.1.3 werden wir sehen, wie unter Verwendung einer Integrationskugel (ULBRICHT-Kugel) der experimentelle Nachweis von Streuungsfreiheit der  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen erfolgte.

## 2.2. Photoinduzierte Reaktionen

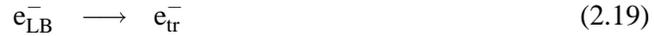
### 2.2.1. Elementarprozesse innerhalb der Partikeln und charakteristische Zeiten

Die vorangegangenen Abschnitte gaben bereits Auskunft über die Elektron-Loch-Paar Bildung

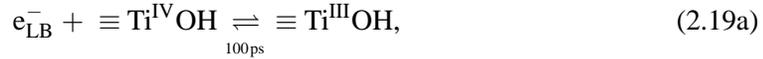


<sup>9</sup>Privatmitteilungen von Prof. D. BAHNEMANN und Dr. K. STOPPER. Diese Aussage trifft auch auf Lumineszenz zu.

die als Primärschritt innerhalb von Femtosekunden nach der Photonenabsorption in  $\text{TiO}_2$  abgeschlossen ist. Bevor diese photogenerierten Ladungsträger jedoch den gewünschten oxidativen und reduktiven Abbau von Stoffen in der Lösung einleiten können, laufen energiedissipierende Prozesse ab, die zu einer Verringerung der Quantenausbeute der Abbaureaktionen führen (Abb. 2.4). Zunächst muß die Energie der Photonen groß genug sein, um ein Elektron über die Bandlücke in das Leitungsband zu befördern und ein Loch im Valenzband zu erzeugen. Im Normalfall ist  $h\nu > E_g$ , womit den Ladungsträgern kinetische Energie zum Auseinanderdiffundieren mitgegeben wird. Anderenfalls würde aufgrund der elektrostatischen Anziehung zwischen den Ladungsträgern sofort Rekombination (Rückreaktion von Gl. 2.18) unter Wärmeentwicklung erfolgen. Im Gegensatz zum Massiv-Material existiert an der Grenzfläche Partikel/Elektrolytlösung keine Verarmungszone der Ladungsträger und somit kein elektrisches Feld, das die Ladungsträger trennen könnte. Die Volumenrekombination ist zwar im indirekten Halbleiter  $\text{TiO}_2$  nur unter Beteiligung von Phononen (Gitterschwingungen) möglich, konkurriert aber erheblich mit der Photogenerierung der Ladungsträger Gl. 2.18, selbst wenn diese kinetische Energie erhalten. Unter anderem sind dafür Gitterfehler verantwortlich, die lokale Minima der potentiellen Energie darstellen und Ladungsträger einfangen können (Trap-Zustände). Ein Teil der Ladungsträger diffundiert jedoch sehr schnell an die Partikeloberfläche [12], an der ebenfalls Trap-Zustände existieren [87, 112, 113]. Die Trap-Reaktionen seien mit



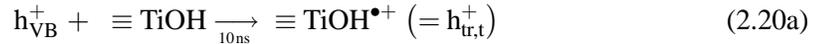
zusammengefaßt. Im einzelnen stellen für die Elektronen  $\equiv \text{TiOH}$ -Gruppen an der Oberfläche flache Trap-Zustände dar



deren Potentialbarriere von den Elektronen bereits bei Raumtemperatur überwunden werden kann. Dagegen sind Titanatome auf der Partikeloberfläche tiefere Trap-Zustände, aus denen die Elektronen nicht mehr in das Partikelinnere entkommen können.



Von dort sind nur noch energetisch tiefer liegende Zustände in der umgebenden Lösung zu erreichen, wodurch entsprechende Reduktionen ausgelöst werden. Für die Löcher wurden spektralphotometrisch oberflächengebundene Hydroxylgruppen als die tiefsten Trap-Zustände nachgewiesen.



Aus der zeitlichen Entwicklung der Extinktion dieser tiefen Trap-Zustände  $h_{\text{tr,t}}^+$  für die Löcher schlußfolgerten BAHNEMANN et al. auf die Existenz weiterer, thermisch angeregter flacher Trap-Zustände  $h_{\text{tr,f}}^+$ , die sich im Gleichgewicht mit den Valenzbandlöchern befinden [14]. Detailliertere Untersuchungen von YANG und TAMAI bestätigten später die schnelle Bildung dieser Trap-Zustände [201].



