

# 5. Ergebnisse und Diskussion

## 5.1. Vorarbeiten

### 5.1.1. Kaliumdichromat als Referenz

Auf der Grundlage der Veröffentlichungen von BRASLAVSKY [31] und REDMOND [144] wurde für diese Arbeit Kaliumdichromat als photokalorimetrische Referenzsubstanz gewählt. In Wasser wandelt es das bei einer Wellenlänge von 355 nm absorbierte Licht vollständig in Wärme ( $\alpha = 1$ ) um, und es laufen keine Photoreaktionen ( $\Delta V_c = 0$ ) ab. Das Schallsignal einer wäßrigen  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung mit den apparaturbedingten Charakteristika zeigt Abb. 5.1.

Der Abb. entnehmen wir  $\tau_{ak} \approx 200$  ns als zeitlichen Abstand zwischen 10% und 90% des kalorimetrischen Signalmaximums. Dieser Wert stimmt mit dem in Kap. 4.2 nach Gl. 3.4 vorausgesagten Wert überein und stellt die untere Grenze der Zeitaufösung in diesen Lösungen dar. In Kap. 4.2 wurde auf der Basis von in [154] tabellierten Schallgeschwindigkeiten in  $\approx 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  Elektrolytlösungen eine Schallgeschwindigkeit von  $\approx 1500 \text{ m s}^{-1}$  angenommen. Variation des Abstands Photolysevolumen-Detektor und Bestimmung der zugehörigen Variation der Ankunftszeiten des kalorimetrischen Signalmaximums erlaubte die Berechnung der Schallgeschwindigkeit in den Lösungen zu  $v_{ak} = (1490 \pm 50) \text{ m s}^{-1}$ , was mit den oben angegebenen Literaturangaben gut übereinstimmt. Das Echo des kalorimetrischen Signals enthält dieselben Informationen wie das kalorimetrische Signal selbst, würde aber bei der Auswertung zu größeren Fehlern führen. Deshalb wurden Auswertungen mit dem Programm SOUNDANALYSIS nur für Bereiche zwischen  $3 \mu\text{s} \dots 10 \mu\text{s}$  nach Triggerung durchgeführt. Das Zeitfenster der Untersuchungen beträgt somit etwas weniger als dieser  $7 \mu\text{s}$ -Bereich. D. h., Relaxationsprozesse mit Zeitkonstanten  $\geq 30$  ns, die in einem Zeitbereich zwischen 200 ns bis  $6 \mu\text{s}$  nach Laserpulsanregung ablaufen, können identifiziert und analysiert werden.

Kap. 3.2 zeigte uns, daß eine umfassende Analyse von LIOAC-Signalen nur unter Verwendung einer kalorimetrischen Referenz möglich ist, die in derselben Apparatur untersucht wird. Die Güte einer Analyse ist daher kritisch abhängig von den Eigenschaften der Referenzlösung. Der Nachweis der Eignung von Kaliumdichromat als kalorimetrische Referenz wurde zunächst für Lösungen in Wasser in inversen Mizellen in einer *bis*-(2-Ethylhexyl)sulfosuccinat/Isooktan Umgebung [144] geführt und später für wäßrige Lösungen [168]. Zur Überprüfung mußte letzterer Nachweis auch in der hier verwendeten Apparatur geführt werden. Zu diesem Zweck wurden Schallsignale der wäßrigen  $K_2Cr_2O_7$ -Lösung bei verschiedenen Molzahlen absorbierter Photonen,  $n_{abs}$ , aufgenommen. Variation von  $n_{abs}$  erfolgte durch Einbringen verschiedener Farbglasfilter in den Strahlengang vor dem Strahlteiler. Die Auftragung der Signalamplitude  $R$  über der absorbierten Energie  $n_{abs}E_a$  muß gemäß Gl. 3.7 eine Ursprungsgerade ergeben. Wie Abb. 5.2 zeigt, ist diese Forderung erfüllt.

Da die zu untersuchenden  $TiO_2$ - Suspensionen elektrostatisch bei  $pH = 1$  stabilisiert wurden,

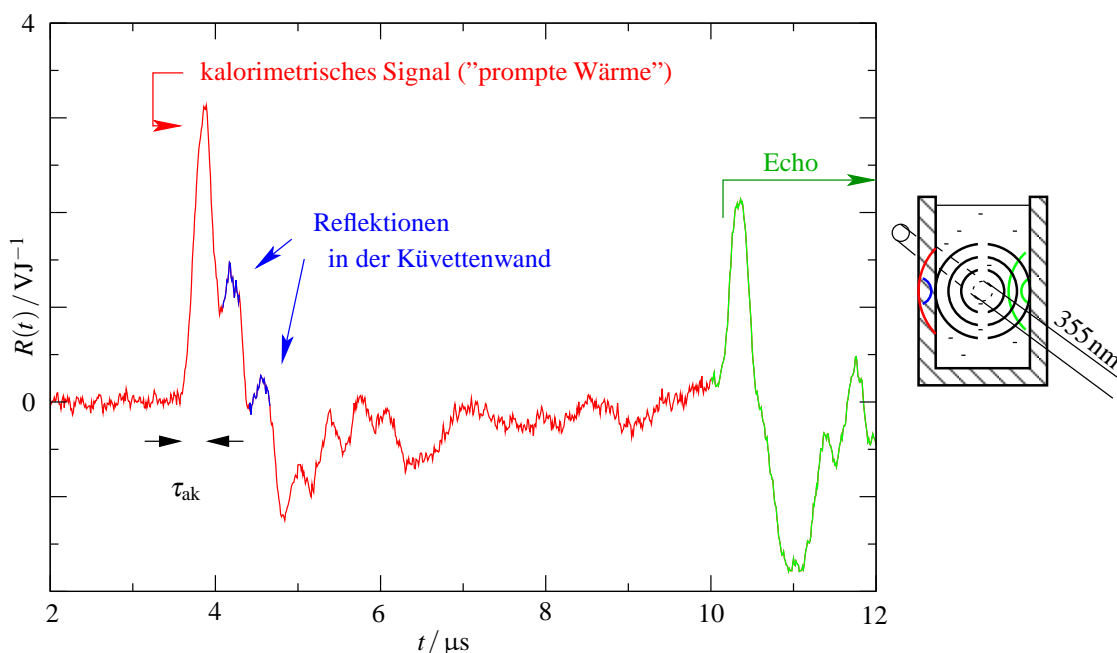


Abbildung 5.1.: Schallsignal einer  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung bei  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ),  $23^\circ\text{C}$  nach Abzug des Offset und Normierung auf die absorbierte Laserpulsenergie. Aufgrund der vergleichsweise guten elektronischen Zeitauflösung der Apparatur von  $30\text{ns}$  sind mehrere Peaks aufgezeichnet worden. Der Ursprung der Peaks läßt sich im nebenstehenden Schema der Schallfortpflanzung in der Küvette erkennen. Das rot markierte Hauptsignal stammt von der sich in Detektorrichtung ausbreitenden Schallwelle. Beim Durchgang durch die Küvettenwand erfolgen Reflexionen an den Phasengrenzen Lösung/Quarzglas bzw. Quarzglas/PV $\text{F}_2$ -Folie. Die Mehrfachreflexionen in der Küvettenwand führen zu den blau markierten Peaks. Die Reflexion der ursprünglich vom Detektor weglaufenden Schallwelle an der gegenüberliegenden Küvettenwand konnte ebenfalls detektiert werden (grün).

mußte die Eignung von Kaliumdichromat außerdem in wäßrigen  $\text{HClO}_4$ -Lösungen ( $\text{pH} = 1$ ) überprüft werden, um gleiche thermoelastische Eigenschaften zu garantieren. Die linearen Fits in den Abbn. 5.2 und 5.3 resultieren in Ursprungsgeraden, was die Eignung der Apparatur und von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in verdünnter wäßriger  $\text{HClO}_4$  als kalorimetrische Referenzlösung bestätigt. Das Spektrum der angesäuerten Referenzlösungen blieb auch nach Beschuß mit 500 Laserpulsen ( $355\text{nm}$ ,  $13\text{mJ}$  pro Puls, Pulsdauer  $6\text{ns}$ , Repetitionsrate  $10\text{Hz}$ ) unverändert. Die Extinktion von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösungen in verdünnter  $\text{HBr}$  oder  $\text{HCl}$  (je  $\text{pH} = 1$ ) nahm dagegen unter diesen Bedingungen ab. In Halogenid-haltigen  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösungen laufen photoinduzierte Oxidationen der Halogenid-Ionen durch Dichromat-Ionen ab. Solche Lösungen scheiden demnach als kalorimetrische Referenz aus.

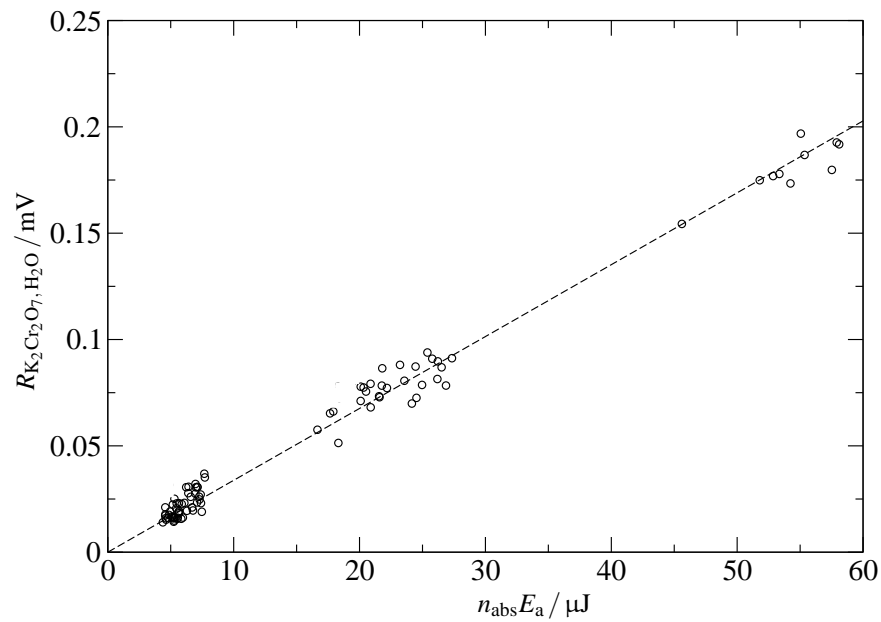


Abbildung 5.2.: LIOAC-Signalamplitude  $R$  einer wässrigen Lösung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in Abhängigkeit von der absorbierten Laserpulsenergie  $n_{\text{abs}} E_a$ .  $23^\circ\text{C}$ ,  $E_a = 337 \text{kJ mol}^{-1}$ .

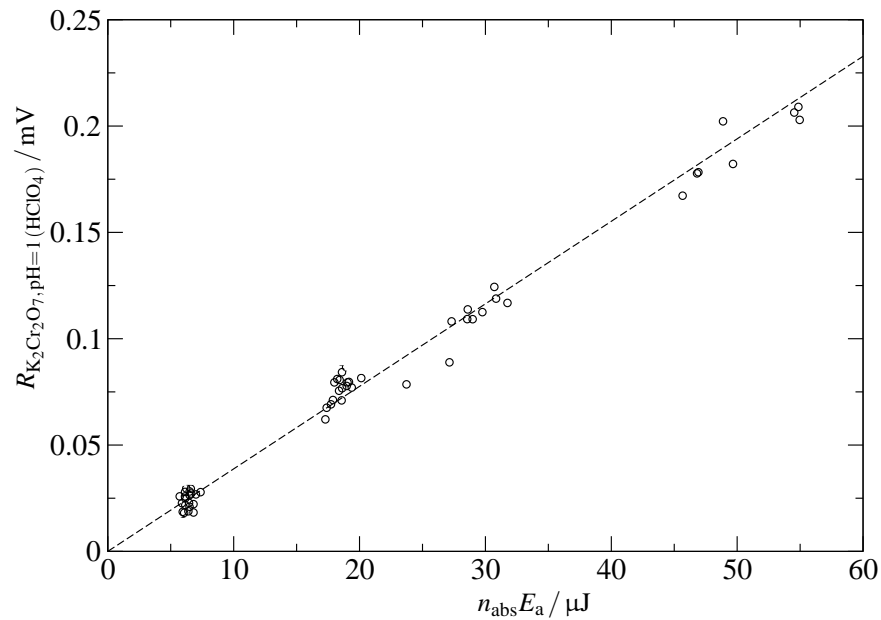


Abbildung 5.3.: LIOAC-Signalamplitude  $R$  einer wässrigen Lösung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) in Abhängigkeit von der absorbierten Laserpulsenergie  $n_{\text{abs}} E_a$ .  $23^\circ\text{C}$ ,  $E_a = 337 \text{kJ mol}^{-1}$ .

### 5.1.2. Thermoelastischer Koeffizient

Der thermoelastische Koeffizient,  $C_p\rho/\beta$ , von reinem, flüssigem Wasser läßt sich im Temperaturbereich  $0^\circ\text{C}\dots 100^\circ\text{C}$  leicht aus den tabellierten Werten [193] der einzelnen Größen errechnen (Tab. 5.1). Für Lösungen/Suspensionen mit Ionenstärken  $0.1\text{ mol dm}^{-3}$ , hier entsprechend  $\text{pH} = 1$ , sind die einzelnen Größen kaum bekannt. Die thermoelastischen Koeffizienten der  $\text{pH} = 1$ -Lösungen und -Suspensionen wurden daher bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe der LIOAC nach der in Abschn. 4.4 beschriebenen Prozedur unter Verwendung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösungen als Referenz und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ )-Lösungen als Probe experimentell ermittelt. Als Berechnungsgrundlage diente Gl. 3.22. Die darin enthaltenen Verhältnisse der auf die jeweilige absorbierte Laserenergie normierten Signalamplituden lieferte das Programm SOUNDANALYSIS unmittelbar als  $\Gamma_{\text{thK}}^{-1}$  gemäß

$$\Gamma_{\text{thK}} = \frac{\left(\frac{R}{n_{\text{abs}}E_a}\right)_{\text{pH}=1}}{\left(\frac{R}{n_{\text{abs}}E_a}\right)_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5.1)$$

da die LIOAC-Signalkurven bereits energienormiert eingegeben wurden. Die Ankunftszeiten der Signalmaxima am Detektor nach Auslösung des Laserpulses stimmten im Rahmen der Meßgenauigkeit ( $\pm 2\text{ ns}$ ) überein, demzufolge sind auch die Schallgeschwindigkeiten in den Lösungen praktisch gleich, und der Übergang von Gl. 3.21 zu 3.22 ist korrekt. Damit lassen sich die Gln. 3.22 und 5.1 zu

$$\left(\frac{C_p\rho}{\beta}\right)_{\text{pH}=1} = \Gamma_{\text{thK}}^{-1} \cdot \left(\frac{C_p\rho}{\beta}\right)_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.2)$$

zusammensetzen. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.1 aufgelistet.

Bei Temperaturen  $> 20^\circ\text{C}$  ist der Unterschied in den thermoelastischen Koeffizienten von reinem Wasser zu  $\text{pH} = 1$ -Lösungen nicht signifikant ( $< 4\%$ ), darunter wächst er mit abnehmender Temperatur sehr schnell, weil sich der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\beta$  im Nenner rasch an Null annähert und unter  $\approx 4^\circ\text{C}$  sogar negative Werte annimmt [193]. Die spezifischen Wärmekapazitäten von wäßrigen  $\text{HCl}$ - und  $\text{HBr}$ -Lösungen ( $\text{pH} = 1$ ) bei  $20^\circ\text{C}$  unterscheiden sich von der des Wassers um ca.  $0.3\%$ , auch der Dichteunterschied zwischen  $\text{HCl}$  ( $\text{pH} = 1$ ) und Wasser ist  $< 0.7\%$  [192]. Man kann folglich die Unterschiede der thermoelastischen Koeffizienten im wesentlichen auf die Unterschiede von  $\beta$  zurückführen, wobei  $\beta_{\text{pH}=1} > \beta_{\text{H}_2\text{O}}$  ist. Das erscheint plausibel, da die  $\text{H}^+$  die Clusterstruktur des Wassers abbauen, welche für das ungewöhnliche Ausdehnungsverhalten von reinem Wasser verantwortlich ist.<sup>1</sup> Für  $0.01\text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  haben JIWAN et al. im Temperaturbereich  $7^\circ\text{C}\dots 20^\circ\text{C}$  ebenfalls diesen Trend in der Temperaturabhängigkeit des thermoelastischen Koeffizienten gefunden [96].

Zur Überprüfung der gefundenen thermoelastischen Koeffizienten können wir wie in Abschn. 5.1.1 verfahren. Die Amplitude einer Referenzlösung muß nach Gl. 3.7 auch in Abhängigkeit des inversen thermoelastischen Koeffizienten eine Ursprungsgerade ergeben. Bei gleichem apparativen Faktor muß es sich wegen  $(\rho v_{\text{ak}}^2)_{\text{H}_2\text{O}} = (\rho v_{\text{ak}}^2)_{\text{pH}=1}$  (Abschn. 3.3.2) sogar bei den

<sup>1</sup>Damit verbunden ist die sogenannte Dichteanomalie des Wassers, die wegen  $\beta = -1/\rho_0 \cdot (d\rho/dT)$  und dem oben angeführten, bei  $\approx 4^\circ\text{C}$  ein Maximum aufweist.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\left(\frac{C_p\rho}{\beta}\right)_{\text{H}_2\text{O}} / \text{kJ cm}^{-3}$	$\left(\frac{C_p\rho}{\beta}\right)_{\text{pH}=1} (\pm 5\%) / \text{kJ cm}^{-3}$
12	36.70	28.27
13	33.05	26.21
14	30.12	24.21
15	27.72	22.73
16	25.72	20.94
17	24.02	20.18
19	21.30	19.29
21	19.21	17.95
23	17.55	16.35
25	16.20	15.18
27	15.08	14.41

Tabelle 5.1.: Thermoelastische Koeffizienten von Wasser und Lösungen bei pH = 1. Die Werte für reines Wasser wurden aus den aus [193] entnommenen Daten berechnet. Die Werte für die pH = 1-Lösungen wurden in LIOAC-Untersuchungen von wässriger  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Referenz) und wässriger  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , pH = 1 (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) (Probe) unter Verwendung von Gl. 5.2 ermittelt.  $E_{355}^\lambda$  jeweils  $\approx 0.28$ .

unterschiedlichen Referenzlösungen von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in Wasser bzw. in  $\text{HClO}_4$ , pH = 1 um dieselbe Geradengleichung handeln. Wie Abb. 5.4 zeigt, ist dieses Kriterium mit einer Korrelation von 99.7% erfüllt.

### 5.1.3. UV/VIS-Analyse der $\text{TiO}_2$ -Kolloidlösungen

Betrachten wir zunächst ein bei Raumtemperatur ( $23^\circ\text{C}$ ) aufgenommenes Spektrum der Kolloide (Abb. 5.5).

Bei Wellenlängen oberhalb von etwa 390nm erfolgt keine Absorption, da den Elektronen nicht genügend Energie zur Überwindung der Bandlücke übertragen wird.<sup>2</sup> Darunter steigt die Kurve zu kleineren Wellenlängen steil an. Aus diesem Anstieg lassen sich eine Reihe von Daten ermitteln, die für die nachfolgenden Auswertungen von Bedeutung sind.