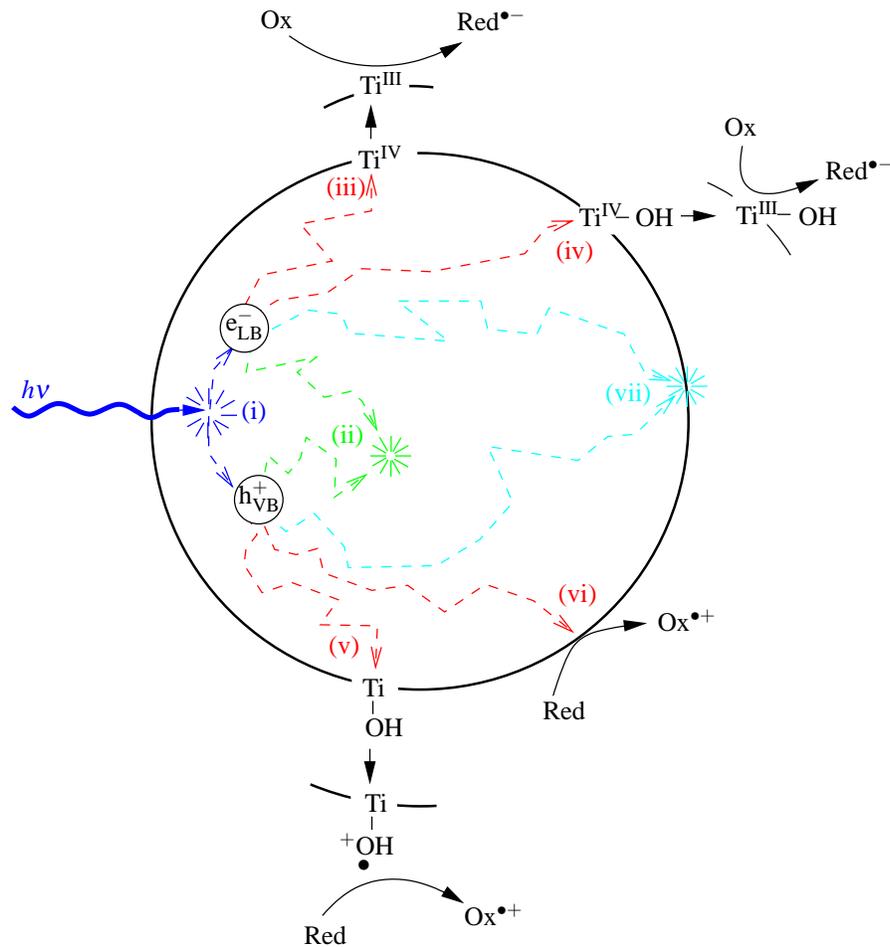


Abbildung 2.4.: Elementarprozesse in einer beleuchteten  $\text{TiO}_2$ -Partikel. (i) Die Absorption eines Photons mit  $h\nu \geq E_g$  erzeugt ein Elektron im Leitungsband des Halbleiters ( $e_{\text{LB}}^-$ ) und ein Valenzbandloch ( $h_{\text{VB}}^+$ ) (Gl. 2.18). Die Ladungsträger erhalten den Anteil  $h\nu - E_g$  als kinetische Energie, mit der sie auseinander diffundieren. (ii) Diffusion und Volumen-Trap-Zustände führen noch innerhalb der Partikel zur Rekombination unter Wärmefreisetzung (Gl. 2.18, Rückreaktion). (iii), (iv) Ein Teil der Elektronen entkommt der Volumen-Rekombination durch Trapping in  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Oberflächenatomen (Gln. 2.19, 2.19a, 2.19b). (v) Löcher können als oberflächengebundene Hydroxylradikale (Gl. 2.20a) oder (vi) in noch nicht genauer ermittelten anderen Oberflächenzuständen (Gl. 2.20b) eingefangen werden. (vii) Auch in den Oberflächen-Trap-Zuständen ist Rekombination möglich (Gln. 2.21, 2.22).

Zusätzlich sind die Ladungstransferreaktionen dargestellt, die zu Redoxreaktionen in der umgebenden Lösung führen (Gln. 2.23, 2.24).

Energiedissipative Ladungsträgerrekombination ist in jedem Zustand möglich, nicht nur als Rückreaktion von Gl. 2.18.



Der Ladungstransfer aus den (tiefen) Trapzuständen auf die reduzierbare Spezies “Ox” bzw. oxidierbare Spezies “Red” in der Lösung ist im Vergleich zu den Rekombinationsmöglichkeiten sehr langsam [87].



Mechanistische Studien haben sich eingehend mit der Frage beschäftigt, welcher Natur der  $h^+$ -Transfer ist, also aus welchem Zustand heraus die Löcher mit den Spezies in der umgebenden Lösung reagieren. Dafür spielen sowohl die Stärke und Menge der Adsorption von “Red” eine Rolle (Abschn. 2.2.3) als auch die gegenseitige Lage der Redoxpotentiale von “Red” in der Lösung und  $h^+$  in der Partikel (Abschn. 2.2.2). Aspekte des Ladungstransfers werden in den folgenden Abschnitten behandelt. Soll dabei keine explizite Aussage über die Natur des durch die Partikeloberfläche übertragenen Loches getroffen werden, steht Reaktion



stellvertretend für den möglichen Transfer von  $h_{VB}^+$ ,  $h_{tr,f}^+$  bzw.  $h_{tr,t}^+$ .

Die genaue Untersuchung der dargestellten Elementarschritte kann zur Entwicklung aktiverer Photokatalysatoren genutzt werden. Eine häufig angewendete Strategie ist das schnelle und effektive Trapping von Elektronen in Metallinseln (z. B. Pt [187]) oder in Methylviologen<sup>10</sup> ( $\text{MV}^{2+}$ ) [62, 131], die als tiefe Senken auf der Partikeloberfläche fungieren. Auf diese Weise sinkt die Wahrscheinlichkeit für Rekombinationsreaktionen Gln. 2.18 (Rückreaktion), 2.21 und 2.22, aber steigt die Wahrscheinlichkeit für Oxidationen nach Gl. 2.24.

Die nach dem Ladungstransfer ausgelösten Folgereaktionen in der die Partikel umgebenden Lösung ändern sich in ihrer Art und Quantität mit der Zeit. Es erscheint daher sinnvoll, sich bei den nachfolgenden Betrachtungen auf ein bestimmtes Zeitfenster zu beziehen. Bei den hier durchgeführten optoakustischen Untersuchungen handelt es sich um ein Zeitfenster von ca. 200 ns ... 6  $\mu$ s. An dieser Stelle sei daher hervorgehoben, daß bis auf den Elektronentransfer Gl. 2.23 alle Elementarschritte innerhalb von 100 ns beendet sind.

## 2.2.2. Reaktionen an $\text{TiO}_2$ -Nanoelektroden

Durch die energetische und räumliche Trennung von Ladungsträgern nach Photonenabsorption wird eine Partikel in Bereiche mit unterschiedlichen Redoxpotentialen unterteilt, zwischen denen ein elektrischer Strom fließen kann. Damit ist eine Analogie zu Redoxelektroden gegeben (in Nanometer-Größe), bei denen Elektronen als durch die Oberfläche durchtrittsfähige Spezies fungieren. Die in Abschn. 2.2.1 besprochenen Rekombinationsreaktionen stellen dabei einen inne-

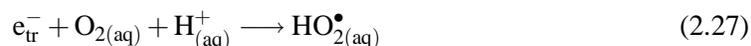
<sup>10</sup>1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinyl

ren Kurzschluß dar. Ob und welcher FARADAYSche Strom durch die Grenzfläche  $\text{TiO}_2$ /Lösung fließt, hängt von den Lagen der Redoxpotentiale der Lösungsbestandteile relativ zu denen der Ladungsträger ab. Für diese ist das Redoxpotential in den Trap-Zuständen an der Partikeloberfläche entscheidend. Zur Veranschaulichung betrachten wir die Lagen der Potentiale der für diese Arbeit relevanten Redoxsysteme (Abb. 2.5).

**Luftgesättigte, angesäuerte, wäßrige  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen.** Die Redoxpotentiale der Oxidation von Wasser und Reduktion von Sauerstoff liegen Abb. 2.5 zufolge innerhalb der Bandlücke von Anatas. Daher sind die Bildung von Hydroxylradikalen durch Oxidation von Wasser [72]



sowie die Bildung von Perhydroxylradikalen durch Reduktion von Sauerstoff [71, 93, 100, 159] thermodynamisch erlaubt.



Der  $pK_S$ -Wert von  $\text{HO}_{2(\text{aq})}^\bullet$  beträgt 4.8 [17], so daß bei  $\text{pH} = 1$  praktisch keine  $\text{O}_2^-$ -Spezies entstehen. Die Redoxpotentiale der nahe an der Leitungsbandkante eingefangenen Elektronen bzw. der energetisch nahezu gleichwertigen  $\text{HO}_2^\bullet$  sind mit Werten um  $-0.15\text{ V}$  bzw.  $-0.11\text{ V}$  vergleichsweise moderat. Reduktiver Abbau von Schadstoffen wird daher hauptsächlich an elektronegativ substituierten Kohlenwasserstoffen wie Tetranitromethan beobachtet [11]. Andererseits eröffnen sich auch Wege für die milde Einleitung von reduktiven Schritten einer Synthese. Das eigentliche Potential von  $\text{TiO}_2$  als Photokatalysator für die Entgiftung von Abwasser geht von den Valenzbanzlöchern aus, deren Redoxpotential mit  $3.19\text{ V}$  noch das von elementarem Fluor ( $E_{\text{F}_2/2\text{F}^-}^\circ = 2.87\text{ V}$  [4]) übersteigt. Ein hohes Oxidationsvermögen geht auch vom flachen Trap-Zustand  $\text{h}_{\text{tr,f}}^+$  (Gl. 2.20b) und dem freien  $\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet$  (Gl. 2.26) aus, während das oberflächengebundene Hydroxylradikal ( $\equiv \text{TiOH}^{\bullet+}$ , Gl. 2.20a) zwar noch reaktiv genug ist für den Abbau der meisten organischen Verbindungen, aber Ionen wie  $\text{Cl}_2\text{HCCOO}^-$  und  $\text{SCN}^-$  bereits nicht mehr zu oxidieren vermag [14]. Gerade die Oxidationen solcher Spezies, die mittlerweile spektroskopisch sowie kinetisch eingehend untersucht wurden [14, 60, 201], liefern eine Begründung für den direkten  $\text{h}^+$ -Transfer nach Gl. 2.24. Experimentelle Nachweise existieren außerdem für die Beteiligung beider Hydroxylradikaltypen (oberflächengebundenes  $\equiv \text{TiOH}^{\bullet+}$  und freies  $\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet$ ) als aktiver Spezies. Das beinhaltet die Detektion von hydroxylierten Reaktionsintermediaten [3, 69, 120], Regioselektivität der Hydroxylierung [69, 114, 115, 145], kinetische Analyse [114, 115], Korrelation der Adsorptionsstärke von Substraten mit der von Wasser [185], die Untersuchung des kinetischen Isotopeneffekts [52] sowie EPR<sup>11</sup>-spektroskopischen Nachweis [93]. DRAPER und FOX wiesen das  $\text{HO}^\bullet$ -Addukt von Methylviologen ( $\text{MVOH}^{2+}$ ) in beleuchteten  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen nach [61], das sich nur durch direkte Reaktion von  $\text{HO}^\bullet$  mit  $\text{MV}^{2+}$  bilden konnte. Immer noch kontrovers diskutiert wird die Frage, ob freie Hydroxylradikale neben  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in Lösung existieren und dort Oxidationen auslösen können. LAWLESS, SERPONE und MEISEL beantworteten diese Frage mit einem kategorischen *Nein*. In pulsradiolytischen Studien fanden sie, daß freie  $\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet$  diffusionskontrolliert mit der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche unter Bildung von gebundenen  $\equiv \text{TiOH}^{\bullet+}$  reagieren [105]. Die Schlußfolgerung wäre, daß hydroxy-

<sup>11</sup>EPR: Electron Paramagnetic Resonance (Paramagnetische Elektronen-Resonanz)