**Extinktion:** Für jede individuell hergestellte Suspension mußte die Extinktion bei 355nm,  $E_{355}^\lambda$ , ermittelt werden, da die Beladung mit einer Genauigkeit von lediglich 1% eingestellt werden konnte. Folglich differierten auch die Absorptionswerte um diesen Faktor. Im Mittel betrug  $E_{355}^\lambda = 0.284$ . Ein Einfluß von  $\text{Cl}^-$ - oder  $\text{Br}^-$ -Zugabe auf  $E_{355}^\lambda$  war nicht festzustellen. Mit Hilfe des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes läßt sich die Schichtdicke  $l_{1/e}$  berechnen, nach der die Intensität des transmittierten Lichts auf 1/e des eingestrahnten Lichts abgefallen ist

$$l_{1/e} = \frac{1 \text{ cm}}{E^\lambda \ln 10}. \quad (5.3)$$

<sup>2</sup>Wie bereits Abb. 5.5 impliziert, muß die zugehörige Photonenenergie nicht notwendig gleich  $E_g$  sein. In der Bandlücke liegende Oberflächenzustände und Exciton-Anregung können auch bei größeren Wellenlängen zur Absorption beitragen (Kap. 2.1.4).

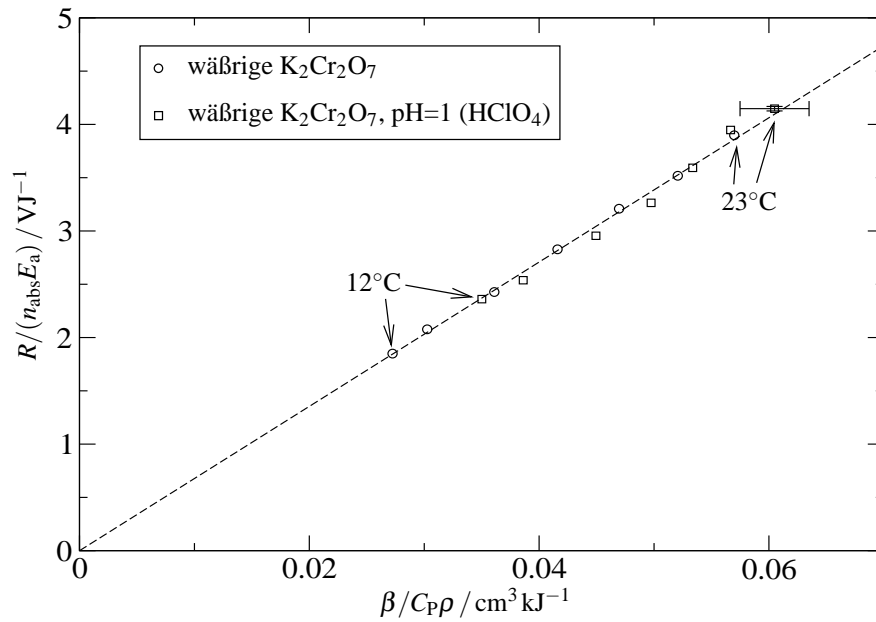


Abbildung 5.4.: Energienormierte Signalamplituden von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in zwei verschiedenen wässrigen Medien in Abhängigkeit vom inversen thermoelastischen Koeffizienten dieser Medien. Die Ursprungsgerade beweist die Korrektheit der gefundenen thermoelastischen Koeffizienten und die Eignung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bei pH = 1 (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) als kalorimetrische Referenzsubstanz.

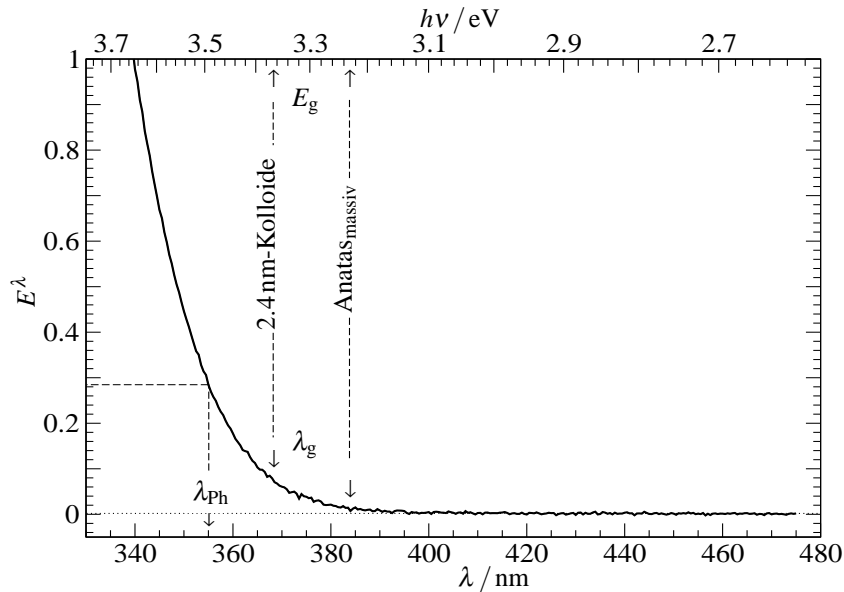


Abbildung 5.5.: Spektrum einer Suspension von  $1 \text{ g dm}^{-3}$   $\text{TiO}_2$  (2.4 nm) in wässriger  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{pH} = 1$ . Abhängigkeit der Extinktion  $E^\lambda$  von der Wellenlänge  $\lambda$  (untere Abszisse) bzw. Photonenenergie  $h\nu$  (obere Abszisse).  $\lambda_{\text{Ph}} = 355 \text{ nm}$ : Anregungswellenlänge des für die LIOAC verwendeten Nd:YAG-Lasers,  $E_g$ : Bandlückenenergie,  $\lambda_g = hc_L/E_g$ : zugehörige Wellenlänge. Zur Ermittlung von  $E_g$  s. Text.

Darin enthält der Zähler zunächst die zur Bestimmung von  $E^\lambda$  durchstrahlte Schichtdicke, die hier aber identisch ist mit der LIOAC-Küvettenlänge  $l_a = 1 \text{ cm}$ . Mit dem oben angegebenen Wert von  $E_{355}^\lambda$  ist  $l_{1/e}(355 \text{ nm}) = 1.53 \text{ cm}$  und damit größer als  $l_a$ . D. h., die Suspensionen gelten bei 355 nm als optisch dünn, was praktisch gleichförmige Anregung über die Länge  $l_a$  bedeutet. Es wird somit eine zylinderförmige Schallwelle erzeugt, die eine Grundforderung der in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Grundlagen der LIOAC war.

**Absorptionskoeffizient und Absorptionslänge:** Während die Extinktion  $E^\lambda$  in dieser Arbeit als eine Eigenschaft der Suspensionen betrachtet wird, soll der Absorptionskoeffizient  $\gamma$  eine Partikeleigenschaft sein. Aus dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz folgt dann

$$\gamma = E^\lambda \frac{\rho_{\text{TiO}_2}}{(m_{\text{TiO}_2}/V_{\text{Susp.}}) l} \ln 10. \quad (5.4)$$

In der Literatur wird  $\gamma$  in der Regel mit der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben [64]. Folgen wir dieser Konvention und setzen die Zahlenwerte der Größen in Gl. 5.4 ein ( $E_{355}^\lambda = 0.284$ , Dichte der  $\text{TiO}_2$ -Partikel in Anatas-Modifikation:  $\rho_{\text{TiO}_2} = 3.894 \text{ g cm}^{-3}$  [74], Beladung:  $m_{\text{TiO}_2}/V_{\text{Susp.}} = 1 \text{ g dm}^{-3}$ , Absorptionsweg:  $l = 1 \text{ cm}$ ), erhalten wir  $\gamma = 2550 \text{ cm}^{-1}$ . Das Inverse dieses Wertes ist wie  $l_{1/e}$  ein Maß für die optische Dichte des Materials. Die zugehörige Absorptionslänge  $\gamma^{-1} = 3.9 \mu\text{m}$  ist wesentlich größer als der Partikeldurchmesser von 2.4 nm. Die Absorption

ist folglich genügend klein, um bei der geringen Photonendichte des Anregungslasers in den LIOAC-Experimenten Mehrphotonenabsorption in den einzelnen Partikeln ausschließen zu können.

**Bandlückenenergie und Lage der Bandkanten:** Zur Erklärung der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten eines indirekten Halbleiters wie  $\text{TiO}_2$  von der Photonenergie wird häufig eine Funktion des folgenden Typs benutzt (Abschn. 2.1.4):

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

Folglich sollte sich bei einer Auftragung von  $(\gamma h\nu)^{0.5}$  über  $h\nu$  eine Gerade ergeben, aus deren Anstieg und Achsenabschnitt sich  $E_g$  berechnen läßt (Abb. 5.6). Dabei ist der Gültigkeitsbereich von Gl. 2.16 eingeschränkt. Die untere Grenze wird durch die Bandlückenenergie von Massiv-Anatas (3.23 eV [74]) festgelegt. Zu höheren Photonenergien wird  $\gamma$  unabhängig von der Partikelgröße [34]. Wählen wir als obere Grenze  $E^\lambda \leq 0.4$ , so errechnet sich die Bandlückenenergie mit Hilfe dieser Methode zu 3.37 eV, und die Korrelation des linearen Fits beträgt 99.99%.

KORMANN et al. [100] benutzten zur Ermittlung von  $E_g$  an auf die gleiche Weise präparierten Kolloiden die URBACH-Regel (Gl. 2.17, Abschn. 2.1.4). Als untere Grenze diente dort der Wert  $\ln \gamma = 6.5$ , welcher für Massiv-Anatas an der Absorptionskante gefunden wurde [74]. In hervorragender Übereinstimmung mit der hier vorliegenden Arbeit wurden mit diesem An-

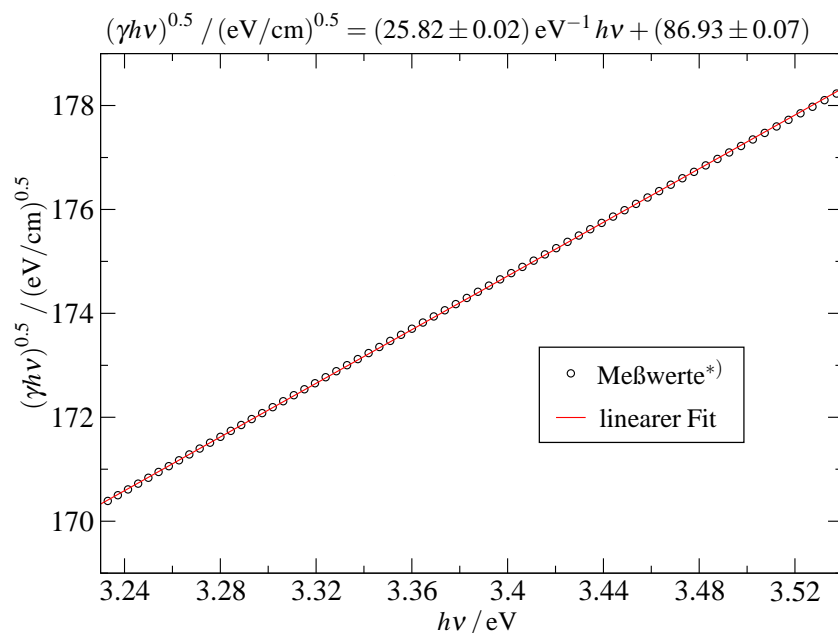


Abbildung 5.6.: Ermittlung von  $E_g$  mit Hilfe von Gl. 2.16 im Bereich  $3.23 \text{ eV} \leq h\nu \leq 3.54 \text{ eV}$ . Die Division des Achsenabschnitts durch den Geradenanstieg führt auf die Bandlücke von  $E_g = (3.367 \pm 0.002) \text{ eV}$ .

\*) Gemessen wurde  $E^\lambda$  als Funktion von  $\lambda$  (Spektrum). In der weiteren Berechnung der Ordinatenwerte fand Gl. 5.4 Anwendung.



satz 3.35 eV bzw. 3.36 eV gefunden. Die Energie der Bandlücke ist in Abb. 5.5 markiert. Die zugehörige gemessene Extinktion  $E_{\lambda_g}^{\lambda}$  ist mit 0.075 bereits vergleichsweise groß, was neben Excitonenübergängen auf eine nicht zu vernachlässigende Anzahl von Oberflächen- und/oder Volumenzuständen schließen läßt, denn Streuung kommt als Ursache für  $E_{\lambda \geq \lambda_g}^{\lambda} > 0$  nicht in Frage. Zum einen befand sich der Detektor des Spektrophotometers in einer Integrationskugel, die die Intensität von in Detektorrichtung gestreutem Licht erfassen konnte. Zum anderen wurde bei Positionierung der Küvette in verschiedenen Abständen vor der Detektoreinheit keine meßbare Veränderung der Extinktionswerte gefunden, wie es wegen des dadurch verkleinerten Öffnungswinkels zum Detektor zu erwarten gewesen wäre. Weitere Argumente gegen Streulichteinflüsse sind in Abschn. 2.1.4 aufgeführt. Die Ordinatenwerte der Spektren geben also unmittelbar die Extinktion wieder.

Die lineare Korrelation in Abb. 5.6 bestätigt eindrücklich, daß es sich in dem betrachteten Energiebereich um einen indirekten Bandübergang handelt. Es läßt sich kein direkter Übergang nachweisen, wie er von SERPONE et al. postuliert wird [161]. Für direkte Halbleiter gilt eine zu Gl. 2.16 analoge Gl. mit dem Exponenten 0.5. Die zugehörige Darstellung von  $(\gamma h\nu)^2$  über  $h\nu$  ergibt aber keine Gerade (ohne Abb.). Halten wir an dieser Stelle zunächst fest, daß die TiO<sub>2</sub>-Partikeln indirekte Halbleiter sind mit einer im Vergleich zur Bandlücke des Massiv-Materials um  $\approx 0.14$  eV erweiterten Bandlücke. Damit ist noch keine Aussage über die Ursache dieser Erweiterung getroffen worden.

Eine weithin akzeptierte Erklärungsmöglichkeit für die Bandlückenaufweitung haben wir in Abschn. 2.1.3 besprochen. Da der Radius eines Excitons nach Gl. 2.11 in TiO<sub>2</sub> mit  $r_{WE} = 5.5$  nm bereits größer ist als der Radius einer TiO<sub>2</sub>-Partikel ( $r_P = 1.2$  nm), kommt es infolge eines Größenquantisierungseffekts zur Aufweitung der Bandlücke der Partikeln im Vergleich zum Massiv-Anatas. Die in Abschn. 2.1.3 angegebene Gl. von BRUS

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8r_P^2} \left( \frac{1}{m_{e^-}^*} + \frac{1}{m_{h^+}^*} \right) - \frac{1.786e_0^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r_P} + \text{Polarisationsterme} \quad (2.12)$$

sagt mit der oben experimentell bestimmten Bandlückenaufweitung  $\Delta E_g \approx 0.14$  eV und unter Vernachlässigung der Polarisationsterme einen Partikelradius von 1.24 nm voraus. Im Rahmen der in Abschn. 2.1.3 genannten Unsicherheiten ist das eine hervorragende Übereinstimmung mit dem aus unabhängigen TEM-Untersuchungen ermittelten Partikelradius (s. Abschn. 5.1.6, sowie [100] und [187]). Die Gl. von BRUS hat also ihre Berechtigung für Materialien mit großen Dielektrizitätskonstanten. Dementsprechend seien auch die in Abschn. 2.1.3 angegebenen Verschiebungen der Bandkanten der untersuchten 2.4 nm-TiO<sub>2</sub>-Partikeln und ihre daraus berechneten Potentiallagen bei pH = 1 vs. NHE ( $E_{LB}^{\circ} = -0.179$  V,  $E_{VB}^{\circ} = 3.188$  V) beibehalten.

#### 5.1.4. Temperaturabhängigkeit der Extinktion

Während der LIOAC-Untersuchungen machen wir uns unter anderem die thermische Expansion (via  $\beta$  und  $\rho$ ) der Suspensionen zur Variation des thermoelastischen Parameters zunutze. Expansionen verursachen aber auch Konzentrationsänderungen, die über das LAMBERT-BEERSche Gesetz

$$E^{\lambda} = \epsilon^{\lambda} l \cdot c \quad (5.5)$$

( $\varepsilon^\lambda$ : Extinktionskoeffizient) zu einer Temperaturabhängigkeit von  $E^\lambda$  führen

$$dE^\lambda(T) = \varepsilon^\lambda l \cdot dc(T). \quad (5.6)$$

Weil  $E^\lambda$  zur Berechnung der absorbierten Photonenenergie herangezogen wird (Abschn. 4.4.2), wollen wir die relative Änderung der Extinktion der Lösung/Suspension eines Absorbers mit der Temperatur abschätzen. Wir gehen dabei in Gl. 5.6 zunächst davon aus, daß die Temperaturabhängigkeit der elektronischen Eigenschaften des Absorbers vernachlässigbar ist und auch keine chemischen Reaktionen oder Gleichgewichtsverschiebungen stattfinden. Dann sind in den Gln. 5.5 und 5.6 die einzigen Größen, die sich nur auf den Absorber beziehen ( $\varepsilon^\lambda$  und Stoffmenge  $n$ ), temperaturinvariant. Die durchleuchtete Schichtlänge,  $l$ , ist eine apparative Konstante, während alle anderen Größen Eigenschaften des Lösungs-/Suspensionsmittels beschreiben. Letztere verursachen die Temperaturabhängigkeit der Extinktion und werden im folgenden betrachtet. Wegen  $c = n/V$  ist

$$dc(T) = -\frac{n}{V^2(T)} dV(T). \quad (5.7)$$

Die Masse,  $m$ , des Lösungs-/Suspensionsmittels ist ebenfalls temperaturinvariant, so daß mit

$$\rho = m/V \quad (5.8)$$

die Gl.

$$d[V(T)\rho(T)] = 0 \quad (5.9)$$

gilt. Dieser ‘‘Satz von der Erhaltung der Masse’’ läßt sich in verschiedenen Formulierungen zur Berechnung der relativen Extinktionsänderung verwenden. So folgt aus den Gln. 5.8 und 5.9 z. B.  $-dV(T)/V^2(T) = m^{-1} d\rho(T)$  und zusammen mit den Gln. 5.6 und 5.7

$$dE^\lambda(T) = \varepsilon^\lambda l \cdot n \cdot \frac{d\rho(T)}{m}. \quad (5.10)$$