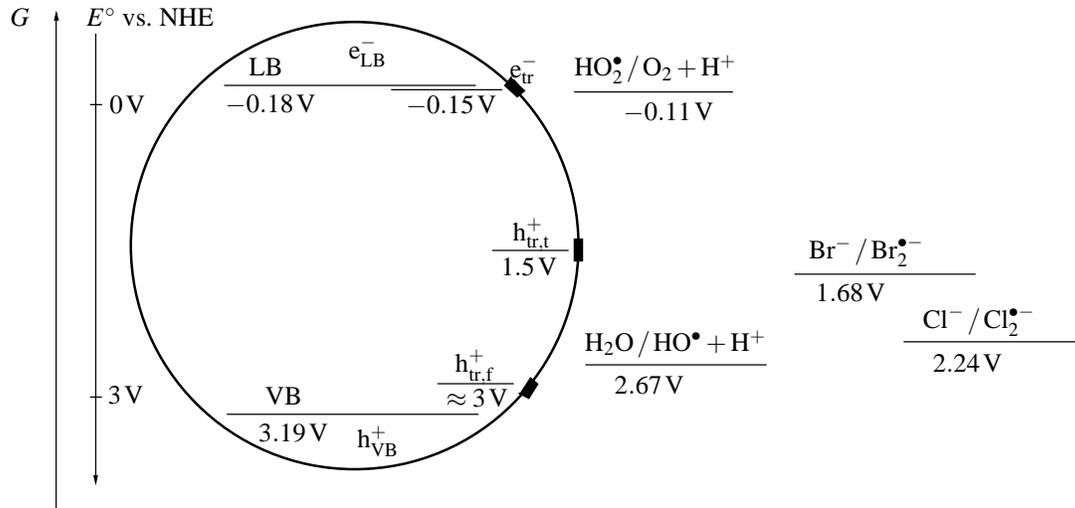


Abbildung 2.5.: Redoxpotentiale bei  $\text{pH} = 1$  im Vergleich zu den Energiebändern von 2.4 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln. Mit Ausnahme der Halogenide sind alle aufgeführten Redoxpotentiale in identischer Weise pH-abhängig ( $-59 \text{ mV/pH}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ). Die Standard-Redoxpotentiale der lösungsseitigen Spezies wurden [191] entnommen und auf  $\text{pH} = 1$  umgerechnet. Die Leitungsbandkante wurde aus den in [62] gegebenen Daten und Gln. (s. Gl. 2.30) berechnet. Die Lage der Valenzbandkante ergibt sich daraus als  $E_{VB}^\circ = E_{LB}^\circ + FE_g$ , worin unter Beachtung des Größenquantisierungseffekts (Abschn. 2.1.3) die Bandlücke zu  $E_g \approx 3.38 \text{ eV}$  gegeben ist. Die Potentiale der Trap-Zustände für  $e_{tr}^-$  und  $h_{tr,t}^+$  entstammen [87, 112, 113] bzw. [105]. Die Angabe für  $h_{tr,f}^+$  erscheint nach [14] plausibel.  $F$  ist die FARADAY-Konstante;  $96485 \text{ C mol}^{-1}$ .

lierte Reaktionsprodukte prinzipiell entweder über den Transfer des gebundenen Hydroxylradikals oder über den direkten Lochtransfer mit anschließender Reaktion von Wasser in der Lösung gebildet werden. Unterstützung findet diese Schlußfolgerung in einer Produktverteilungsanalyse von GOLDSTEIN et al., die eine unerwartete pH-Abhängigkeit der Hydroxylierung von Phenol in TiO<sub>2</sub>-Suspensionen finden [73]. Die Autoren führen diesen Effekt auf die lokale pH-Erhöhung an der Partikeloberfläche aufgrund der positiven Ladung zurück, der eine Hydroxylierung direkt an der Oberfläche und damit Beiteiligung von ausschließlich  $\equiv \text{TiOH}^{\bullet+}$  impliziert. Ein durch den pH-Wert beeinflusstes verändertes Adsorptionsverhalten von Phenol wird nicht diskutiert, was aber die Beteiligung von  $\text{HO}^{\bullet}_{(\text{aq})}$  zuließe. Zudem mehrten sich die indirekten Nachweise auf die Beteiligung dieser freien Hydroxylradikale.<sup>12</sup> So finden KOZLOVA et al. bei der photokatalytischen Oxidation von Organophosphorverbindungen in TiO<sub>2</sub>-Suspensionen Intermediate, die an exponierten Kohlenstoffatomen hydroxyliert worden waren [102]. Aus sterischen Gründen konnten diese Zentren der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche nicht nahe genug kommen, um einem direkten Lochtransfer oder Hydroxylierung durch oberflächengebundene Hydroxylradikale zu unterliegen. Hier mußten  $\text{HO}^{\bullet}_{(\text{aq})}$ -Spezies involviert gewesen sein. In [78] wurde aus der Linienform von EPR-Spektren von DMPO-OH<sup>•</sup> Addukten<sup>13</sup> in TiO<sub>2</sub>-Suspension im Vergleich zur Linienform des Addukts in photolysierten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen auf freie  $\text{HO}^{\bullet}_{(\text{aq})}$  geschlossen. Weitere Hinweise auf die Existenz freier  $\text{HO}^{\bullet}_{(\text{aq})}$  wurden in [106] und [176] gefunden. STOPPER und DOHRMANN beschränkten in diesem Zusammenhang neue Wege, indem sie mit der Laserpulsinduzierten optoakustischen Kalorimetrie auf der Grundlage energetischer Betrachtungen Rückschlüsse auf Intermediate in photoinduzierten Reaktionen in TiO<sub>2</sub>-Suspensionen zogen [168, 169]. Der Energieerhaltungssatz zeigte sich nur unter der Annahme von  $\text{HO}^{\bullet}_{(\text{aq})}$  (oder bis heute unentdeckter energiespeichernder Zustände) als erfüllt. Diese Studien werden in der vorliegenden Arbeit erweitert und mit einem neuen Auswerteverfahren vertieft. Eine ausführliche Diskussion zur Kontroverse  $\equiv \text{TiOH}^{\bullet+}$  vs.  $\text{HO}^{\bullet}_{(\text{aq})}$  findet sich deshalb in Abschn. 5.3.2.3.

Die Grundlagen für die energetischen Betrachtungen liefern neben thermodynamischen Größen auch die gegenseitigen Lagen der Redoxpotentiale. Tabellierte Redoxpotentiale sind meistens für Standardbedingungen angegeben. Für Reaktionen, in denen H<sup>+</sup> involviert sind, gilt daher die Standardbedingung pH = 0. Bei abweichendem pH verschiebt sich das Redoxpotential gemäß der NERNST-Gl. Bei den beiden Radikalbildungsreaktionen Gln. 2.26 und 2.27 beträgt der Wert 59 mV pro pH-Stufe (bei 25°C). Aufgrund der Protonierungsgleichgewichte an Metalloxid-Oberflächen (hier Gln. 2.1 und 2.3), verschiebt sich das Flachbandpotential der Partikeln mit derselben Abhängigkeit vom pH-Wert der Suspension [14, 62].

$$\Delta^{\text{P}}\phi = -\frac{RT}{F} [\text{pH} - \text{pH}_{\text{pzc}}] \ln 10 \quad (2.28)$$

Darin ist  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$  die FARADAY-Konstante. Es folgt, daß die Reaktionen Gln. 2.26 und 2.27 in luftgesättigten wäßrigen Suspensionen nach Abb. 2.5 thermodynamisch prinzipiell erlaubt sind. Dagegen ist das Redoxpotential von Methylviologen nicht vom pH-Wert der

<sup>12</sup>Der direkte spektroskopische Nachweis von  $\text{HO}^{\bullet}_{(\text{aq})}$  ist in wäßrigen TiO<sub>2</sub>-Suspensionen nicht möglich.