Integration dieser Gl. ergibt zunächst

$$\Delta E^\lambda = \varepsilon^\lambda l \cdot n \frac{1}{m} [\rho(T_2) - \rho(T_1)], \quad (5.11)$$

was zu der relativen Extinktionsänderung

$$\frac{\Delta E^\lambda}{E^\lambda(T_1)} = \frac{\rho(T_2)}{\rho(T_1)} - 1 \quad (5.12)$$

umformuliert werden kann. Zur quantitativen Abschätzung für einen Absorber in Wasser berechnen wir die relative Extinktionsänderung exemplarisch im Bereich  $14^\circ\text{C} \dots 29^\circ\text{C}$ . Aus [193] entnehmen wir die Dichte-Werte  $\rho(14^\circ\text{C}) = 999.2444 \text{ g dm}^{-3}$  und  $\rho(29^\circ\text{C}) = 995.9448 \text{ g dm}^{-3}$  für Wasser, womit sich

$$\frac{\Delta E^\lambda(14^\circ\text{C} \rightarrow 29^\circ\text{C})}{E^\lambda(14^\circ\text{C})} \approx -0.003$$

ergibt. Das Minuszeichen verdeutlicht, was intuitiv zu erwarten war: Bei einer Temperaturerhöhung tritt aufgrund der thermischen Ausdehnung ein gewisser Verdünnungseffekt ein, der zu einer Konzentrations- und Extinktionsverringerung führt. Die Änderung selbst verschwindet im Meßfehler des Spektrometers. Tatsächlich ließ sich für wäßrige  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösungen ein leichter, aber vollständig innerhalb des Meßfehlers liegender Trend in dieser Richtung finden, ebenso wie für wäßrige  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ )-Lösungen, deren temperaturbedingte Dichteänderungen ähnlich groß sind. Bei der experimentellen Untersuchung von  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen in wäßriger  $\text{HClO}_4$  ( $\text{pH} = 1$ ) ergab sich jedoch ein anderer Befund (Abb. 5.7). Die relative Extinktionsänderung beträgt hier

$$\left. \frac{\Delta E^\lambda (14^\circ\text{C} \rightarrow 29^\circ\text{C})}{E^\lambda (14^\circ\text{C})} \right|_{\text{TiO}_2, \text{pH}=1 (\text{HClO}_4)} \approx +0.038$$

und ist damit nicht nur um den Faktor 10 größer als die für wäßrige Suspensionen vorhergesagte und damit reproduzierend meßbar, sie hat auch ein anderes Vorzeichen. Thermische Ausdehnung kann somit als Ursache ausgeschlossen werden, sowohl die des Suspensionsmittels als auch die noch viel kleinere des Feststoffes Anatas [74]. Demzufolge wird der Effekt in  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen durch Temperaturvariabilität von  $\varepsilon^\lambda$  und/oder  $n$  dominiert. Gemäß der URBACH-Regel (Gl. 2.17) ist  $\varepsilon^\lambda$  direkt von der Temperatur abhängig und indirekt über die Bandlücke. Für Rutil ist eine Erweiterung der Bandlücke von  $dE_g/dT = 1.98 \cdot 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$  [74] mit steigender Temperatur ermittelt worden. Dies und die Temperatursteigerung selbst tragen gemäß der URBACH-Regel zu einer Abnahme des Extinktionskoeffizienten bei und scheiden deshalb

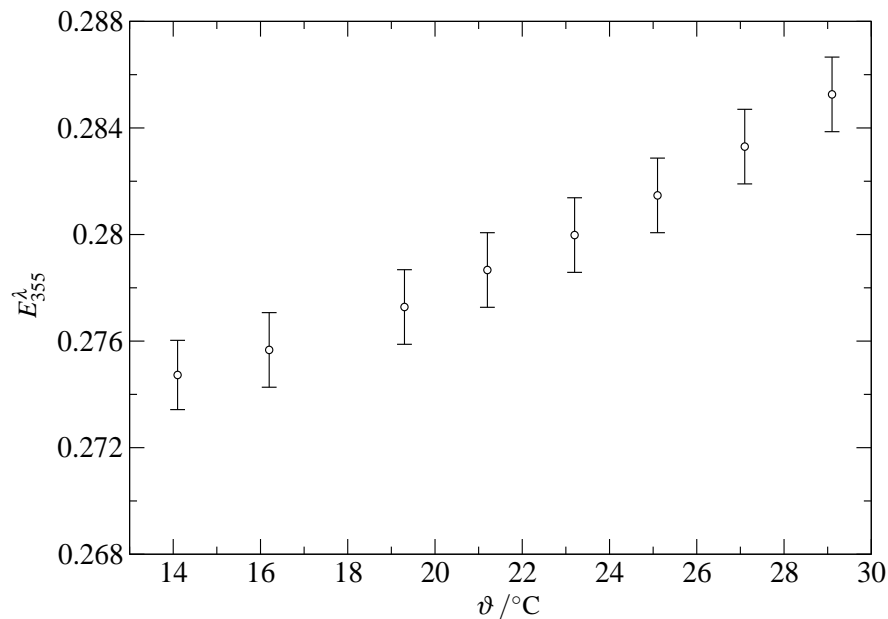


Abbildung 5.7.: Temperaturabhängigkeit der Extinktion von  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$  (2.4 nm),  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ )-Suspensionen bei 355 nm.

ebenfalls als Erklärung des Befundes in Abb. 5.7 aus. Möglicherweise ist dieser Effekt ein erster Hinweis auf das Aggregationsverhalten der kleinen Partikeln, wie er in den folgenden Abschnitten 5.1.5 und 5.1.6 besprochen wird. Unabhängig davon wurde die Temperaturabhängigkeit der Extinktion bei der Berechnung der absorbierten Lichtenergie in den LIOAC-Untersuchungen berücksichtigt.

### 5.1.5. Extinktionsänderung während der Auflösung des Kolloidpulvers

Die Extinktion der zu untersuchenden Suspensionsproben hat eine kritische Rolle bei der Berechnung der absorbierten Photonenenergien (Gln. 4.2). Es wurde daher überprüft, ob  $E_{355}^{\lambda}$  nach dem Abschluß des Auflösenvorgangs des Kolloidpulvers konstant war. Als Abschlußkriterium galt zunächst, daß nach der Zugabe des Pulvers in die angesäuerte wäßrige Lösung mit dem bloßen Auge kein Bodensatz mehr erkennbar war. In der Regel trat dieser Fall nach wenigen Minuten ein. Aus einer solchen Suspension wurden dann ca. 4ml entnommen und ihre  $E_{355}^{\lambda}$  über einen Zeitraum von 15h verfolgt (Abb. 5.8). Offensichtlich war der Auflösenvorgang noch

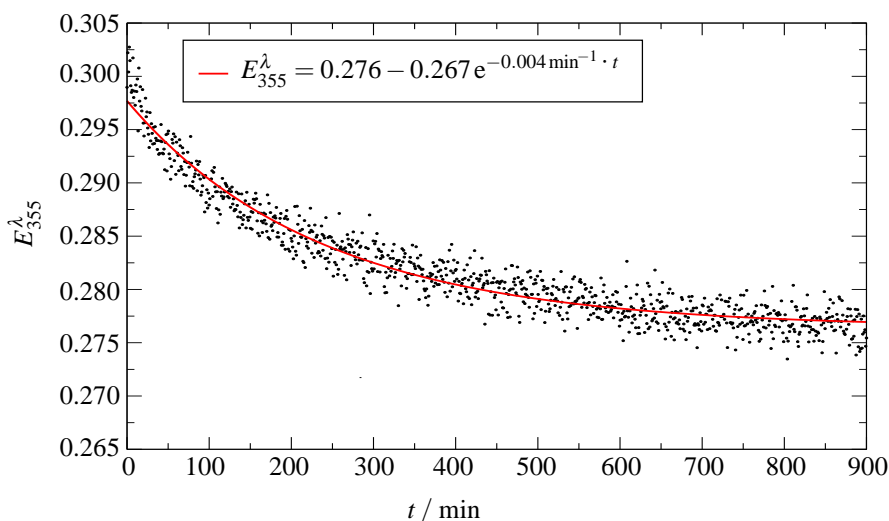


Abbildung 5.8.: Änderung der Extinktion bei 355nm einer 2.4nm TiO<sub>2</sub>-Suspension während des Auflösenvorganges. Die Probe wurde entnommen, nachdem sich das TiO<sub>2</sub>-Pulver in einer 0.1 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>-Lösung visuell rückstandsfrei aufgelöst hatte.

nicht vollendet. Die sichtbaren Kristalle des Pulvers werden zunächst zu nicht mehr mit dem bloßen Auge erkennbaren Aggregaten abgebaut und diese zu immer kleineren Aggregaten und Einzelpartikeln, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist (s. dazu auch Abschn. 5.1.6).

Die Korrelation zwischen  $E_{355}^{\lambda}$  und Aggregatgröße läßt sich über das LAMBERT-BEERSche Gesetz, Gl. 5.5, herleiten. Es ist

$$E_{355}^{\lambda} = l \cdot \sum_{i=1}^{i_{\max}} \epsilon_i^{\lambda} c_i, \quad (5.13)$$

worin der Laufindex  $i$  Aggregate aus  $i$  Einzelpartikeln kennzeichnet. Für die Konzentrationen beim vollständigen Zerfall eines Aggregates gilt aus Gründen der Stöchiometrie  $c_1 = i \cdot c_i$ , für die Extinktionskoeffizienten ist das jedoch nicht notwendig so. In der klassischen Betrachtungsweise ist  $\epsilon^\lambda$  (mit der Einheit  $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) die Fläche, die 1 mol absorbierende Spezies dem Lichtstrahl entgegenstellt. Für eine Partikel P ist das  $\pi r_P^2$ . Die entsprechende Fläche des Dimers  $P_2$  ist jedoch kleiner als  $2\pi r_P^2$ , da das Dimer beliebige Lagen in bezug auf die Richtung des Lichtstrahls einnimmt. Die verdeckte Stellung, in der eine Partikel des Dimers durch ihr Pendant vom Lichtstrahl abgeschirmt ist und nach Gl. 4.2 weniger Photonen absorbiert, ist im Vergleich zu zwei getrennten Einzelpartikeln häufiger anzutreffen. Wahrscheinlich ist also die Bedingung

$$\epsilon_1^\lambda < \epsilon_2^\lambda < 2\epsilon_1^\lambda \quad (5.14)$$

(analog für höhere Aggregationszahlen) erfüllt und ruft den in Abb. 5.8 beobachteten Zeitverlauf hervor. Diese Bedingung erklärt außerdem die Temperaturabhängigkeit der Extinktion (Abschn. 5.1.4), wenn eine Veränderung der Temperatur das Aggregationsgleichgewicht beeinflusst.

Die Abnahme der Extinktion mit der Zeit zeigt über einen weiten Bereich einen exponentiellen Verlauf. Einen solchen Zusammenhang haben VORKAPIC und MATSOUKAS für die mittlere Aggregatgröße  $\bar{i}$  bei der simultanen bimolekularen Aggregation und unimolekularen Deaggregation von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln hergeleitet [180]

$$\bar{i} = \bar{i}_\infty + (\bar{i}_0 - \bar{i}_\infty) e^{-k_d(t-t_0)}. \quad (5.15)$$

Darin sind  $\bar{i}_0$  die mittlere Aggregatgröße zum Zeitpunkt  $t_0$  und  $\bar{i}_\infty$  die mittlere Aggregatgröße im Gleichgewichtszustand.  $k_d$  kann mit der Deaggregationsgeschwindigkeitskonstanten identifiziert werden. Wenn wir versuchsweise annehmen, daß die mittlere Aggregatgröße und der zugehörige mittlere Extinktionskoeffizient korrelieren, dann läßt sich die Zeitabhängigkeit nach Gl. 5.15 unter Anwendung auf das LAMBERT-BEERSche Gesetz auf die Zeitabhängigkeit von  $E_{355}^\lambda$  übertragen. Das Ergebnis der mathematischen Auswertung in Abb. 5.8 zeigt eine gute Korrelation und führt auf  $k_d \approx 0.004 \text{ min}^{-1}$ .

Die Deaggregation bzw. der Auflösenvorgang sind relativ langsam. Aus diesem Grund wurde nach Probenvorbereitung ein Mindestzeitraum von 12h abgewartet, wonach die Extinktion als konstant angesehen werden kann. Nach den hier präsentierten Überlegungen ist jedoch ein Aggregatgleichgewicht in den Suspensionen anzunehmen. Der folgende Abschnitt liefert dafür einen sichtbaren Beweis.

### 5.1.6. Kryo-TEM

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine Methode zur Nanometer-genauen Bestimmung der Größenverhältnisse, Form und Struktur von elektronentransparenten Materialschichten. TEM wurde erstmals 1988 zur Beobachtung des Wachstums von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln angewendet, welche auf die gleiche Weise präpariert worden waren wie die in dieser Arbeit untersuchten [100]. Das Ergebnis dieser Beobachtungen war, daß der Durchmesser der Partikeln nach Beendigung der Synthese 2.4 nm beträgt und sie Anatas-Struktur aufweisen. Letzteres wurde aus den Gitterebenenabständen von  $3.7\text{\AA} \pm 0.4\text{\AA}$  geschlußfolgert. Im Jahr 2003 wurden Kryo-TEM-Aufnahmen von Fe(III)-dotierten 2.4 nm-Anatas-Partikeln publiziert [183], die deutlich ein Ag-

gregationsverhalten der Partikeln darstellten (Abb. 5.9). Der Vorsatz “Kryo-” steht für die TEM-

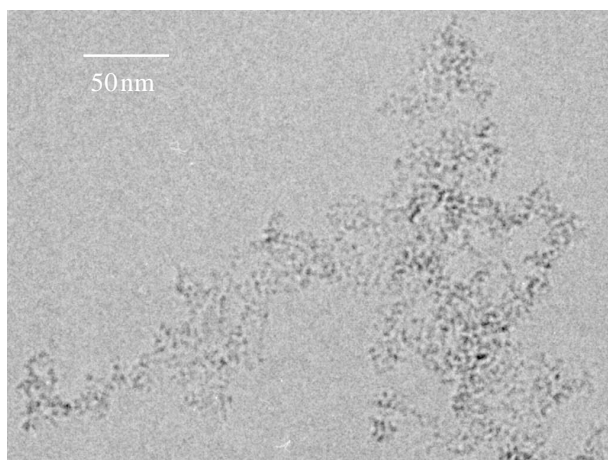


Abbildung 5.9.: Kryo-TEM-Aufnahme von 0.5 at% Fe(III)-dotierten TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln. Aggregatbildung ist deutlich zu erkennen. (Bild entnommen aus [183] mit freundlicher Genehmigung der Autoren.)

Probenpräparation: Der Suspensionszustand wird blitzartig eingefroren, so daß die Verteilung der Partikeln wie in der flüssigen Suspension bei Raumtemperatur erhalten bleibt. Die hier verwendeten Proben wurden in Zusammenarbeit mit Dr. C. BÖTTCHER am Forschungszentrum für Elektronenmikroskopie der Freien Universität Berlin mittels Kryo-TEM untersucht (Abb. 5.10), um Größe, Struktur und Form der Partikeln/Aggregate zu ermitteln.

Zu diesem Zweck wurden Tropfen (5 µl) der Suspensionen (1 g dm<sup>-3</sup> TiO<sub>2</sub>, pH = 1 bzw. 1 g dm<sup>-3</sup> TiO<sub>2</sub>, 0.05 mol dm<sup>-3</sup> Br<sup>-</sup>, pH = 1; jeweils angepaßt mit HClO<sub>4</sub>) auf ein mit perforiertem Kohlenstoffilm versehenes Kupfernetz aufgetragen, mit einem Filterpapier zu ultradünnen Lamellen in den Löchern des Kohlenstoffilms verteilt und mit flüssigem Ethan bei 89 K schockgefroren. Die Bildaufnahme erfolgte bei einer Proben temperatur von 100 K.

Abb. 5.10 zeigt die Kryo-TEM-Aufnahmen der Suspensionen. Die Partikeln erscheinen als polyedrische Objekte, die nicht gleichmäßig über die Lamellen verteilt sind, sondern in Netzwerken verschiedener Formen aneinanderhängen. Die Kolloide in den Br<sup>-</sup>-freien Suspensionen formen im Vergleich zu den Br<sup>-</sup>-haltigen Suspensionen gleicher Ionenstärke relative kleine Aggregate ohne erkennbare Orientierung. Aus hochauflösenden (HR) TEM-Aufnahmen und deren FOURIER-Transformierten ließ sich die mittlere Größe der Partikeln zwischen 2 nm ... 3 nm erkennen und Anatas-Struktur ableiten.<sup>3</sup> Diese Ergebnisse sind identisch mit den Befunden in Suspensionen von mit Pt belegten 2.4 nm-TiO<sub>2</sub>-Kolloiden [186]. Die Ursachen wurden in Abschn. 2.1.2 diskutiert. Offenbar ist eine elektrostatische Stabilisierung der Partikeln durch Protonierung bei pH = 1 ungenügend, um Aggregation vollständig zu unterdrücken. Die Aggregation ist stärker in Anwesenheit des kleineren Br<sup>-</sup> im Vergleich zu ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, was im Einklang mit der Untersuchung von Flockungsschwellenwerten steht [59].

<sup>3</sup>Email von Dr. BÖTTCHER am 08.07.2004

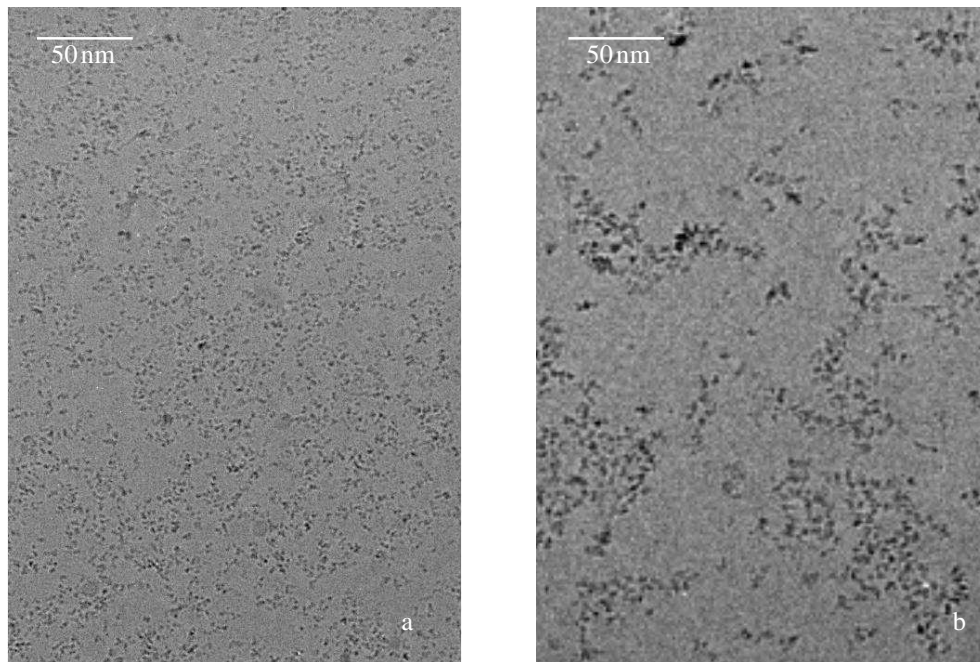
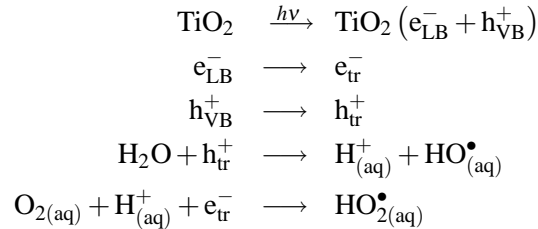


Abbildung 5.10.: Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen des schockgefrorenen Zustands der  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen. a)  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$ ,  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ). b)  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2$ ,  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Br}^-$ ,  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ). Der Durchmesser der einzelnen Partikeln liegt wie erwartet zwischen  $2 \text{ nm} \dots 3 \text{ nm}$ . Die Partikeln sind jedoch nicht homogen verteilt, sondern formen Aggregate (besonders gut im Bild b zu erkennen).