<sup>13</sup>DMPO: 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid

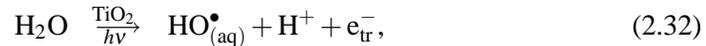
Lösung abhängig. Die zugehörige Reduktion an Kolloiden



ist allerdings wieder pH-abhängig, weil sich das Niveau der  $e_{tr}^-$  nach Gl. 2.28 entsprechend  $\Delta^P \varphi$  verschiebt. DUONGHONG et al. nutzten diesen Zusammenhang, um aus der spektroskopischen Messung des Konzentrationsverhältnisses  $c(MV^+)/c(MV^{2+})$  in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung auf die Lage des Leitungsbandniveaus zu schließen [62]. Sie schlußfolgerten auf  $E_{LB}^\circ(\text{pH} = 0) = -0.12 \text{ V}$ . Mit der genannten Verschiebung um  $59 \text{ mV/pH}$  (bei  $25^\circ\text{C}$ ) gemäß [62],

$$E_{LB}^\circ(\text{pH}) = -0.12 \text{ V} - \frac{RT}{F} \text{pH} \ln 10, \quad (2.30)$$

hat die Leitungsbandkante bei  $\text{pH} = 1$  ein Potential bei  $-0.18 \text{ V}$  (Abb. 2.5). Das Potential der Trap-Zustände für Elektronen liegt  $0.03 \text{ V}$  positiv davon [87, 112, 113] bei  $-0.15 \text{ V}$ . Da die Lebenszeit der  $e_{tr}^-$  im ms-Bereich (Gl. 2.23) relativ groß ist, sind in einem Zeitfenster von einigen Nano- bis Mikrosekunden in luftgesättigten wäßrigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen prinzipiell zwei Gesamtreaktionen zu betrachten



die beide zur Bildung von freien Hydroxylradikalen führen. Sie setzen sich aus den entsprechenden Teilreaktionen Gln. 2.26 und 2.27 bzw. Gln. 2.26 und 2.19 zusammen und unterscheiden sich nur wenig in ihrer Standard-GIBBS-Reaktionsenergie<sup>14</sup>  $\Delta G^\circ$ , da die zugehörigen Redoxpotentiale lediglich um ca.  $40 \text{ mV}$  differieren. In den zu betrachtenden Reaktionen wird nur ein Elektron übertragen, womit

$$\Delta G^\circ = -F\Delta E^\circ \quad (2.33)$$

gilt. Die Standard-GIBBS-Reaktionsenergien der Hydroxylradikalbildung,  $\Delta G^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet)$ , betragen  $268 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Reaktion Gl. 2.31 bzw.  $272 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Reaktion Gl. 2.32. Aus den Standard-Bildungsenthalpien [16, 181] und Hydratisierungsenthalpien [20] der Gasphasenradikale läßt sich für Reaktion Gl. 2.31 die Standard-Reaktionsenthalpie der Hydroxylradikalbildung als  $\Delta H^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet) = 281 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnen [169]. Die Differenz von  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta G^\circ$  geht der GIBBS-HELMHOLTZ-Gl. zufolge

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.34)$$

auf die Reaktionsentropie  $\Delta S^\circ$  zurück. Ihre absolute Größe interessiert uns an dieser Stelle nicht. Es sei aber darauf hingewiesen, daß der Term  $T\Delta S^\circ$  für die  $\text{HO}^\bullet$ -Bildung weniger als 4% der Reaktionsenthalpie ausmacht, was eine Abschätzung von  $\Delta H^\circ$  aus  $\Delta G^\circ$  für kalorimetrische Untersuchungen erlaubt.

Die einzigen möglichen Folgereaktionen der gebildeten Hydroxyl- und Perhydroxylradikale sind in sonst substratfreier Lösung die Rückreaktionen zu den Gln. 2.31 und 2.32 sowie die Bil-

<sup>14</sup>Der Terminus GIBBS-Energie wird IUPAC-konform durchweg für Freie Enthalpie benutzt.

dung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . In einem Zeitfenster von einigen Nano- bis Mikrosekunden scheidet letztere Möglichkeit jedoch aus kinetischen Gründen aus, wenn in einer Suspension der Konzentration  $54 \mu\text{mol dm}^{-3}$  2.4 nm-großer  $\text{TiO}_2$ -Partikeln lediglich ein Radikalpaar pro Partikel gebildet wird [168]. Die Halblebenszeit der diffusionskontrollierten Reaktion von zwei  $\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet$ , die auf zwei unterschiedlichen Partikeln gebildet wurden, beträgt ca.  $20 \mu\text{s} \dots 200 \mu\text{s}$  [169]. Experimentell läßt sich dieser Fall durch eine entsprechend kleine Absorption von  $\leq 1$  Photon pro Partikel realisieren. Unter den genannten Bedingungen (außer Wasser und darin gelöstem Sauerstoff keine weiteren reaktionsfähigen Spezies, kleine Partikelkonzentration, kleine Anzahl absorbierter Photonen und Beobachtungszeitfenster bis höchstens in den  $\mu\text{s}$ -Bereich) liegt daher das einfachste Reaktionssystem mit Ladungstransfer in beleuchteten  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen vor, in dem nach bisherigem Kenntnisstand lediglich Ladungsträgertrapping (Gln. 2.19 und 2.20) sowie Wasseroxidation (Gln. 2.31 bzw. 2.32) stattfinden sollten.