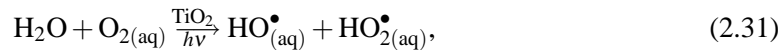
## 5.2. Titandioxid-Suspensionen

### 5.2.1. In wäßriger HClO<sub>4</sub>

Untersuchungen von wäßrigen Suspensionen von  $1 \text{ g dm}^{-3}$  TiO<sub>2</sub> (2.4 nm), pH = 1 (angepaßt mit HClO<sub>4</sub>) mit Hilfe der LIOAC waren bereits 1998 von STOPPER durchgeführt [168] und die Ergebnisse interpretiert und verstanden worden [169]. Nach der Absorption eines Photons läuft demnach die Reaktionssequenz



ab. Als Konsequenz steht die Nettoreaktion



für die in der letztgenannten Arbeit eine Quantenausbeute von  $\Phi(\text{HO}^\bullet) = 0.14$  publiziert wurde. Das ist der erste und bisher einzige Wert für die Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung in sonst substratfreien, wäßrigen TiO<sub>2</sub>-Suspensionen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte daher mit einem technisch weiterentwickelten Aufbau der LIOAC-Apparatur (Abschn. 4.2), einer verfeinerten Meßmethodik (Abschn. 4.4) und Einzelsignalauswertung (Abschn. 4.4.2) dieser Wert verifiziert werden. Gleichzeitig ist dieses Reaktionssystem ein Maßstab für die Zuverlässigkeit der eingeführten Veränderungen. Die Zwischenschritte zur Ermittlung von  $\Phi(\text{HO}^\bullet)$  umfassen nach Kap. 3 die Analyse optoakustischer Signale zur Ermittlung von  $\Gamma$  des Systems (Gl. 3.25) bei verschiedenen Temperaturen, Ermittlung von  $\alpha$  aus der linearen Korrelation von  $\Gamma$  mit dem temperaturabhängigen thermoelastischen Koeffizienten (Gl. 3.26) und Berechnung der Quantenausbeute aus bekannten Größen (Gl. 3.24). Abb. 5.11 gibt das Analyseergebnis eines Schallsignals einer luftgesättigten Suspension von  $1 \text{ g dm}^{-3}$  TiO<sub>2</sub> (2.4 nm), pH = 1 (HClO<sub>4</sub>) bei 16°C wieder. Die Kriterien eines sich wohlverhaltenden Analyseverlaufs sind erfüllt (Abschn. 4.4.2). Das ist im Beispiel für  $(i) = 1$  der Fall. D. h., die LIOAC erfaßt lediglich *einen* mit photoinduzierter Enthalpieänderung im System TiO<sub>2</sub>|H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sup>+</sup> verbundenen Prozeß, der innerhalb der akustischen Transitzeit ( $\tau_{\text{ak}} = 200 \text{ ns}$ ) abgeschlossen ist und dessen Reaktionsprodukte bis mindestens  $4 \mu\text{s}$  nach dem Laserpuls stabil sind. Da das gefundene  $\Gamma = 1.0643$  ungleich eins ist, müssen Reaktionsprodukte gebildet worden sein. Das kann zwar auf unterschiedlichen Reaktionswegen geschehen sein, entscheidend ist aber lediglich, daß alle innerhalb der ersten 200 ns abgeschlossen sind. Diese Argumente sprechen für Reaktion 2.31. Die Analyse von weiteren unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Schallsignalen ergab  $\Gamma(16^\circ\text{C}) = 1.05 \pm 0.01$  als Mittelwert.

Die Angabe  $\tau(i) = 6.465 \text{ ns}$  in Abb. 5.11 ist ein Analyseartefakt, solange  $\tau(i = 1)$  kleiner ist als die Zeitaufösung der LIOAC-Apparatur von 30 ns. Tatsächlich kann  $\tau(i = 1)$  ohne Einfluß auf  $\Gamma$  oder die Simulationsgüte auf beliebige Werte  $< 30 \text{ ns}$  fixiert werden.



Weitere Analysen bei Temperaturen im Bereich 12°C...17°C ergaben unterschiedliche  $\Gamma(\vartheta)$ , deren Abhängigkeit von den zugehörigen thermoelastischen Koeffizienten  $(C_p\rho/\beta)_{\text{pH}=1}$  in der Abb. 5.12 dargestellt ist. Die Auftragung zeigt die nach der Gl.

$$\Gamma = \alpha + \frac{\Phi_c \Delta V_c}{E_a} \cdot \frac{C_p \rho}{\beta} \quad (3.26)$$

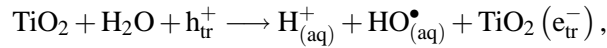
erwartete lineare Korrelation, aus der wir die Werte  $\alpha = (0.90 \pm 0.03)$  und  $\Phi_c \Delta V_c / E_a = (0.006 \pm 0.001) \text{ cm}^3 \text{ kJ}^{-1}$  ablesen. Setzen wir voraus, daß Reaktion 2.31 als Nettoprozeß abläuft, dann berechnen wir auf der Grundlage der in Abschn. 3.3.3 aus dem Energieerhaltungssatz abgeleiteten Gl.

$$\Phi = (1 - \alpha) \frac{E_a}{\Delta H^\circ} \quad (3.24)$$

für Reaktion 2.31 mit der Reaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})}) = 281 \text{ kJ mol}^{-1}$  [169] und der molaren Photonenenergie  $E_a = 337 \text{ kJ mol}^{-1}$  eine Quantenausbeute  $\Phi(\text{HO}^\bullet) = (0.12 \pm 0.04)$ . Die gute Übereinstimmung mit dem in [169] angegebenen Wert von 0.14 demonstriert die Anwendbarkeit der eingeführten Verbesserungen bei den LIOAC-Untersuchungen.

Die Berechnung der Quantenausbeute aus den genannten Größen und Gl. 3.24 muß allerdings vor dem Hintergrund der beobachteten Aggregate in Frage gestellt werden. Zunächst bedeutet  $\alpha = 0.9$ , daß 90% der molaren Photonenenergie, das sind  $303 \text{ kJ mol}^{-1}$ , als Wärme freigesetzt werden. Diese Energie ist wesentlich größer als die Bindungsenergie von VAN-DEER-WAALS-Bindungen (einige  $\text{kJ mol}^{-1}$  bis ca.  $180 \text{ kJ mol}^{-1}$  [103]), die den Zusammenhalt der Partikeln im Aggregat vermitteln (Abschn. 2.1.2). Eine photoinduzierte endotherme Deaggregation unter Bruch dieser Bindungen erscheint somit möglich mit nachfolgender exothermer Protonierung und exothermem Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht an Partikel-Oberflächenbereichen, die im Aggregatsverband der Adsorption nicht zugänglich waren. Die Enthalpiebilanzgleichung des photoinduzierten Nettoprozesses, also der Ansatz für  $\Delta H^\circ$  nach Reaktion 2.31, ist deshalb erneut zu überdenken, was wir in Abschn. 5.3.2 tun wollen. Den Beweis dafür, daß Reaktion 2.31 nicht der eigentliche Nettoprozeß sein kann, erbringt der Anstieg der Ausgleichsgeraden in Abb. 5.12. Im Anstieg ist die photoinduzierte molare Reaktionsvolumenänderung,  $\Delta V_c$ , enthalten (Gl. 3.26). Die Größe  $\Phi_c \Delta V_c / E_a = (0.006 \pm 0.001) \text{ cm}^3 \text{ kJ}^{-1}$  unterscheidet sich deutlich vom in [168] ermittelten Anstieg. Das ist unmittelbar einsichtig, wenn man bedenkt, daß dort die thermoelastischen Koeffizienten von reinem Wasser zugrunde gelegt wurden. Im Vergleich zu denen von pH = 1-Lösungen/Suspensionen spannen die thermoelastischen Koeffizienten von reinem Wasser gerade bei tieferen Temperaturen einen größeren Bereich auf und täuschen so einen zu geringen Anstieg vor. Für Reaktion 2.31 als einzigen anzunehmenden Nettoprozeß können wir  $\Phi(\text{HO}^\bullet)$  mit  $\Phi_c$  identifizieren. Dann ist mit den oben angegebenen Größen  $\Delta V_c = (17 \pm 3) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Zur Abschätzung des molaren Reaktionsvolumens von Reaktion 2.31 gehen wir von einer vernachlässigbaren intrinsischen Volumenänderung der  $\text{TiO}_2$ -Kolloide aus und verwenden die Literaturwerte  $V^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  [6],  $V^\circ(\text{O}_{2(\text{aq})}) = 25.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  [140] und  $V^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})}) = 14.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  [6]. Der entsprechende Wert für  $\text{HO}_2^\bullet$  ist nicht bekannt, sollte aber zwischen dem von  $\text{O}_{2(\text{aq})}$  und Wasserstoffperoxid ( $V^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) = 22.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  [6]) liegen. Mit für diese Abschätzung ausreichender Genauigkeit nehmen wir für das Perhydroxyradikal den Mittelwert von beiden an,  $V^\circ(\text{HO}_{2(\text{aq})}^\bullet) \approx$

$24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Für Reaktion 2.31 wird damit  $\Delta V^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet, 2.31) = -5.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  berechnet. Wie in Abschn. 2.2 erläutert, ist zwar einerseits nachgewiesen worden, daß  $\text{O}_{2(\text{aq})}$  durch die  $e_{\text{tr}}^-$  in angeregten 2.4-nm-TiO<sub>2</sub>-Partikeln reduziert wird [100], was bei pH = 1 zur Reaktion 2.27 führt. Andererseits ist aber die  $\text{O}_{2(\text{aq})}$ -Reduktion so langsam [14], daß sie im Zeitfenster der LIOAC-Untersuchungen wahrscheinlich nicht oder nur unvollständig abläuft. Dann wäre der zu formulierende Nettoprozess



mit dem in der TiO<sub>2</sub>-Partikel im Trap-Zustand verbleibenden Elektron. Diese Reaktion besitzt mit  $V^\circ(\text{H}_{(\text{aq})}^+) = -4.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  [48] ein molares Reaktionsvolumen von  $\Delta V^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet, 2.26) = -8.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Der Unterschied zwischen den Reaktionen 2.31 und 2.26 ist weder in ihrer Wärmebilanz ( $281 \text{ kJ mol}^{-1}$  vs.  $\approx 285 \text{ kJ mol}^{-1}$ , Abschn. 2.2) noch in ihrem Reaktionsvolumen ( $-5.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  vs.  $-8.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) wesentlich. Aber bei beiden steht die abgeschätzte Volumenverringerng im Widerspruch zum experimentell gefundenen positiven Anstieg der Ausgleichsgeraden in Abb. 5.12 und der damit verbundenen photoinduzierten, nicht-thermischen Volumenvergrößerung. Das ist ein weiterer Hinweis auf die Beteiligung von Aggregaten im gesamten Reaktionsverlauf, bei deren photoinduzierter Deaggregation ein resultierendes positives molares Reaktionsvolumen denkbar ist. Nähere Betrachtungen erfolgen in Abschn. 5.3.2.

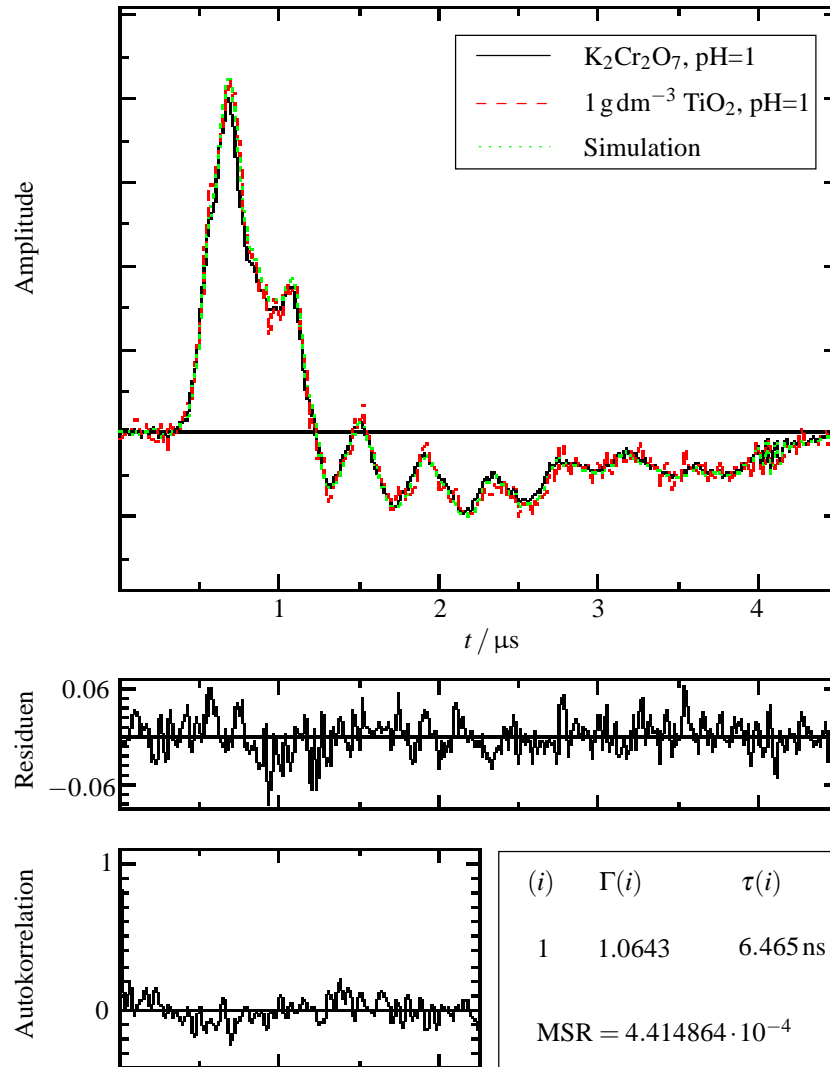


Abbildung 5.11.: Analyse der auf die jeweilige absorbierte Energie normierten Schallsignale einer wäßrigen Suspension von 2.4nm TiO<sub>2</sub>-Kolloiden ( $1 \text{ g dm}^{-3}$ ) gegen eine wäßrige K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung als Referenz, jeweils mit HClO<sub>4</sub> auf pH = 1 angesäuert und luftgesättigt. 16°C,  $\lambda_{\text{ph}} = 355 \text{ nm}$ . Die Autokorrelationskurve fällt wie für eine korrekte Simulation gefordert steil von eins ab und schwankt weiterhin um null. Dieses LIOAC-Experiment detektierte folglich nur einen einzigen ( $i = 1$ ) Netto-Wärmeprozeß. Die maximale Abweichung der Simulationskurve vom Schallsignal der Probe ist mit 6% für eine Einzelpulsauswertung bei 16°C erfreulich klein. Zur Auswertung s. Text.

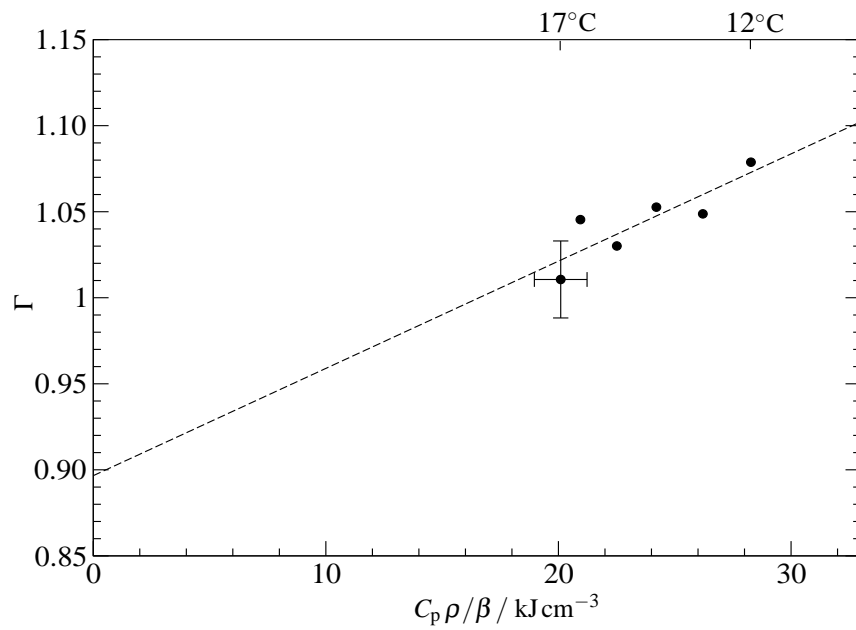
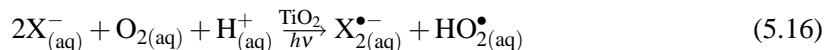


Abbildung 5.12.: Auftragung von  $\Gamma$  nach Gl. 3.26 über den thermoelastischen Koeffizienten (Tab. 5.1) für das System  $1 \text{ gdm}^{-3} \text{TiO}_2(2.4 \text{ nm}) | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{pH} = 1$ . Die lineare Regression ergibt

$$\Gamma = (0.90 \pm 0.03) + (0.006 \pm 0.001) \text{ cm}^3 \text{kJ}^{-1} (C_p\rho/\beta)_{\text{pH}=1}.$$

### 5.2.2. In wäßriger HBr und wäßriger HCl

Nach den Ausführungen in Abschn. 2.2.2 läuft in Halogenid-haltigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen die Dihalogenradikalanion-Bildung gemäß



als photoinduzierte Nettoreaktion ab. Laserblitz-photolytische Untersuchungen mit spektraler Detektion der Dihalogenradikalanionen zeigten eine LANGMUIRartige Abhängigkeit der Quantenausbeuten der Bildung von  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  und  $\text{I}_2^{\bullet-}$  im Konzentrationsbereich  $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \dots 0.8 \text{ mol dm}^{-3}$  der entsprechenden Halogenide in den Suspensionen [76, 84, 124]. Das ist plausibel, wenn man für die Halogenide ein LANGMUIR-Adsorptionsverhalten in Bezug auf ihre Konzentration in der wäßrigen Phase annimmt.<sup>4</sup> Dieser Zusammenhang sollte mit der LIOAC in kalorimetrischer, d. h. energetischer Detektion erneut betrachtet werden.

Für  $\text{X}^- = \text{Br}^-$  wurde das Plateau der Adsorptionsisotherme ab ca.  $c(\text{Br}^-) = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  erreicht [124]; ab dieser Konzentration wäre demnach die Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Partikeln vollständig mit einer Monolage  $\text{Br}^-$  belegt. Die größte Quantenausbeute der Bromid-Oxidation und damit der beste Meßeffect ist also bei Bromid-Konzentrationen in diesem Bereich zu erwarten. Abb. 5.13 stellt das in LIOAC-Untersuchungen ermittelte  $\alpha$  für  $c(\text{Br}^-) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  dar. Alle für die folgenden Darstellungen ermittelten  $\Gamma$ -Werte stammen aus Schallsignalanalysen, die die besten Simulationsergebnisse für *einkomponentige* Wärmebeiträge erbrachten. Auch in  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{X}^-, \text{O}_2, \text{H}^+$ -Suspensionen gibt es demzufolge lediglich *einen* Nettoprozess, der innerhalb von  $\tau_{\text{ak}} = 200 \text{ ns}$  abgeschlossen ist und dessen Reaktionsprodukte bis mindestens  $4 \mu\text{s}$  nach Laserpulsanregung stabil sind. Das Ergebnis  $\alpha = (1.03 \pm 0.02)$  ist wegen  $\alpha > 1$  aus Sicht der Thermochemie der Reaktion 5.16 nicht zu erklären (s. unten). Darüberhinaus war der Effekt für Bromid-haltige  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen am stärksten bei  $c(\text{Br}^-) = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  ausgeprägt (Abb. 5.14). Ganz ähnliche Resultate ergaben die Untersuchungen in  $\text{Cl}^-$ -haltigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen (s. Abb. 5.15 für das Beispiel  $c(\text{Cl}^-) = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Die Relation  $\alpha > 1$  zeigt exotherme Prozeßwärmen an. Im Gegensatz dazu sind sowohl die Dibromradikalanion-Bildungsreaktion mit  $\Delta H^\circ(\text{Br}_{2(\text{aq})}^{\bullet-}) \approx 171 \text{ kJ mol}^{-1}$  als auch die Dichlorradikalanion-Bildungsreaktion mit  $\Delta H^\circ(\text{Cl}_{2(\text{aq})}^{\bullet-}) \approx 232 \text{ kJ mol}^{-1}$  beide endotherm. Nach Gl.

$$\Phi = (1 - \alpha) \frac{E_a}{\Delta H^\circ} \quad (3.24)$$

ergäben sich somit sinnlose negative Quantenausbeuten. In den Systemen  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{X}^-, \text{O}_2$ ,  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) sind auf der Grundlage der bisher dargelegten Ausführungen keine exothermen Reaktionen, für die  $\alpha > 1$  erklärbar wäre, zu erwarten. Dennoch wurde im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  bis  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  sowohl für  $\text{Br}^-$  als auch für  $\text{Cl}^-$ -haltige  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen stets  $\alpha > 1$  gefunden (Abb. 5.16).<sup>5</sup> Im zugehörigen

<sup>4</sup>Die Halogenide sind nur auf der Partikeloberfläche oxidierbar. Ihre Oxidation durch eventuell konkurrierend gebildete  $\text{HO}_{(\text{aq})}^{\bullet}$  scheidet aus kinetischen Gründen aus.

<sup>5</sup>Bei der für alle Suspensionen konstanten Ionenstärke von  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  ist in Abb. 5.16 gleichzeitig der gesamte *untersuchbare* Konzentrationsbereich dargestellt.

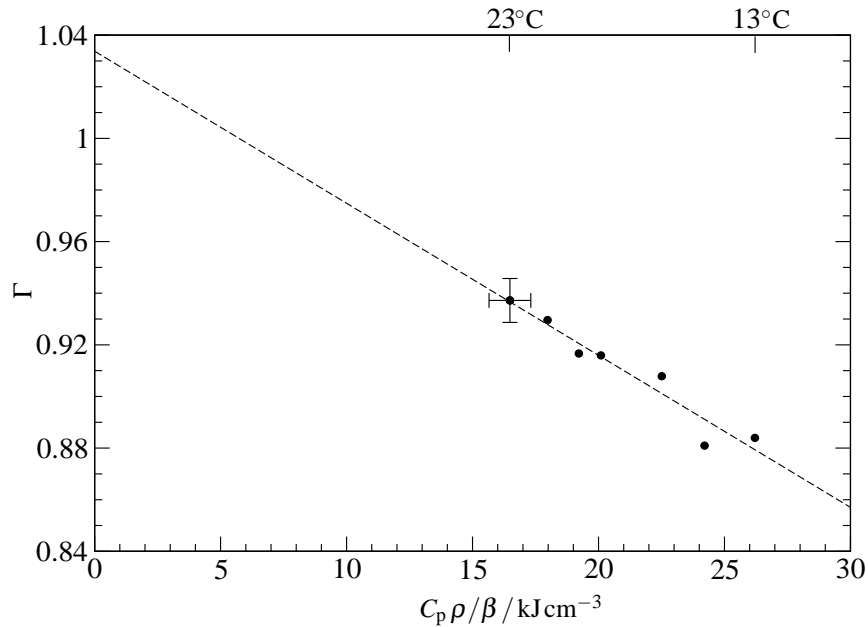
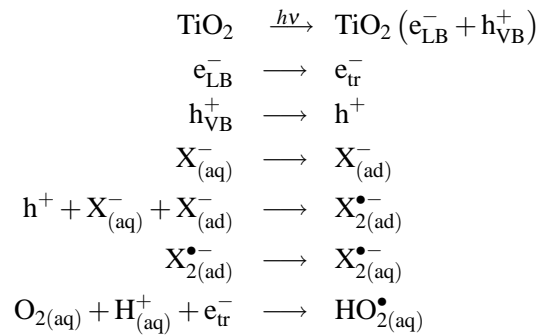


Abbildung 5.13.: Auftragung von  $\Gamma$  (Gl. 3.25) über den thermoelastischen Koeffizienten (Tab. 5.1) für das System  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 (2.4 \text{ nm}) | \text{H}_2\text{O}, 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Br}^-, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ). Die lineare Regression ergibt  $\Gamma = (1.03 \pm 0.02) - (0.0059 \pm 0.0007) \text{ cm}^3 \text{ kJ}^{-1} (C_p \rho / \beta)_{\text{pH}=1}$ .

Reaktionssystem<sup>6</sup>



besitzt für Gl. 3.24 der Ausdruck  $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{X}_{2(\text{aq})}^{\bullet-})$  nur dann Gültigkeit, wenn  $\text{X}^-$ -Adsorption und  $\text{X}_{2(\text{aq})}^{\bullet-}$ -Desorption innerhalb von  $\tau_{\text{ak}}$  abgeschlossen sind und energetisch den gleichen Betrag haben. Den Argumenten in Abschn. 2.2 zufolge sollten diese Voraussetzungen gut erfüllt sein. Zudem findet das Programm SOUNDANALYSIS nur *einen* Gesamtwärme prozeß. Zur ex-

<sup>6</sup>Dieses System stellt eine Zusammenfassung der im Kap. 2.2 ausführlich erläuterten Reaktionsgleichungen dar, die sich in Elementarprozesse, Ladungstransfer und Folgereaktionen unterteilt. Über die Natur des übertragenen Lochs sei hier keine explizite Aussage getroffen. Aus energetischen Gründen kommen  $h_{\text{VB}}^+$  und  $h_{\text{tr,f}}^+$  in Frage.

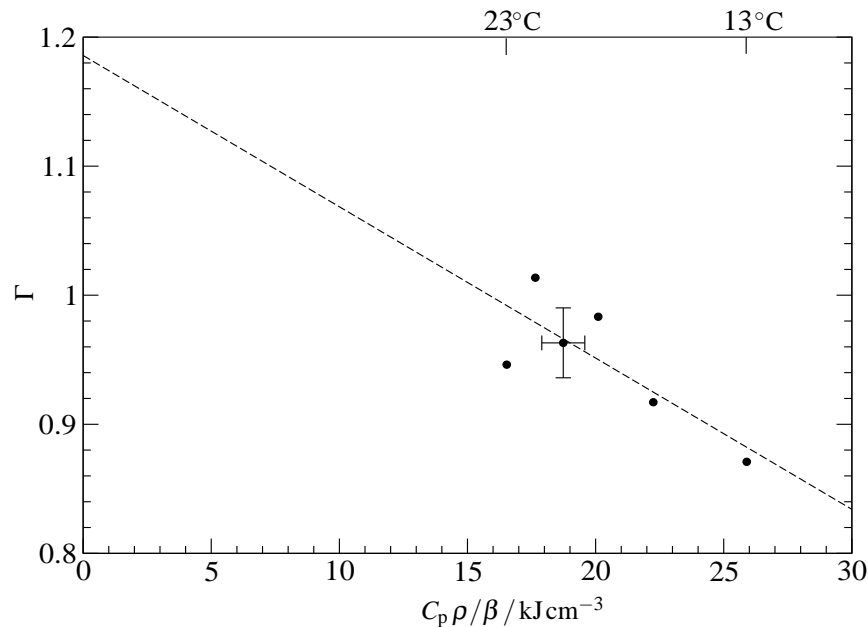


Abbildung 5.14.: Auftragung von  $\Gamma$  (Gl. 3.25) über den thermoelastischen Koeffizienten (Tab. 5.1) für das System  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 (2.4 \text{ nm}) | \text{H}_2\text{O}, 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Br}^-, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ). Die lineare Regression ergibt  $\Gamma = (1.19 \pm 0.03) - (0.012 \pm 0.002) \text{ cm}^3 \text{ kJ}^{-1} (C_p \rho / \beta)_{\text{pH}=1}$ .

perimentellen Überprüfung, ob das Programm während der Analyse nicht Artefakten aufsitzt, können die Experimente mit einem größeren Laserstrahlradius wiederholt werden. Die Verwendung einer Lochblende größeren Durchmessers in der Apparatur (Abb. 4.1) vergrößert nach Gl. 3.4 auch die akustische Transitzeit,  $\tau_{\text{ak}}$ . Der Einfluß des vergrößerten Laserstrahlradius (bzw. -durchmessers) auf die Form des Schallsignals ist in Abb. 5.17 am Beispiel der Referenzlösung  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) zu sehen. Mit zunehmendem Laserstrahlradius (zunehmender  $\tau_{\text{ak}}$ ) wird die Signalamplitude kleiner, und das Signal selbst wird breiter. BRASLAVSKY und HEIHOFF zufolge müssen die Halbwertsbreite des Schallsignals und der Radius des anregenden Laserstrahls linear korreliert sein [32]. Für das Beispiel in Abb. 5.17 ist das gut erfüllt. Unter Verwendung einer 2mm-Durchmesser Lochblende wurden die  $\alpha$ -Werte in Suspensionen von  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 (2.4 \text{ nm}) | \text{H}_2\text{O}, \text{Br}^-, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) in Abhängigkeit von der  $\text{Br}^-$ -Konzentration ermittelt (Abb. 5.18). Innerhalb des Fehlerbereichs, der sich aufgrund der kleineren Schallsignalamplitude bei größerem Durchmesser durch abnehmendes Signal/Rausch-Verhältnis vergrößert, sind die  $\alpha$ -Werte gleich denen bei kleinerem Durchmesser (0.6mm). Damit haben wir neben der mathematischen Analyse durch eine Software auch einen experimentellen Nachweis dafür, daß die Photolyseprodukte in beleuchteten Suspensionen von  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 (2.4 \text{ nm}) | \text{H}_2\text{O}, \text{Br}^-, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) in einem Zeitbereich von 200 ns ... 4  $\mu\text{s}$  stabil sind.

Zusammenfassend folgt aus der Vielzahl der experimentellen Befunde, daß die Quanten-

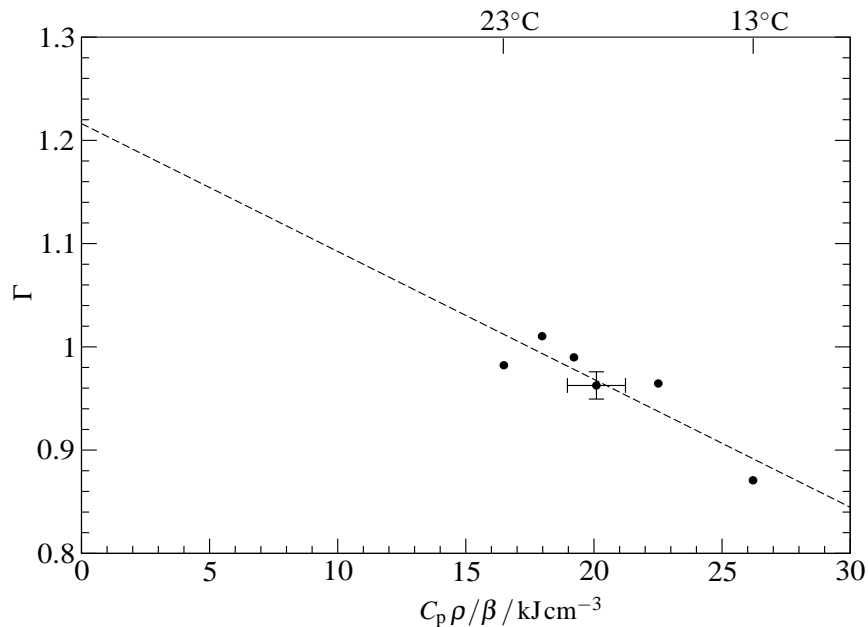


Abbildung 5.15.: Auftragung von  $\Gamma$  (Gl. 3.25) über den thermoelastischen Koeffizienten (Tab. 5.1) für das System  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2(2.4 \text{ nm}) | \text{H}_2\text{O}, 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ). Die lineare Regression ergibt  $\Gamma = (1.22 \pm 0.07) - (0.012 \pm 0.003) \text{ cm}^3 \text{ kJ}^{-1} (C_p \rho / \beta)_{\text{pH}=1}$ .

ausbeute der  $\text{X}_2^{\bullet-}$ -Bildung für das oben angeführte Reaktionssystem nicht durch Gl. 3.24 mit  $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{X}_2^{\bullet-}_{\text{aq}})$  berechnet werden kann. Es muß der auf S. 40 beschriebene Fall mehrerer schneller, d. h. abgeschlossener Photoreaktionen vorliegen. Das wäre z. B. der Fall, wenn  $\text{TiO}_2$ -Aggregate photoinduziert "gesprengt" werden und beträchtliche Adsorptionswärmebeiträge an dann freigelegten, vorher im Aggregat blockierten Adsorptionsplätzen zu erwarten sind. Die damit verbundenen komplexen Vorgänge werden in den folgenden Abschnitten dargelegt. Auf die quantitative Erklärung von  $\alpha > 1$  kommen wir in Abschn. 5.3.3 zurück.



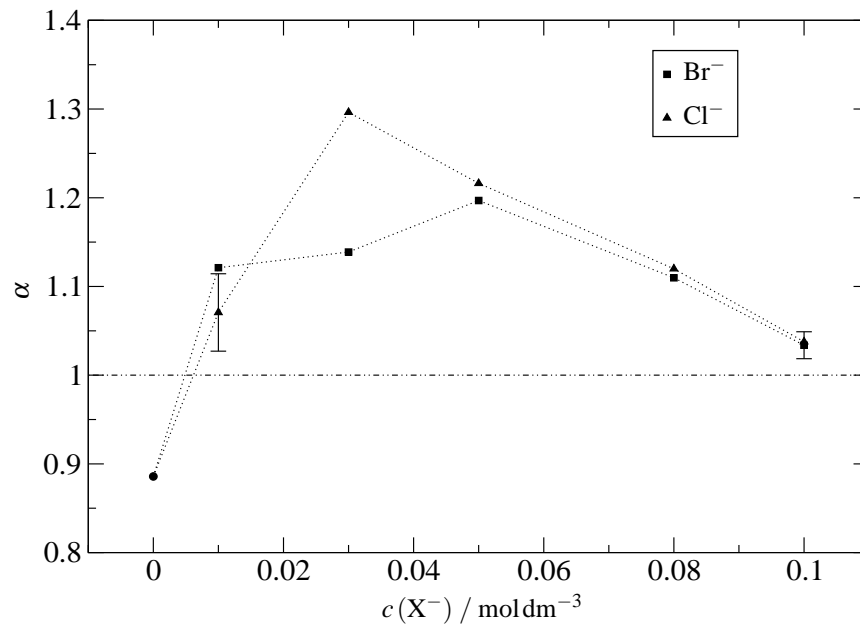


Abbildung 5.16.:  $\alpha$  für Suspensionen von  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{TiO}_2(2.4 \text{ nm}) | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ). Im untersuchten Konzentrationsbereich der Halogenide  $\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{Cl}^-$  dominieren exotherme Beiträge zum photoinduzierten Netto-prozeß ( $\alpha > 1$ ).

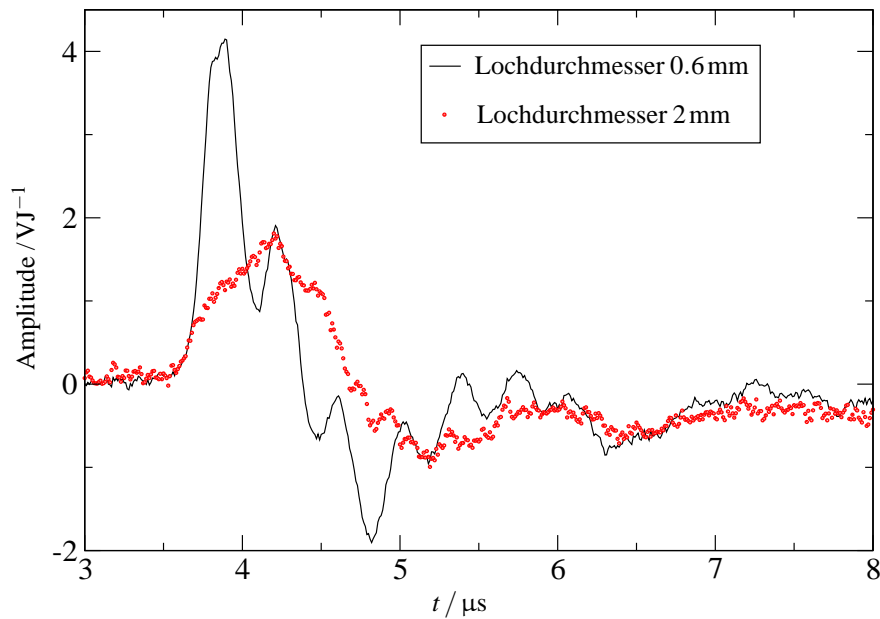


Abbildung 5.17.: Schallsignalförmungen der kalorimetrischen Referenz  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) bei  $23^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit vom Durchmesser des anregenden Laserstrahls. Die zeitliche Auflösung der Apparatur verringert sich mit zunehmendem Durchmesser, wodurch das Signal breiter wird und sogar die vorher erkennbaren Reflexionen in der Küvettenwand überdeckt. Für das Signal des 0.6 mm-Laserpulses beträgt die halbe Breite auf halber Höhe ca. 125 ns, für das Signal des 2 mm-Laserpulses ca. 420 ns. Halbwertsbreite und Durchmesser (bzw. Radius) sind linear korreliert.

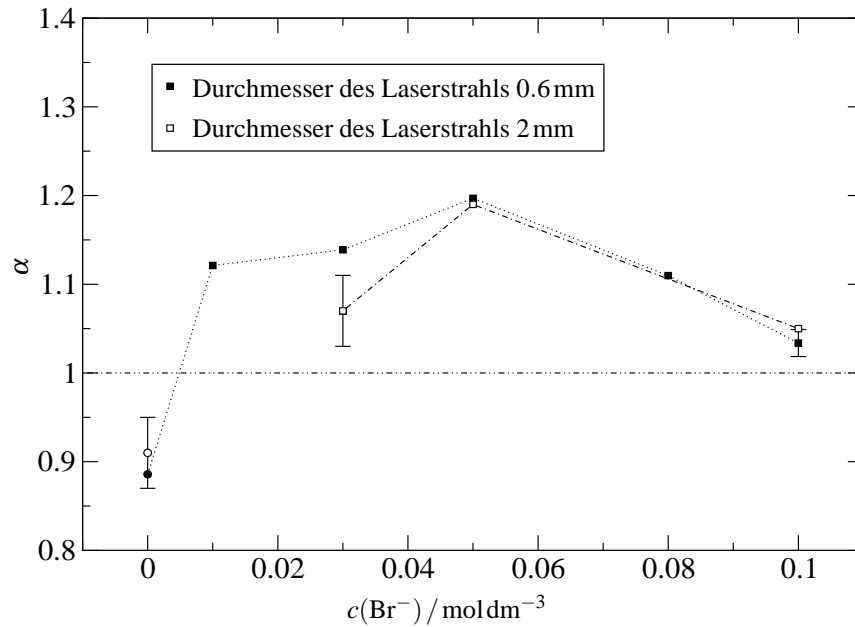


Abbildung 5.18.: Abhängigkeit des  $\alpha$ -Wertes in den Suspensionen  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 (2.4 \text{ nm}) | \text{ H}_2\text{O}, \text{ Br}^-, \text{ O}_2, \text{ pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) vom Durchmesser des anregenden Laserstrahls. Durch Variation des Lochdurchmessers wird die akustische Transitzeit variiert. Ein eindeutiger Einfluß von  $\tau_{\text{ak}}$  ist nicht feststellbar. D. h., es sind bereits alle schnellen Wärmeprozesse innerhalb der zum 0.6mm-Durchmesser gehörenden  $\tau_{\text{ak}} = 200 \text{ ns}$  abgeschlossen, und die dabei gebildeten Photolyseprodukte sind stabil innerhalb des Zeitfensters der LIOAC ( $\tau_{\text{ak}} \dots 4 \mu\text{s}$ ).