**$\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  in luftgesättigten, angesäuerten, wäßrigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen.** Werden zusätzlich Halogenid-Ionen in die Suspensionen eingeführt, tritt deren Oxidation



bevorzugt gegenüber der  $\text{HO}^\bullet$ -Bildung Gl. 2.31 auf [84, 124, 158]. Gründe für die Bevorzugung sind die höhere Stabilität der Dihalogenradikalanionen  $\text{X}_2^{\bullet-}$  und die wesentlich stärkere Adsorption der Halogenid-Ionen  $\text{X}^-$  im Vergleich zu Wassermolekülen an den bei kleinen pH-Werten positiv aufgeladenen Partikeloberflächen. MOSER und GRÄTZEL fanden durch Auswertung der zeitlichen Entwicklung der Spektren der  $\text{X}_2^{\bullet-}$  in beleuchteten  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen, daß die Reaktionen, Gln. 2.35 und 2.36, innerhalb von 10 ns abgeschlossen sind [124]. Sie schlußfolgerten daher, daß die zugehörigen Teilreaktionen aus Ladungstransfer von Valenzbandlöchern<sup>15</sup> auf adsorbierte  $\text{X}^-$  und Komplexierung mit  $\text{X}^-$  bestehen. Von der Komplexierung wurde später nachgewiesen, daß sie nach einem ELEY-RIDEAL-Mechanismus abläuft [67]. Schreiben wir die Gesamtreaktion als



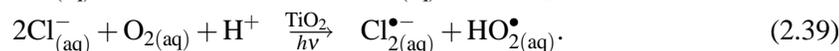
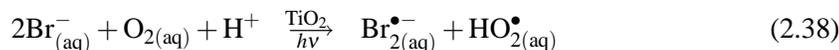
dann sind die ablaufenden Teilreaktionen genauer mit



zu formulieren. Daß Reaktion Gl. 2.37a sehr schnell erfolgt, wird durch Untersuchungen von HENGLEIN [84] für  $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$  gestützt und scheint allgemein für stark adsorbierende Ionen zu gelten (z. B.  $\text{X}^- = \text{SCN}^-$  [14, 149, 201] oder  $\text{X}^- = \text{Cl}_2\text{HCCOO}^-$  [14]). Die Geschwindigkeitskonstante für Reaktion Gl. 2.37b liegt im Bereich von  $\approx 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [127], so daß diese Komplexierung bei Konzentrationen von  $c(\text{X}^-) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  innerhalb von ns abgeschlossen sein sollte. Ihr Gleichgewicht liegt weit auf der Seite von  $\text{X}_2^{\bullet-}$  [1, 95, 117].

<sup>15</sup>Seit 1997 ist bekannt, daß dafür auch  $\text{h}_{\text{tr,f}}^+$  in Frage kommen [14].

Unter den zur HO<sup>•</sup>-Bildung genannten Bedingungen scheiden auch in Halogenid-haltigen Suspensionen aus kinetischen Gründen Folgereaktionen der X<sub>2</sub><sup>•-</sup> aus. Die zu betrachtenden Gesamtreaktionen sind deshalb



Kalorimetrische Daten sind zu diesen Radikalbildungsreaktionen noch nicht gemessen worden. Auf der Basis der zur Hydroxylradikalbildungsreaktion Gl. 2.31 vorhandenen Daten läßt sich aber schlußfolgern, daß die Reaktionsentropie vernachlässigbar ist und  $\Delta H^\circ \approx \Delta G^\circ$  abgeschätzt werden kann. Mit den in Abb. 2.5 gegebenen Redoxpotentialen und Gl. 2.33 sind dann  $\Delta H^\circ(\text{Br}_{2(\text{aq})}^{\bullet-}) \approx 171 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Reaktionsgl. 2.38 sowie  $\Delta H^\circ(\text{Cl}_{2(\text{aq})}^{\bullet-}) \approx 232 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Reaktionsgl. 2.39. Auch hier besteht aus energetischer Sicht kein Unterschied, ob die e<sub>tr</sub><sup>-</sup> auf den Partikeln verbleiben oder gemäß Reaktionsgl. 2.27 zu HO<sub>2</sub><sup>•</sup> abreagieren.

### 2.2.3. Adsorption an TiO<sub>2</sub>-Partikeln

In den vorangegangenen Abschnitten wurde mehrfach auf den Einfluß der Adsorption auf die in beleuchteten TiO<sub>2</sub>-Suspensionen ablaufenden photochemischen Reaktionen hingewiesen. In diesem Abschnitt wollen wir uns einen kurzen Überblick über die zu diesem Thema bisher verfügbaren Informationen verschaffen.

In einer neueren Studie stellten VILLARREAL et al. ein kinetisches Modell auf, demzufolge die Adsorptionsstärke der oxidierbaren Spezies darüber entscheidet, welcher Lochtransfermechanismus abläuft [179]. Auf spezifisch (stark) adsorbierte Spezies werden h<sub>vB</sub><sup>+</sup> oder h<sub>tr,f</sub><sup>+</sup> direkt und inelastisch übertragen, während auf nicht- oder schwach adsorbierte Spezies indirekter Lochtransfer via HO<sup>•</sup> oder h<sub>tr,t</sub><sup>+</sup> stattfindet. Untersuchungen von BAHNEMANN et al. bezüglich der stark mit der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche wechselwirkenden Ionen SCN<sup>-</sup> und Cl<sub>2</sub>HCCOO<sup>-</sup> lieferten dafür bereits 1997 starke Indizien [14]. Erst kürzlich konnten WANG et al. mit Hilfe der Summenfrequenzerzeugung die konkurrierende Adsorption zwischen H<sub>3</sub>CCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O spektroskopisch nachweisen und mit dem jeweiligen Lochtransfermechanismus korrelieren [185]. Beim spezifisch adsorbierten Azetat fanden sie direkten Lochtransfer. Beim Methanol konnten sie jedoch zwischen direktem und indirektem Lochtransfer umschalten. Unter Ausschluß von Wasser adsorbiert Methanol spezifisch auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche und reagiert daher direkt mit h<sub>vB</sub><sup>+</sup> oder h<sub>tr,f</sub><sup>+</sup>. Mit zunehmendem Wasserpartialdruck konkurrieren H<sub>2</sub>O-Moleküle jedoch um Adsorptionsplätze, obwohl Methanol/Methanolat stärker adsorbieren als H<sub>2</sub>O. Ab einem Verhältnis von CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O = 1 : 300 überwiegt dann indirekter Lochtransfer via HO<sup>•</sup>, was die vorherige Wasseroxidation via direktem Lochtransfer nach Reaktionsgl. 2.26 voraussetzt. Zu ähnlichen Erkenntnissen gelangten GOLDSTEIN et al., die durch Variation der Konzentration von Phenol in kolloidalen TiO<sub>2</sub>-Suspensionen die Adsorbatmenge auf den Partikeln systematisch änderten und bei hohen Konzentrationen einen direkten Lochtransfer fanden, während bei kleineren Phenolkonzentrationen der HO<sup>•</sup>-Transfer überwog [73].