### 5.3. Das Deaggregationsmodell

Die in den vorangegangenen Abschnitten präsentierten Untersuchungsergebnisse

- Kryo-TEM: Aggregatbildung in TiO<sub>2</sub>-Suspensionen (Abschn. 5.1.6)
- Spektralphotometrie: Temperaturabhängigkeit der Extinktion (Abschn. 5.1.4)
- LIOAC: nicht-thermische Volumenausdehnung im System TiO<sub>2</sub>|H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, pH = 1 (Abschn. 5.2.1) sowie
- LIOAC: exotherme Wärmebeiträge in den Systemen TiO<sub>2</sub>|H<sub>2</sub>O, Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>, pH = 1 (Abschn. 5.2.2)

deuten auf eine bisher unbeachtete Beteiligung von Aggregaten und weiteren Folgeprozessen in photoangeregten TiO<sub>2</sub>-Suspensionen. In den folgenden Abschnitten wird ein Modell entwickelt, das ausgehend von einer photoinduzierten Deaggregation die Ergebnisse sowohl qualitativ als auch quantitativ erklärt, und es werden zusätzliche, das Modell stützende Ergebnisse dargestellt.

#### 5.3.1. Qualitative Einführung

In wässrigen TiO<sub>2</sub>-Suspensionen bei pH = 1 liegt in Anwesenheit von Halogeniden (im Bsp. der Abb. 5.19: Bromid) die folgende Ausgangssituation vor: Bedingt durch den Herstellungsprozess (Abschn. 4.1.1) ist die Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikeln teilweise protoniert. Diese Schicht wirkt elektrostatisch stabilisierend und schützt so die Kolloide vor Koaleszenz zu größeren Partikeln, verhindert aber nicht die Bildung von Aggregaten durch Ausbildung von H-Brücken, deren Energie im allgemeinen im Bereich einiger kJ mol<sup>-1</sup> ... 50 kJ mol<sup>-1</sup> [65] liegt.<sup>7</sup> Auf diese Weise können sich dreidimensionale, dicht gepackte Kugelhaufen mit Koordinationszahlen bis 12 bilden. Unter den experimentellen Bedingungen ( $E_{355}^{\lambda} = 0.284$ ,  $n_{\text{abs}}E_a = 60 \mu\text{J}$ ,  $E_a = 337 \text{kJ mol}^{-1}$ ,  $P_{\text{cTiO}_2} = 5.4 \cdot 10^{-5} \text{mol dm}^{-3}$ ) wird im Mittel ein Photon ( $\lambda_{\text{ph}} = 355 \text{nm}$ ) pro TiO<sub>2</sub>-Partikel absorbiert (Abb. 5.20) und damit ein e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>-Paar pro Partikel erzeugt. Das entspricht zunächst einer gespeicherten Energie von 337 kJ pro Mol Partikeln (Abb. 5.21). Ein kleiner Teil der Elektronen und Löcher wird durch Diffusion getrennt und in Trap-Zuständen gefangen, von wo sie Redoxreaktionen einleiten (im Beispiel von Abb. 5.21 die Bildung von Dibromradikalanion -oder analog von Dichlorradikalanion- und Perhydroxyradikal; Parallel dazu läuft die -nicht dargestellte- Bildung von Hydroxylradikalen aus Wasser ab.). Die entsprechende Quantenausbeute ist gewöhnlich <10% [84, 100, 124]. Bei diesen Redoxreaktionen speichern die entstehenden Radikale die molare Energiemenge  $\Delta H^{\circ}$ , wohingegen die Differenz zur absorbierten molaren Photonenenergie (337 kJ mol<sup>-1</sup>) als Wärme freigesetzt wird, das sind 56 kJ mol<sup>-1</sup> bei der HO<sup>•</sup>-Bildung ( $\Delta H^{\circ}(\text{HO}_{(\text{aq})}^{\bullet}) = 281 \text{kJ mol}^{-1}$ ), 105 kJ mol<sup>-1</sup> bei der Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>-Bildung ( $\Delta H^{\circ}(\text{Cl}_{2(\text{aq})}^{\bullet-}) = 232 \text{kJ mol}^{-1}$ ) bzw. 166 kJ mol<sup>-1</sup> bei der Br<sub>2</sub><sup>•-</sup>-Bildung ( $\Delta H^{\circ}(\text{Br}_{2(\text{aq})}^{\bullet-}) = 171 \text{kJ mol}^{-1}$ ). Der größte Teil der absorbierten Photonenenergie wird dagegen als Rekombinationswärme frei. Gehen wir von einem  $\alpha = 0.9$  aus, wie es in den Systemen 1 g dm<sup>-3</sup> TiO<sub>2</sub> (2.4 nm)|H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, pH = 1

<sup>7</sup>Höhere Werte für die H-Brückendissoziationsenthalpie  $\Delta H_{\text{H-Dis}}^{\circ}$  sind durchaus möglich, aber seltener zu finden:  $\Delta H_{\text{H-Dis}}^{\circ}$  (Essigsäuredimere, Dampf) = 62.4 kJ mol<sup>-1</sup> bzw.  $\Delta H_{\text{H-Dis}}^{\circ}$  (FHF<sup>-</sup>) = 163 kJ mol<sup>-1</sup> [65].

gefunden wurde, dann sind das  $303 \text{ kJ mol}^{-1}$ , genug Energie, um mehr als sechs H-Brücken pro Partikel zu lösen. Dabei ist zu beachten, daß  $\alpha = 0.9$  lediglich die Netto-Wärmefreisetzung widerspiegelt. Im Reaktionsverlauf kann zwischenzeitlich wesentlich mehr Wärme erzeugt werden (vgl.  $\alpha > 1$ , Abschn. 5.2.2). Die daraufhin gelösten Aggregatbindungen (Abb. 5.22) führen zur Erzeugung von getrennten Partikeln. Dabei werden Oberflächenplätze freigelegt, die vorher im Aggregat der Adsorption von Spezies in der Lösung nicht zugänglich waren. In Teilbereichen der Partikeloberfläche ist das Adsorptionsgleichgewicht daher unmittelbar nach der Deaggregation noch nicht eingestellt (Abb. 5.23). Die anschließenden Adsorptionsvorgänge (einschließlich Protonierung) sind wesentlich schneller als der Reaggregationsvorgang. Die mit der abschließenden Adsorption verbundene Wärmefreisetzung kann in der Energiebilanzgleichung ein  $\alpha > 1$  hervorrufen, auch wenn sonst nur endotherme chemische Photoreaktionen beteiligt sind.

Im Ergebnis liegen nach Laserpulsanregung der  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen nicht nur Photoreaktionsprodukte vor, sondern auch einzelne Partikeln, die zu Versuchsbeginn in Aggregaten gebunden waren.

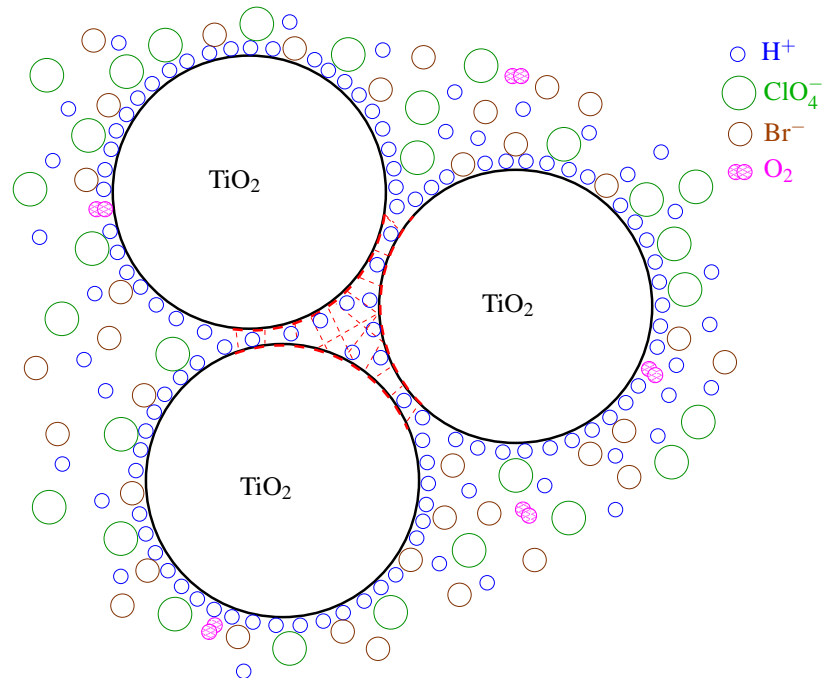


Abbildung 5.19.: Zweidimensionale Darstellung des Gleichgewichtszustands in unbeleuchteten Suspensionen von 2.4 nm- TiO<sub>2</sub>-Kolloiden (pH = 1, angepaßt mit HClO<sub>4</sub>, luftgesättigt, Zusatz von Br<sup>-</sup>). Die kolloidalen Partikeln bilden Aggregate, deren Zusammenballung durch Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) vermittelt wird. Der rot schraffierte Bereich ist der Adsorption von Spezies in der Lösung unzugänglich. Im Überschuß vorliegende H<sub>2</sub>O-Moleküle sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

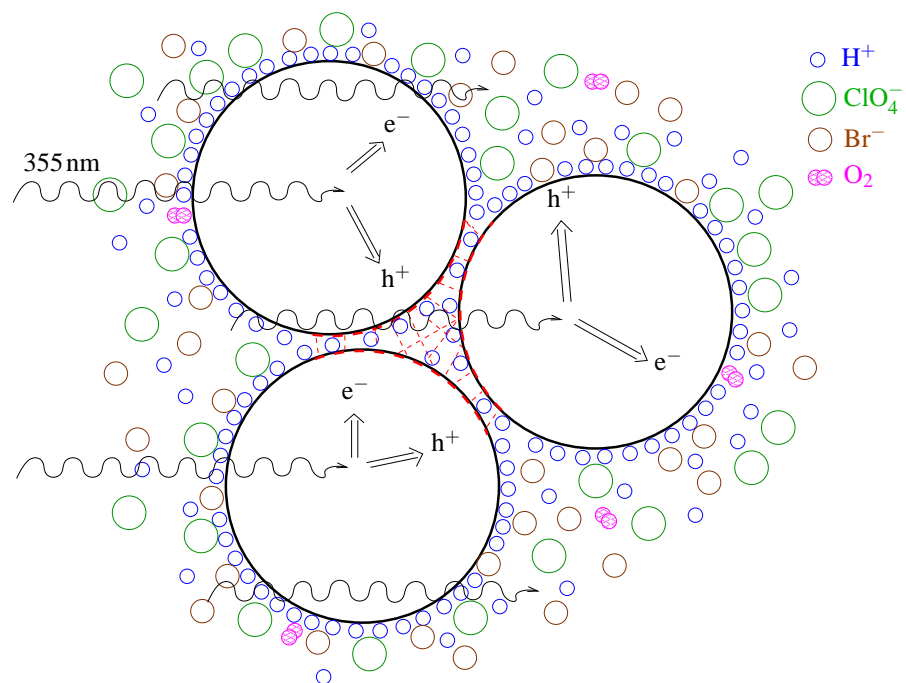


Abbildung 5.20.: Die Absorption von Photonen erzeugt freie Ladungsträger in den Partikeln.

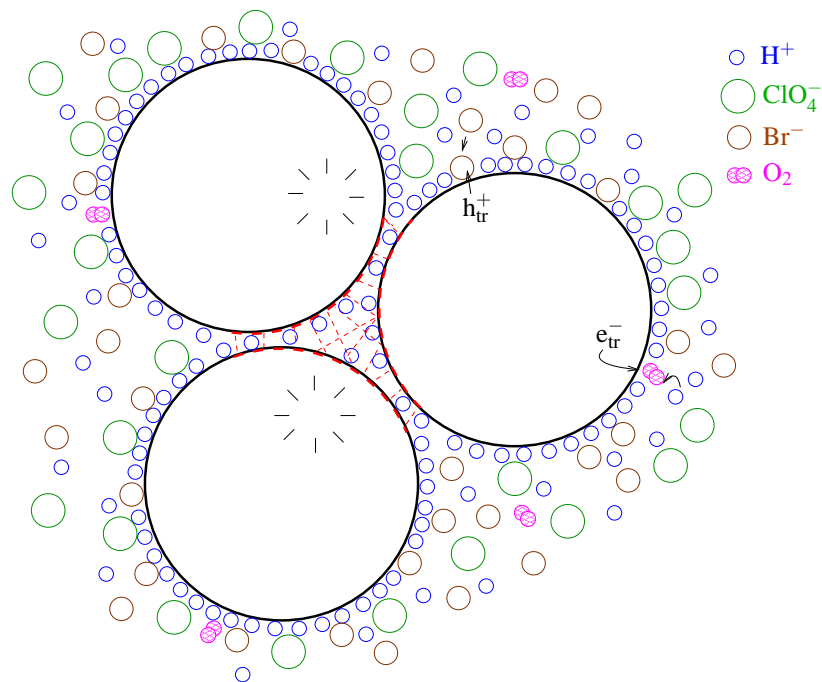


Abbildung 5.21.: Die freien Ladungsträger können eingefangen werden und aus den Trapp-Zuständen heraus Redoxreaktionen auslösen. Der größte Teil der  $e^-$  und  $h^+$  rekombiniert jedoch unter Freisetzung von Wärme.



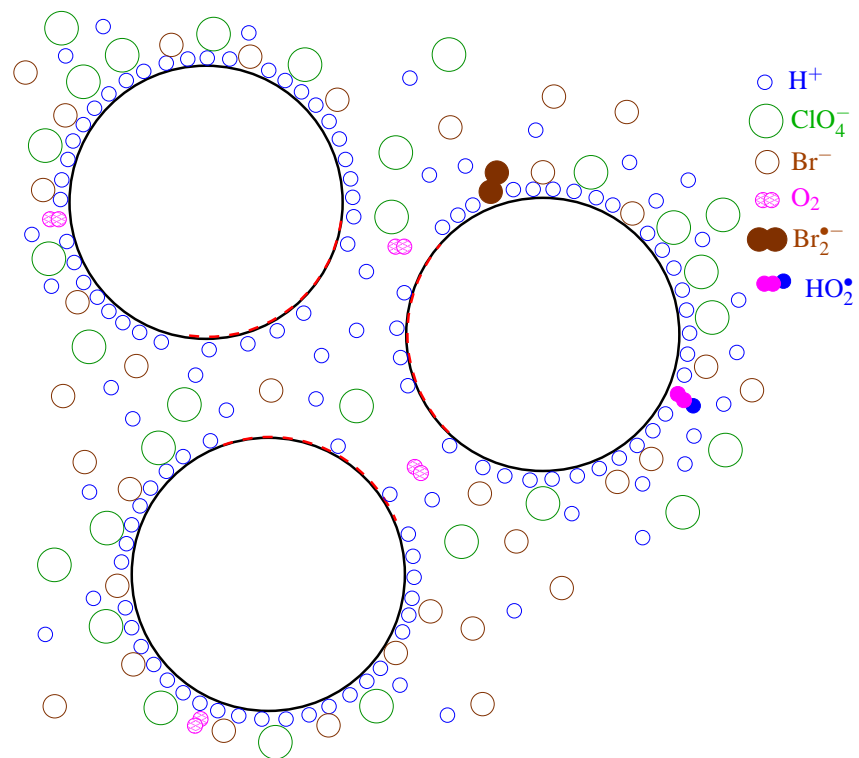


Abbildung 5.22.: Infolge von Wärmefreisetzung durch Rekombination werden Aggregate “gesprengt”. Es resultieren einzelne Partikeln mit zunächst nicht eingestellten Adsorptionsgleichgewichten der Lösungsspezies an ihrer Oberfläche.

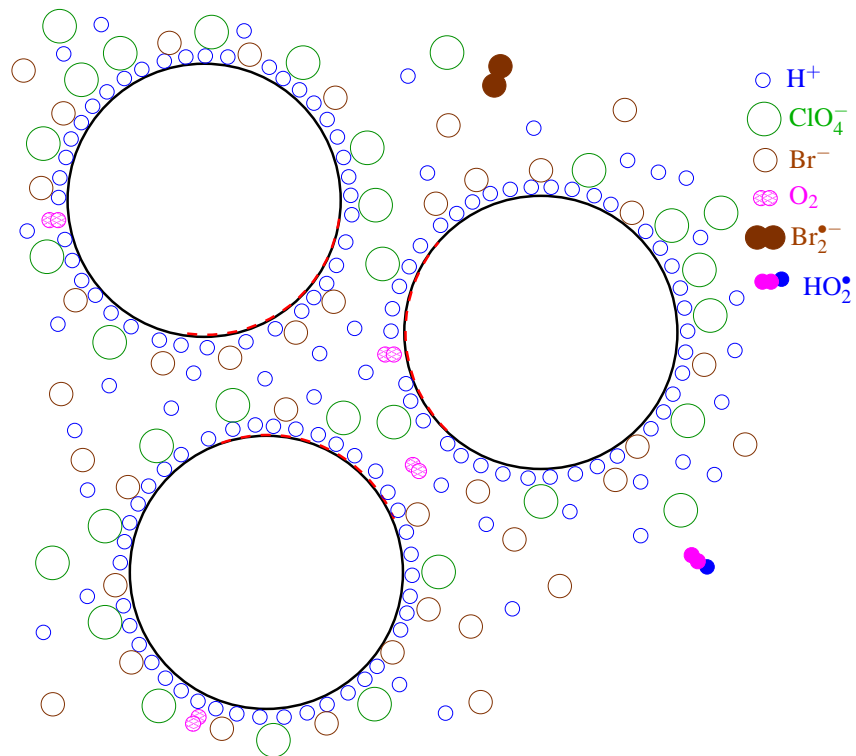
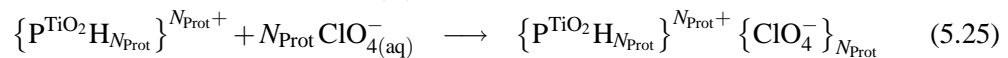
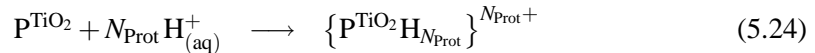
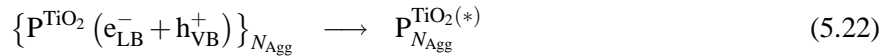
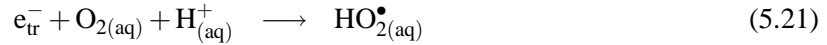
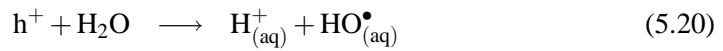
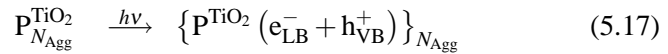


Abbildung 5.23.: Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts von Spezies in der Suspension erfolgt unter Freisetzung von Adsorptionswärme und ist wesentlich schneller als die Reaggregation.

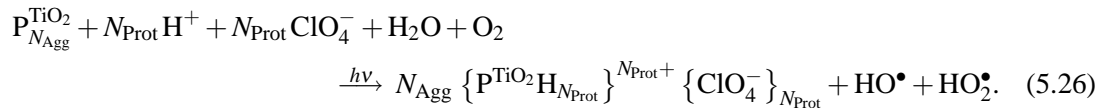
### 5.3.2. Revision der Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung im Bild des Photodeaggregationsmodells

#### 5.3.2.1. Reaktionsschema und quantitative Abschätzung der Deaggregationsenergetik

Betrachten wir nun im Rahmen des Deaggregationsmodells erneut das einfachste der untersuchten Systeme:  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ). Die Neuinterpretation der Meßergebnisse in Halogenid-freier  $\text{HClO}_4$  ist notwendig geworden, seitdem wir annehmen müssen, daß neben der energiespeichernden, endothermen Bildung von  $\text{HO}^\bullet$ -Radikalen (Gl. 2.31) auch die endotherme Photodissoziation von Aggregaten und deren Nachfolgeprozesse ablaufen. Dazu zählen die exotherme Protonierung von vorher im Aggregat blockierten Oberflächenplätzen und der Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht von  $\text{ClO}_4^-$  um diese dann neu protonierten Plätze. Letztgenannter Schritt ist sicher auch exotherm, weil die Migration von Ionen in Lösung mit Reibungswärme verbunden ist. Bezeichnen wir ab sofort eine  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit  $\text{P}^{\text{TiO}_2}$ , dann bilden  $N_{\text{Agg}}$  Partikeln ein Aggregat. Die folgenden chemischen Gln. beschreiben die ablaufenden Reaktionen und Prozesse.<sup>8</sup>



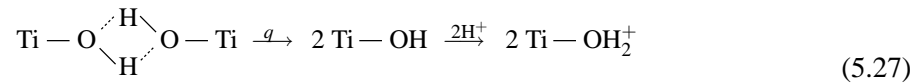
Die zu berücksichtigende Gesamtreaktion lautet nun



Unter den experimentellen Bedingungen gilt weiterhin, daß in jeder Partikel ein  $e^-/h^+$ -Paar erzeugt wird, mithin absorbiert jedes Aggregat insgesamt  $N_{\text{Agg}}$  Photonen. Reaktionen 5.17, 5.18, 5.19, 5.20, 5.21 und 5.22 führen zur Bildung von Hydroxylradikalen via Reaktion 2.31 mit der Quantenausbeute  $\Phi(\text{HO}^\bullet)$  und der molaren Enthalpie  $\Delta H^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet)$ . Im Unterschied zu den bisherigen Betrachtungen besteht die unmittelbare Umgebung einer Partikel jedoch nicht

<sup>8</sup>Es sei keine explizite Aussage über die Natur des übertragenen Loches getroffen (s. Abschn. 2.2.1).

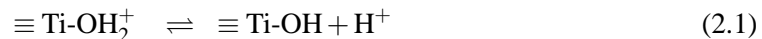
nur aus Schichten des über H-Brücken gebundenen Lösungs-/Suspensionsmittels Wasser, sondern auch aus weiteren, ebenfalls über H-Brücken gebundenen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln. Die primär in den einzelnen Partikeln entwickelte Rekombinationswärme (in Reaktionen 5.22 und 5.23 mit dem Stern gekennzeichnet) erhöht bei der Abführung an die Umgebung daher nicht nur die Translations-, Schwingungs- und Rotationsenergie der umgebenden Wassermoleküle, was letztlich den thermischen Anteil (Gl. 3.1) an der mittels LIOAC detektierten Schallwelle erzeugt. Diese Wärmemenge<sup>9</sup> führt außerdem zum Bruch der H-Brücken zwischen den Partikeln im Aggregat (Reaktion 5.23). Dieser Vorgang kann als Deprotonierung freier Elektronenpaare an Sauerstoffatomen der  $\text{TiO}_2$ -Partikeloberfläche mit der molaren Dissoziationsenthalpie  $\Delta H_{\text{Dis}}^\circ$  beschrieben werden, an den sich die Reprotonierung durch  $\text{H}^+$  aus der Lösung ( $\text{pH} = 1$ ) mit der molaren Protonierungsenthalpie  $\Delta H_{\text{Prot}}^\circ$  anschließt. Durch diese Reaktion (Gl. 5.24) lädt sich die Partikeloberfläche zusätzlich positiv auf. Zur Kompensation bauen die einzigen in den hier betrachteten Suspensionen vorhandenen Anionen ( $\text{ClO}_4^-$ ) eine elektrochemische Doppelschicht auf.  $\text{ClO}_4^-$  adsorbieren nicht spezifisch auf  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen [5, 9, 21], so daß die beim Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht geleistete molare Arbeit  $W_{\text{DS,m}}$  der einzige Beitrag der  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen zur Wärmebilanz des Reaktionssystems ist. Es treten keine mit  $\text{ClO}_4^-$  verbundenen Adsorptionswärmen auf. Der Wärmebeitrag  $\Delta H_{\text{Dis}}^\circ$  bezieht sich auf 1 mol gelöster H-Brücken, was gemäß Reaktion



auch einem Mol protonierbarer Plätze entspricht. Die Protonierung 5.24 ist dagegen ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht. Strenggenommen wird also nicht jeder der  $N_{\text{bH}}$  Plätze protoniert, die im Aggregat durch H-Brücken vor der Protonierung blockiert waren, sondern lediglich ein dem Protonierungsgrad  $g_{\text{Prot}}$  entsprechender Anteil

$$N_{\text{Prot}} = g_{\text{Prot}} \cdot N_{\text{bH}}. \quad (5.28)$$

Für die zugrunde liegende Säuredissoziation



ist die Gleichgewichtskonstante

$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{TiOH})}{c(\text{TiOH}_2^+)}, \quad (2.2)$$

die sich mit Hilfe der Anzahl der Oberflächengruppen,  $N(\text{TiOH})$  bzw.  $N(\text{TiOH}_2^+)$  als

$$K_1 = c(\text{H}^+) \frac{N(\text{TiOH})}{N(\text{TiOH}_2^+)} \quad (5.29)$$

<sup>9</sup>Tatsächlich wird noch etwas mehr als die Rekombinationswärme der Ladungsträger frei:  $E_a - \Phi(\text{HO}^\bullet) \Delta H^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet)$ . Diese Gl. berücksichtigt implizit die Energieabgabe während des Ladungsträger-Trappings von  $56 \text{ kJ mol}^{-1}$  vor der Radikalbildung.

schreiben läßt. Der Protonierungsgrad ist der Anteil der protonierten Oberflächengruppen an der Gesamtzahl aller protonierbaren Oberflächengruppen

$$g_{\text{Prot}} = \frac{N(\text{TiOH}_2^+)}{N(\text{TiOH}_2^+) + N(\text{TiOH})}, \quad (5.30)$$

was mit Gl. 5.29 und  $K_1 = 10^{-pK_1} \text{ mol dm}^{-3}$

$$g_{\text{Prot}} = \frac{c(\text{H}^+)}{10^{-pK_1} \text{ mol dm}^{-3} + c(\text{H}^+)} \quad (5.31)$$

ergibt. Für die Partikeln ist  $pK_1 = 3$  [100]. In den Suspensionen liegt bei  $\text{pH} = 1$  eine  $\text{H}^+$ -Konzentration von  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  vor, womit  $g_{\text{Prot}, \text{pH}=1} = 0.99$  ist. Dieser nahe bei eins liegende Protonierungsgrad rechtfertigt nachträglich die bei der Aufstellung von Gl. 5.30 implizierte Annahme, die Gesamtzahl aller protonierbaren Oberflächengruppen ließe sich als die Summe  $N(\text{TiOH}_2^+) + N(\text{TiOH})$  darstellen, denn der dritte zu berücksichtigende Term  $N(\text{TiO}^-)$  ist bei  $\text{pH} = 1$  praktisch null. Kommen wir zurück auf die Photodeaggregation. Nach der Dissoziation der Aggregate sind auf der Oberfläche jeder einzelnen Partikel im Mittel  $N_{\text{bH}}$  Plätze für  $\text{H}^+$  aus dem Inneren der Suspension zugänglich, wovon  $N_{\text{Prot}} = 0.99N_{\text{bH}}$  (bei  $\text{pH} = 1$ ) protoniert werden. Es wird also nahezu jeder Platz protoniert, und in die äußere HELMHOLTZ-Schicht migrieren gleichviele  $\text{ClO}_4^-$ . Die dabei freiwerdenden molaren Wärmemengen  $\Delta H_{\text{Prot}}^\circ$  und  $W_{\text{DS},m}$  beziehen sich jeweils auf 1 mol Protonierungsplätze bzw. 1 mol aus dem Lösungsinnen in die Doppelschicht migrierender Anionen. Aufgrund der Stöchiometrie von Reaktion 5.27 können wir für die drei durch das Photodeaggregationsmodell hinzukommenden Wärmebeiträge eine einzige Quantenausbeute  $\Phi_{\text{PDM}}$  definieren,

$$\Phi_{\text{PDM}} \equiv \Phi_{\text{Dis}} = \Phi_{\text{Prot}} = \Phi_{\text{DS}}. \quad (5.32)$$

Nach diesen Vorbetrachtungen kommen wir nun zur Bewertung der in Abschn. 5.2.1 dargestellten Ergebnisse der LIOAC-Untersuchungen. Da lediglich ein Wärmeprozess im System  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) detektiert wurde, haben wir den auf S. 40 beschriebenen Fall 2. Das bedeutet, daß in die Wärmebilanzgl. des Systems, hergeleitet aus der Formulierung des Energieerhaltungssatzes nach Gl. 3.23, lediglich ein  $\alpha$ -Wert eingeht.

$$E_a = \alpha E_a + \Phi(\text{HO}^\bullet)\Delta H^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet) + \Phi_{\text{PDM}}(N_{\text{bH}}\Delta H_{\text{Dis}}^\circ + N_{\text{Prot}}\Delta H_{\text{Prot}}^\circ + N_{\text{Prot}}W_{\text{DS},m}) \quad (5.33)$$

Verwenden wir den Protonierungsgrad (Gl. 5.28) und definieren die durch Photodeaggregation hinzukommende Wärmemenge

$$q_{\text{PDM}} \equiv \Delta H_{\text{Dis}}^\circ + g_{\text{Prot}}\Delta H_{\text{Prot}}^\circ + g_{\text{Prot}}W_{\text{DS},m}, \quad (5.34)$$

dann vereinfacht sich Gl. 5.33 zu

$$E_a = \alpha E_a + \Phi(\text{HO}^\bullet)\Delta H^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet) + \Phi_{\text{PDM}}N_{\text{bH}}q_{\text{PDM}}. \quad (5.35)$$

$q_{\text{PDM}}$  ist nach der Definitionsgl. 5.34 eine molare Systemgröße.<sup>10</sup> Sie hat ein positives Vorzeichen, wenn die in ihr enthaltene endotherme Größe  $\Delta H_{\text{Dis}}^{\circ}$  dominiert bzw. ein negatives, wenn die exothermen Größen  $g_{\text{Prot}}\Delta H_{\text{Prot}}^{\circ} + g_{\text{Prot}}W_{\text{DS,m}}$  überwiegen. Schätzen wir zunächst den Beitrag  $q_{\text{PDM}}$  ab.

**Molare Protonierungsenthalpie,  $\Delta H_{\text{Prot}}^{\circ}$ .** Die Protonierung bei  $\text{pH} = 1$  ist die Rückreaktion der Dissoziation der Säure  $\equiv\text{Ti-OH}_2^+$  mit der Säurekonstanten  $pK_1$ . Bei Vernachlässigung des Entropieterms läßt sich  $\Delta H_{\text{Prot}}^{\circ}$  aus der GIBBS-Energie der Protonierung unter Berücksichtigung der Gleichgewichts-Säurekonstanten der Partikel abschätzen,

$$\Delta H_{\text{Prot}}^{\circ} \approx \Delta G_{\text{Prot}}^{\circ} = -RT \ln \frac{1}{10^{-pK_1}}. \quad (5.36)$$

Dieser Ansatz erscheint plausibel, weil sich bei der Protonierung der neutralen Spezies  $\equiv\text{Ti-OH}$  die Ladungszahl nicht ändert. Für den umgekehrten Vorgang, der Dissoziation von Kationsäuren, wurde die Relation  $\Delta H_{\text{Prot}}^{\circ} \approx \Delta G_{\text{Prot}}^{\circ}$  experimentell bestätigt [101]. Mit  $pK_1 = 3$  [100] ergibt sich der Wert  $\Delta H_{\text{Prot}}^{\circ} \approx -17 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Molare Arbeit zum Aufbau der Doppelschicht,  $W_{\text{DS,m}}$ .** Der im Aggregat vor dem nun zu betrachtenden Doppelschichtaufbau blockierte Bereich der Oberfläche einer Partikel trägt nach der Aggregatdissoziation und Protonierung  $e_0 N_{\text{Prot}}$  positive Oberflächenladungen. Zum Lösungsinnen existiert dadurch ein Potentialgradient  $d\varphi$ , der die Anionen zur Oberfläche zieht. Die Verringerung der potentiellen Energie der Anionen in diesem Feld wird durch Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen als Wärme abgeführt. Diese Größe wollen wir als Arbeit  $W_{\text{DS}}$  bezeichnen. Sie ist die Arbeit, die die Anionen leisten, bis alle Oberflächenladungen kompensiert sind:

$$W_{\text{DS}} = - \int Q d\varphi \quad (5.37)$$

Darin ist  $Q$  die Ladung. Die Funktion  $Q(\varphi)$  liefert die Definition der Kapazität

$$C' = \frac{dQ}{d\varphi}, \quad (5.38)$$

die über den freigelegten Oberflächenbereich integriert eine Konstante ist

$$C'_{\text{int,b}} = \frac{e_0 N_{\text{Prot}}}{\Delta^{\text{P}}\varphi}. \quad (5.39)$$

$\Delta^{\text{P}}\varphi$  ist die Differenz der VOLTA-Potentiale zwischen einer Partikel und der Suspension. Sie kann durch die Flachbandverschiebung bei der Aufladung einer Partikel beschrieben werden (Abschn. 2.2)

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

<sup>10</sup>Das gilt im übrigen auch für  $W_{\text{DS,m}}$ .

Aus Gln. 5.37 und 5.38 wird mit  $C'_{\text{int,b}}$

$$W_{\text{DS}} = -\frac{1}{C'_{\text{int,b}}} \int_0^{Q_e} Q dQ. \quad (5.40)$$

Integration liefert

$$W_{\text{DS}} = -\frac{Q_e^2}{2C'_{\text{int,b}}}. \quad (5.41)$$

Insgesamt wird die Ladungsmenge  $Q_e = -e_0 N_{\text{Prot}}$  durch die Anionen an die geladene Partikeloberfläche transportiert, so daß bei Verwendung der Gln. 5.39 und 2.28 mit  $F = e_0 N_A$  folgt

$$W_{\text{DS}} = \frac{N_{\text{Prot}}}{N_A} \cdot \frac{RT}{2} [\text{pH} - \text{pH}_{\text{pzc}}] \ln 10. \quad (5.42)$$

Daraus erhalten wir die Arbeit beim Doppelschichtaufbau über 1 mol protonierter Plätze als molare Größe bei Division durch  $N_{\text{Prot}}/N_A$ . Einsetzen der Werte ( $\text{pH} = 1$ ,  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5$  [13]) ergibt  $W_{\text{DS,m}} = -11.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

$W_{\text{DS,m}}$  hängt lediglich vom pH-Wert ab. Ihr Betrag geht mit steigendem pH erwartungsgemäß gegen null solange  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  ist.<sup>11</sup> Grundlage der Gl. 5.39 ist die integrale Kapazität  $C'_{\text{int}}$  der gesamten 2.4 nm-Partikel, von der  $C'_{\text{int,b}}$  nur den Anteil  $N_{\text{bH}}/N_{\text{max,H}^+}$  darstellt

$$C'_{\text{int}} = \frac{g_{\text{Prot}} e_0 N_{\text{max,H}^+}}{\Delta^{\text{P}} \varphi}. \quad (5.43)$$

Für  $C'_{\text{int}}$  sind die experimentell ermittelten Größen  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  und die Verschiebung des Flachbandpotentials mit dem pH (Gl. 2.28) zugänglich. Eine Aussage über die Struktur der Doppelschicht (Anteile von starrer und diffuser Doppelschicht) ist hiermit nicht verknüpft. Für  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$  ist nach Gln. 5.39 und 5.43  $1/C'_{\text{int}} = 0$ , was physikalisch sinnlos ist, da hier immer noch ein Doppelschichtanteil aus der Dipolschicht adsorbierter Wassermoleküle bestehen bleibt. Dieser Wert kann jedoch bei der Berechnung von  $W_{\text{DS,m}}$  unberücksichtigt bleiben. Die Berechnung von  $C'_{\text{int}}$  bei  $\text{pH} = 1$  mit den angegebenen Daten ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5.0$ ,  $^{\text{P}}A = 18 \text{ nm}^2$ ,  $N_{\text{max,H}^+} = 81$  Abschn. 2.1.1) resultiert für eine kugelförmige  $\text{TiO}_2$ -Partikel in der flächenbezogenen Kapazität  $C'_{\text{int}}(\text{pH} = 1)/^{\text{P}}A \approx 300 \mu\text{F cm}^{-2}$ . Dieser Wert ist eine direkte Folge der großen Anzahl protonierbarer Oberflächengruppen. Für  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen ist er jedoch zu groß, wie ein Vergleich mit den  $40 \mu\text{F cm}^{-2}$  für  $\text{Hg}|0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$  bei 0.6 V HESS zeigt, wo ebenfalls die Ladungsverteilung  $\text{Hg}(+)|\text{ClO}_4^-(-)$  herrscht [122]. Quecksilber hat eine atomar glatte Oberfläche, auf der laterale Abstoßung zwischen den  $\text{ClO}_4^-$  zu einer wesentlich geringeren Oberflächenladungsdichte führt. Die Oberfläche einer  $\text{TiO}_2$ -Partikel ist dagegen rau mit Stufen und Kanten. Wenn wir außerdem berücksichtigen, daß die Mittelpunkte der kugelförmig gedachten  $\text{ClO}_4^-$ -

<sup>11</sup>Bei  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$  ist die Oberfläche ladungsfrei. Bei größerem pH wird sie negativ aufgeladen, so daß  $W_{\text{DS,m}}$  in Bezug auf die Anionen als lösungsseitiger Spezies aufzubringen wäre. Tatsächlich besteht die Doppelschicht bei  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}} = 5$  aus negativer Ladung auf der Partikeloberfläche ( $\equiv \text{TiO}^-$ ) und Kationen der zugehörigen Base auf der Lösungsseite. Im Gegensatz zum betrachteten Fall wäre die Polarität der Doppelschicht dann invertiert. Unabhängig davon ist aber auch bei  $\text{pH} > 5$  der Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht ein exothermer Vorgang.

Ionen ( $r(\text{ClO}_4^-) \approx 0.3 \text{ nm}$  [198]) vom Mittelpunkt der wiederum kugelförmigen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln einen Mindestabstand von  $r_p + r(\text{ClO}_4^-) = 1.5 \text{ nm}$  haben müssen, dann beträgt der geschätzte Flächenbedarf von 81  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen, die die Partikelladung kompensieren, ca.  $28 \text{ nm}^2$ . Daraus berechnen wir eine flächenbezogene Kapazität von  $190 \mu\text{Fcm}^{-2}$ . Dieser Wert liegt in einem Bereich von  $110 \mu\text{Fcm}^{-2} \dots 220 \mu\text{Fcm}^{-2}$ , der von SCHINDLER und GAMSJÄGER für Anataspartikeln in  $\text{NaClO}_4$ -Lösung angegeben wurde [155].