In der vorliegenden Arbeit spielt die adsorptive Konkurrenz zwischen H<sub>2</sub>O und Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> die entscheidende Rolle. Hinzu kommen die Ionen ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und H<sup>+</sup>, weil die Ionenstärken der Suspensionen mit HClO<sub>4</sub> auf einen durchgängig konstanten Wert eingestellt wurde. ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> adsorbieren

nicht spezifisch auf  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen [5, 9, 21] und sind unreaktiv. Auf die Wechselwirkungen der  $\text{H}^+$  mit der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche und die zugehörigen Protonierungsgleichgewichte wurde bereits in Abschn. 2.1.1 eingegangen. Darin wurde auch die Adsorption von Wasser in drei unterschiedlichen Lagen beschrieben. Reaktiv im Sinne der Hydroxylradikalbildung Gl. 2.31 können davon lediglich die zweite und dritte Lage sein. Die Adsorptionsenergie der Wassermoleküle in der dritten Lage unterscheidet sich in energetischer Hinsicht kaum von der Assoziationsenergie der Wassermoleküle untereinander (0.56 eV vs. 0.6 eV [175, 202]). Zusätzlich wurde in quantenmechanischen Rechnungen gefunden, daß sich die Hydratisierungsenthalpien von  $\text{HO}^\bullet$  und  $\text{H}_2\text{O}$  kaum unterscheiden [50]. Das führt zu der Schlußfolgerung, daß die Reaktionsenthalpie der Bildung des Hydroxylradikals in beleuchteten  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen von  $\Delta H^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet) = 281 \text{ kJ mol}^{-1}$  selbst dann eine gute Näherung ist, wenn  $\text{HO}^\bullet$  an oder in der Nähe der Partikeloberfläche im teilsolvatisierten Zustand gebildet wird.

Zur Adsorption der Halogenide  $\text{Br}^-$  und  $\text{Cl}^-$  auf  $\text{TiO}_2$  ist in der Literatur wenig bekannt. Eine starke spezifische Adsorption erscheint jedoch wahrscheinlich, wenn man den Vergleich mit anderen einwertigen Anionen wie  $\text{Cl}_2\text{HCCOO}^-$  oder  $\text{SCN}^-$  zieht.<sup>16</sup> Die Darstellung der spektralphotometrisch gemessenen Quantenausbeute  $\Phi$  der  $\text{X}_2^{\bullet-}$ -Bildung zeigt in Abhängigkeit von der eingesetzten Halogenid-Konzentration in beleuchteten  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen einen ähnlichen Verlauf wie der Bedeckungsgrad  $\Theta$  in der Darstellung einer LANGMUIR-Isotherme [11, 76, 84, 124]. Unter der Voraussetzung, daß die Oxidation der Halogenide nach Reaktionsgl. 2.37a nur mit adsorbierten  $\text{X}^-$  stattfindet, müssen  $\Theta$  und  $\Phi$  proportional zueinander sein und der von MOSER und GRÄTZEL gezogene Schluß einer nach LANGMUIR verlaufenden Halogenid-Adsorption liegt nahe [124]. Die LANGMUIR-Isotherme gilt jedoch nur unter gewissen Idealbedingungen, die von geladenen Teilchen und Oberflächen mit energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätzen nicht erfüllt werden können. GRABNER und QUINT benutzten die LANGMUIR-Adsorptionsgleichung bei ihren Auswertungen, woraus sich eine Zunahme der Adsorbatmenge mit steigendem pH-Wert ergab [76]. Das erscheint für negativ geladene Halogenid-Ionen auf einer mit zunehmendem pH-Wert sich negativ aufladenden  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche wenig plausibel. Eine ausführliche Diskussion verschiedener Adsorptionsisothermen und ihrer Vereinbarkeit mit Meßdaten in beleuchteten  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen findet sich im Kap. 5.3, Abschn. 5.3.3.2.

Zur Kinetik der Adsorption und Desorption von Halogeniden sei an dieser Stelle festgehalten, daß spektralphotometrische Messungen das voll entwickelte Spektrum von  $\text{X}_{2(\text{aq})}^{\bullet-}$  nachweisen. Für  $\text{Br}_{2(\text{aq})}^{\bullet-}$  ist das nach maximal 15 ns der Fall [11]. Wahrscheinlicher ist in Systemen mit direktem Lochtransfer eine noch kürzere Bildungszeit im Bereich von 150 ps, wie neuere Untersuchungen von YANG et al. für  $\text{SCN}^-$  zeigen [201]. Im Zeitfenster der vorliegenden optoakustischen Studien, in denen bei  $> 200$  ns nach Laserpulsanregung der Reaktion die Detektion von  $\text{X}_2^{\bullet-}$  beginnt, sind die Dihalogenradikalanionen vollständig gebildet und nicht mehr adsorbiert. Daher ist eine Korrektur der für die hydratisierten Halogenide abgeschätzten Reaktionsenthalpien um Adsorptionsenthalpien für das genannte Zeitfenster unnötig, auch wenn der Lochtransfer zunächst auf das adsorbierte Halogenid erfolgt. Wir werden im Kap. 5 sehen, daß die Ermittlung von Adsorptionsenthalpien mit optoakustischer Kalorimetrie dennoch im Zeit-

<sup>16</sup>Vom kleinsten Halogenid  $\text{F}^-$  ist bekannt, daß es gegen  $\text{HO}^-$  auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche austauscht [85]. Die prinzipielle Möglichkeit des Austauschs von  $\text{F}^-$  gegen  $\text{HO}^-$  macht man sich bei der Fluorierung von Trinkwasser zur Stärkung des Zahnschmelzes nutzbar.

fenster 200 ns ... 6  $\mu$ s möglich ist.

Die wesentliche Schlußfolgerung aus dem Überblick über Literaturdaten zu photoinduzierten Reaktionen an  $\text{TiO}_2$ , der in diesem Abschn. 2.2 präsentiert wurde, ist die Vollständigkeit der Darstellungen in Abb. 2.4 für bis mindestens 6  $\mu$ s nach Photonenabsorption für Halogenid-freie und Halogenid-haltige Systeme. Demnach sind die radikalischen Reaktionsprodukte desorbiert sowie hydratisiert und sind noch keine diffusionskontrollierten Querreaktionen eingegangen.

### 2.3. Untersuchungstechniken - Ein Überblick

Keine Untersuchungsmethode kann für sich allein alle Phänomene aufdecken, die in und an beleuchtetem Titandioxid auftreten und Potential zur Erhöhung der Quantenausbeute von Schadstoffabbaureaktionen bieten. Alle diese Reaktionen beginnen mit dem Ladungstransfer von der Oberfläche des  $\text{TiO}_2$ -Materials, deren Eigenschaften über Trap-Zustände und Adsorbatwechselwirkung die Reaktivität entscheidend beeinflussen. Die meisten Untersuchungen der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche werden im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt [185], typischerweise als temperaturprogrammierte Desorption, Photoemissionssepektroskopie oder Elektronenbeugung. Zu den UHV-Techniken zählt auch die Transmissionselektronenmikroskopie, die bei kleinen Partikeln zur Aufklärung ihres Wachstums, ihrer Struktur und ihres Aggregationsverhaltens eingesetzt wurde [100, 183, 184] (Abschn. 5.1.6). Die Oberfläche von Partikeln wurde außerdem in Suspensionen mit Hilfe der FOURIER-Transform-Infrarot-Spektrometrie untersucht. Neuere Untersuchungen verwendeten die nichtlineare schwingungsspektroskopische Methode Summenfrequenzerzeugung, die noch mehr Informationen erhalten läßt [185].

Spektroskopische *in-situ* Untersuchungen wurden vielfach dazu genutzt, Reaktionsintermediate zu identifizieren. Die schnellste Methode stellt die transiente optische Absorptionsspektroskopie dar, die mittlerweile mit einer zeitlichen Auflösung bis in den ps-Bereich hinein angewandt wurde [201]. Damit wurden hauptsächlich die Primärprozesse aufgeklärt [11, 14, 97, 151]. Sie kann aber nur angewandt werden, wenn die Reaktionsprodukte in einem zugänglichen Spektralbereich absorbieren. Die Detektion freier Hydroxylradikale ist damit in wäßrigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen nicht möglich, weil die Absorption von  $\text{TiO}_2$  im Wellenlängenbereich  $< 370$  nm die Suspensionen optisch dicht erscheinen läßt. Eine weitere häufig verwendete Methode ist die diffuse Reflexionsspektroskopie [46, 47, 60, 61, 77], die nur in streuenden Suspensionen anwendbar ist.

Chemische Produktanalysen sind wohl der direkteste Weg zur Ermittlung der Reaktivität von beleuchtetem  $\text{TiO}_2$ . Diese Methoden sind zwar vergleichsweise langsam, erlauben aber die Aufklärung von Reaktionsmechanismen und -kinetiken [57, 77, 102, 108, 171, 186].

Die chemische Reaktion von Spin-Traps mit radikalischen Intermediaten wird in EPR-spektroskopischen Untersuchungen ausgenutzt [78, 89, 90, 129, 172]. Damit gelang u. a. der Nachweis von  $\text{HO}^\bullet$  und  $\text{HO}_2^\bullet$  [93]. Leider lassen diese Studien nicht den eindeutigen Schluß auf die Existenz von  $\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet$  in beleuchteten  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen zu, da Spin-Traps ebenfalls über den direkten Lochtransfer angegriffen werden und durch die Folgereaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  das entsprechende HO-Addukt bilden können.

Derartige Zweifel traten nach Untersuchungen auf, die pulsradiolytisch [58, 68, 77, 105] oder chemisch [73] erzeugte Radikale benutzten, um vom Vergleich der Verteilung der Reaktionspro-

dukte auf mechanistische Details zu schließen. LAWLESS et al. kamen auf diese Weise zu dem Ergebnis, daß in  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen  $\text{HO}^\bullet$  und  $\text{h}_{\text{tr,t}}^+$  ununterscheidbar seien [105].

Photoakustik ist in der Lage, zu spektroskopischen Methoden komplementäre Ergebnisse zu liefern. Bis vor kurzem beschränkten sich ihre Anwendungen auf die photoakustische Spektrometrie, etwa zur Bestimmung der Bandlücke dotierten Titandioxids [197] oder zum Nachweis der Agglomeration platinierter Partikeln [54]. Das Potential photoakustischer Techniken ist im Zusammenhang mit  $\text{TiO}_2$  aber noch nicht ausgeschöpft. So konnte STOPPER mit Hilfe einer LIOAC<sup>17</sup>-Apparatur die Quantenausbeute von Hydroxylradikalen ermitteln [168], die spektroskopisch im Lösungsmittel Wasser nicht zugänglich ist. Auf diese Weise konnte er einen Beitrag zur Kontroverse  $\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet$  vs.  $\text{h}_{\text{tr,t}}^+$  liefern, die deutlich für freie Hydroxylradikale spricht. STOPPER hatte mit seiner Arbeit den hervorragenden Beitrag geleistet, die Anwendbarkeit und Vorteile der LIOAC zu demonstrieren. Um diese dynamische Variante photoakustischer Techniken auf Suspensionen mit zusätzlichen Substraten anwenden zu können, bedurfte es jedoch einiger technischer und methodischer Verfeinerungen. Die theoretischen und experimentellen Grundlagen dieser wesentlich gegenüber [168] erweiterten LIOAC werden im folgenden Kap. 3 erläutert, worauf die Untersuchungsergebnisse in Halogenid-freien und Halogenid-haltigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen in Kap. 5 diskutiert werden.

---

<sup>17</sup>LIOAC: Laserpulsinduzierte optoakustische Kalorimetrie (engl.: Laserpulse-Induced Optoacoustic Calorimetry)