**Molare Dissoziationsenthalpie der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Partikeln im Aggregat,  $\Delta H_{\text{Dis}}^\circ$ .** Exakte Werte bei H-Brückenbindungen unter  $\text{TiO}_2$ -Partikeln sind nicht bekannt. Wir nehmen daher zunächst den Mittelwert des in [65] angegebenen Bereichs für H-Brücken an (s. S. 80) und verwenden im folgenden  $\Delta H_{\text{Dis}}^\circ \approx 28 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Mit Hilfe der Werte von  $\Delta H_{\text{Dis}}^\circ$ ,  $\Delta H_{\text{Prot}}^\circ$  und  $W_{\text{DS,m}}$  können wir nun den Beitrag  $q_{\text{PDM}}$  nach Gl. 5.34 abschätzen.

$$\begin{aligned} q_{\text{PDM}} &= 28 \text{ kJ mol}^{-1} - 0.99 \cdot 17 \text{ kJ mol}^{-1} - 0.99 \cdot 11.4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx 0 \end{aligned}$$

Interessanterweise kompensieren sich die drei Wärmebeiträge, die bei Photodeaggregation von Partikeln im System  $1 \text{ gdm}^{-3} \text{ TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) zusätzlich zur Reaktionsenthalpie der Hydroxylradikalbildung berücksichtigt werden müssen. Die exothermen Protonierungs- und Doppelschichtaufbauprozesse setzen genauso viel Wärme frei, wie die endotherme Aggregatdissoziation aus der Rekombinationswärme der primär nach der Photonenabsorption in den einzelnen Partikeln entstehenden Ladungsträger "borgt". Ein experimenteller Hinweis darauf existiert bereits. Das  $\alpha$  für das System folgt durch Umstellen der Wärmebilanzgleichung 5.35 zu

$$\alpha = 1 - \Phi(\text{HO}^\bullet) \frac{\Delta H^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet)}{E_a} - \frac{\Phi_{\text{PDM}} N_{\text{bh}} q_{\text{PDM}}}{E_a}. \quad (5.44)$$

Der letzte Term auf der rechten Seite dieser Gl. entfällt wegen  $q_{\text{PDM}} \approx 0$ . Die verbleibende Gl. entspricht dem auf S. 40 beschriebenen Fall 1, in dem lediglich eine einzige photoinduzierte Reaktion betrachtet wird. STOPPER hat in seinen LIOAC-Untersuchungen [168] im selben System diesen Ein-Photoreaktions-Prozeß betrachtet. Unter seinen experimentellen Bedingungen, 200 Laserpulse der molaren Photonenenergie  $342 \text{ kJ mol}^{-1}$  in eine ungerührte Suspension, war die Photodeaggregation im Photolysevolumen nach wenigen Laserpulsen vollständig, und die zugehörigen Schritte Protonierung und Aufbau der Doppelschicht waren abgeschlossen. In [168] wurden die so erzeugten 200 Schallsignale gemittelt, auf die mittlere absorbierte Energie bezogen und analysiert. Der Mittelwert der Schallsignale umfaßte somit einen großen Teil Schallsignale, die von Einzelpartikeln mit vollständig aufgebauter elektrochemischer Doppelschicht stammten, und für die  $q_{\text{PDM}} = 0$  ist. STOPPER erhielt unter diesen Bedingungen  $\alpha = 0.88 \pm 0.02$  [169], was im Rahmen der Meßgenauigkeit und unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Anregungsenergien mit dem in der hier vorliegenden Arbeit ermittelten  $\alpha = 0.90 \pm 0.03$  übereinstimmt (Abschn. 5.2.1). Die bis dato in Unkenntnis der Aggregation von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in Suspensionen  $\text{pH} = 1$  angegebene Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung ist also ebenfalls im Bild des Photodeaggregationsmodells korrekt!



### 5.3.2.2. Erweiterung der LIOAC-Grundgleichungen zur experimentellen Ermittlung der Deaggregationsenergetik

Die faktische Übereinstimmung des in [169] publizierten und in der vorliegenden Arbeit ermittelten  $\alpha$ -Wertes im System  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) läßt (unabhängig von der o. a. rechnerischen Abschätzung  $q_{\text{PDM}} \approx 0$ ) zunächst nur den Schluß zu, daß der Term  $\Phi_{\text{PDM}} N_{\text{bH}} q_{\text{PDM}}$  vernachlässigbar ist. Das wäre auch dann der Fall, wenn die Quantenausbeute der Photodeaggregation,  $\Phi_{\text{PDM}}$ , nahe null läge. Diesen Fall können wir jedoch ausschließen, da sonst in Halogenid-haltigen Suspensionen ein  $\alpha > 1$  nicht gefunden worden wäre. Außerdem ist vom energetischen Standpunkt aus betrachtet wegen  $\Delta H_{\text{Dis}}^{\circ} \ll E_a$  die vollständige laserpulsinduzierte Aggregatdissoziation zu erwarten. Ab einer bestimmten Schwellenzahl absorbierter Photonen ist daher der durch Aggregatdissoziation und Folgeprozesse gelieferte absolute Wärmebeitrag fluenzunabhängig. Das wiederum bedeutet eine Fluenzabhängigkeit von  $\Phi_{\text{PDM}}$ , denn diese Quantenausbeute ist das Verhältnis der aus dem Aggregat herausgelösten Einzelpartikeln zur absorbierten Photonenzahl  $n_{\text{abs,S}}$ . Da ab der Schwellenzahl die Aggregate vollständig in Einzelpartikeln zerlegt sind, sinkt  $\Phi_{\text{PDM}}$  mit weiter steigendem  $n_{\text{abs,S}}$ . In der streng gültigen Gl. 5.35 muß dann zur Kompensation  $\alpha$  ebenfalls fluenzabhängig sein, weil mehr Rekombinationswärme frei wird. Wenn wir annehmen, daß die Hydroxylradikalbildung schnell ist und am Aggregat erfolgt, dann ist ihre Quantenausbeute fluenzunabhängig. An dieser Stelle kann das Analysepotential von Einzelpuls-Schallsignalen, die wie in Kap. 4 beschrieben aufgenommen wurden, erstmals vollständig ausgenutzt werden, indem wir die Grundgleichungen der LIOAC um fluenzunabhängige Terme erweitern. Dazu betrachten wir die Beiträge zum Schallsignal der Untersuchungssubstanz näher. In den Abschnitten 3.2 und 3.3.3 hatten wir gesehen, wie die Summe der thermisch und konfigurell erzeugten Volumenänderungen, multipliziert mit einem apparativen Faktor, sich zur Schallsignalamplitude zusammensetzt und wie durch Bezug auf die Signalamplitude der Referenzsubstanz ein interpretierbares  $\Gamma$  (Gln. 3.25 und 3.26) aus den Signalanalysen erhalten wird. Unter Beachtung der Photodeaggregationsbeiträge und ihrer zunächst angenommenen Fluenzunabhängigkeit aufgrund vollständiger Aggregatdissoziation ist analog zu Gl. 3.1

$$\Delta V'_{\text{th}} = (\alpha' n_{\text{abs,S}} E_a - q'_{\text{PDM,max}}) \frac{\beta}{C_p \rho} \quad (5.45)$$

anzusetzen. In dieser Gl. 5.45 bezeichnet  $q'_{\text{PDM,max}}$  die maximale (absolute) Wärmemenge, die durch vollständige Aggregatdissoziation, Protonierung und Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht freigesetzt werden kann. Sie ist in Analogie zur Definition von  $q_{\text{PDM}}$  (Gl. 5.34) als Systemgröße aufzufassen, weshalb sie mit negativem Vorzeichen eingeht.<sup>12</sup> Der Term  $-q'_{\text{PDM,max}}$  enthält kein  $n_{\text{abs,S}}$ , was der Fluenzunabhängigkeit der Wärmebeiträge einer vollständigen Photodeaggregation Rechnung trägt. Das modifizierte  $\alpha'$  ist nun der Anteil der absorbierten Photonenenergie, der durch Photoreaktionen in Wärme umgewandelt wird. Im System  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) betrifft das nur die Hydroxylradikalbildung, Gl. 2.31,

<sup>12</sup>Dominieren die exothermen Beiträge durch Protonierung und Doppelschichtaufbau, dann wird  $|q'_{\text{PDM,max}}|$  abgegeben und führt zur Vergrößerung von  $\Delta V'_{\text{th}}$ .

so daß hier

$$\Phi(\text{HO}^\bullet) = (1 - \alpha') \frac{E_a}{\Delta H^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})})} \quad (5.46)$$

gilt.  $\alpha'$  selbst ist fluenzunabhängig. Ein entsprechender Ansatz für die konfiguruelle Volumenänderung ergibt analog zu Gl. 3.2

$$\Delta V'_{\text{con}} = n_{\text{abs,S}} \Phi_c \Delta V_c + \Delta V'_{\text{PDM,max}}, \quad (5.47)$$

wenn wir mit  $\Delta V'_{\text{PDM,max}}$  die maximale (absolute) Volumenänderung zusammenfassen, die durch vollständige Aggregatdissoziation und Folgeprozesse verursacht wird.  $\Delta V'_{\text{th}}$  und  $\Delta V'_{\text{con}}$  sind wie  $q'_{\text{PDM,max}}$  und  $\Delta V'_{\text{PDM,max}}$  keine molaren sondern absolute Größen. Leiten wir wie in Kap. 3.2 beschrieben daraus die Signalamplitude ab, ergibt sich

$$S = k_A \cdot \rho v_{\text{ak}}^2 \left( \alpha' n_{\text{abs,S}} E_a \cdot \frac{\beta}{C_p \rho} - q'_{\text{PDM,max}} \cdot \frac{\beta}{C_p \rho} + n_{\text{abs,S}} \Phi_c \Delta V_c + \Delta V'_{\text{PDM,max}} \right). \quad (5.48)$$

Durch Bezug auf die unverändert gültige Gl. 3.7 für die Amplitude des Referenzsignals erhalten wir eine modifizierte Gl. für das auswertbare  $\Gamma$  (Gl. 3.25), dessen Fluenzabhängigkeit wir aber nun durch Multiplikation mit der absorbierten Energie,  $n_{\text{abs,S}} E_a$ , berücksichtigen wollen.

$$n_{\text{abs,S}} E_a \cdot \Gamma = n_{\text{abs,S}} E_a \left( \alpha' + \frac{\Phi_c \Delta V_c}{E_a} \cdot \frac{C_p \rho}{\beta} \right) - q'_{\text{PDM,max}} + \Delta V'_{\text{PDM,max}} \cdot \frac{C_p \rho}{\beta} \quad (5.49)$$

Gl. 5.49 gilt unter der Voraussetzung vollständiger photoinduzierter Aggregatdissoziation. Sie beschreibt sowohl in der absorbierten Energie (via  $n_{\text{abs,S}}$ ) als auch im thermoelastischen Koeffizienten jeweils eine Geradengl. Mit anderen Worten, bei Auftragung von  $n_{\text{abs,S}} E_a \cdot \Gamma$  über  $n_{\text{abs,S}} E_a$  bei einer gegebenen Temperatur sollte sich eine Gerade ergeben, die durch

$$n_{\text{abs,S}} E_a \cdot \Gamma = n_{\text{abs,S}} E_a \frac{d[n_{\text{abs,S}} E_a \cdot \Gamma]}{d[n_{\text{abs,S}} E_a]} + [n_{\text{abs,S}} E_a \cdot \Gamma]_0 \quad (5.50)$$

beschrieben wird. Darin sind für den Anstieg

$$\frac{d[n_{\text{abs,S}} E_a \cdot \Gamma]}{d[n_{\text{abs,S}} E_a]} = \alpha' + \frac{\Phi_c \Delta V_c}{E_a} \cdot \frac{C_p \rho}{\beta} \quad (5.51)$$

und für den Ordinatenabschnitt

$$[n_{\text{abs,S}} E_a \cdot \Gamma]_0 = -q'_{\text{PDM,max}} + \Delta V'_{\text{PDM,max}} \cdot \frac{C_p \rho}{\beta}. \quad (5.52)$$

zu setzen. Der Anstieg (Gl. 5.51) enthält mit  $\alpha'$  den Anteil der absorbierten Energie, der durch photoinduzierte Hydroxylradikalbildung in Wärme umgewandelt wird, während der Ordinatenabschnitt (Gl. 5.52) den Photodeaggregationsbeitrag enthält.

Abb. 5.24 zeigt das Resultat einer Aufnahmeserie von Schallsignalen in den Suspensionen  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) bei konstanter Temperatur ( $12^\circ\text{C}$ ) un-

ter Variation der Anzahl der absorbierten Photonen. Jedes einzelne  $\Gamma(n_{\text{abs},s}E_a)$  stammt aus

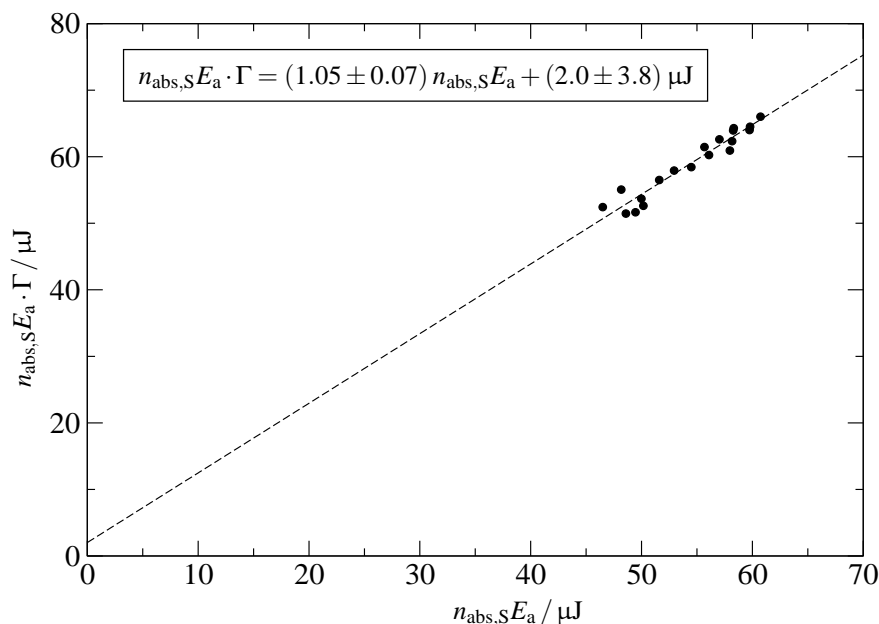


Abbildung 5.24.: Die Auswertung der Fluenzabhängigkeit des Terms  $n_{\text{abs},s}E_a \cdot \Gamma$  eines *einzelnen* Schallsignals erlaubt die Abtrennung der fluenzabhängigen photochemischen Reaktionswärmebeiträge (Gl. 5.51) von den fluenzunabhängigen Photodeaggregationswärmebeiträgen (Gl. 5.52). Die sich ergebende Gerade ist Beleg für die Konstanz der absoluten Wärmebeiträge der Photodeaggregation zum Schallsignal im System  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) bei konstanter Temperatur (hier:  $12^\circ\text{C}$ ).

der Analyse eines einzelnen Schallsignals der Untersuchungssuspension gegen ein gemittelttes  $R/(n_{\text{abs},R})$  der Referenzlösung  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) bei dieser Temperatur. Bei Wiederholung der Aufnahme- und Analyseserie unter Variation der Temperatur, d. h. Variation des thermoelastischen Koeffizienten, erhalten wir aus der Auftragung von  $n_{\text{abs},s}E_a \cdot \Gamma$  über  $n_{\text{abs},s}E_a$  Anstiege und Ordinatenabschnitte, die jeweils für sich Geradengln. im thermoelastischen Koeffizienten bilden (Gln. 5.51 und 5.52). Die zugehörigen Auftragungen zeigen die Abbn. 5.25 und 5.26. Das nach Gl. 5.51 unter experimenteller Variation des thermoelastischen Koeffizienten ermittelte  $\alpha'$  ist identisch mit den bisher diskutierten  $\alpha$ -Werten, die unter Vernachlässigung des Photodeaggregationsmodells bestimmt wurden (Abschn. 5.2.1) bzw. unter experimentellen Bedingungen erhalten wurden, unter denen Photodeaggregation vernachlässigbar ist. Somit bleibt auch innerhalb dieser Auswertemethode die Schlußfolgerung von [169] bestehen, daß die Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung Gl. 2.31, der einzigen, im System  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) möglichen photochemischen Reaktion,  $\Phi(\text{HO}\bullet) = 0.12$  beträgt. Eine analoge Auswertung von Gl. 5.52 führt auf  $q'_{\text{PDM,max}} = (1 \pm 3) \mu\text{J}$  (Abb. 5.26). Diese Größe ist im Kontext der Photodeaggregation und ihrer Folgeprozesse vernachlässigbar. Bezogen auf die absorbierte Photonenenergie von ca.  $60 \mu\text{J}$  (Abb. 5.24)

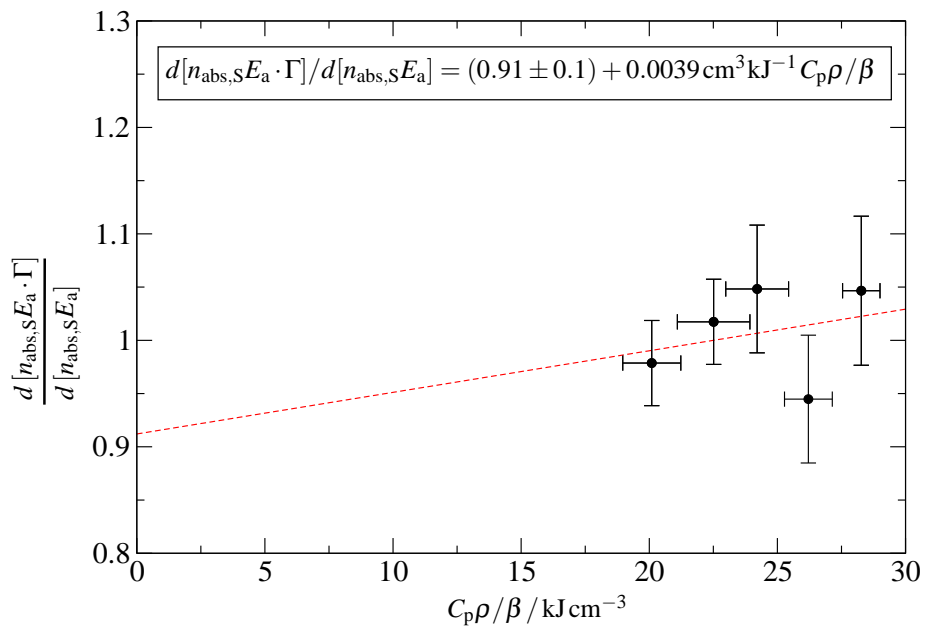


Abbildung 5.25.: Die fluenzabhängigen photochemischen Reaktionswärmebeiträge zum Schallsignal im System  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 | \text{ H}_2\text{O}, \text{ O}_2, \text{ pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) sind den Gln. 5.51 und 5.49 zufolge linear abhängig von den thermoelastischen Koeffizienten. Das aus dem Ordinatenabschnitt ermittelte  $\alpha' = 0.91$  ist identisch mit den konventionell (ohne Berücksichtigung des Photodeaggregationsmodells) ermittelten Werten (Abschn. 5.2.1 und [169]).

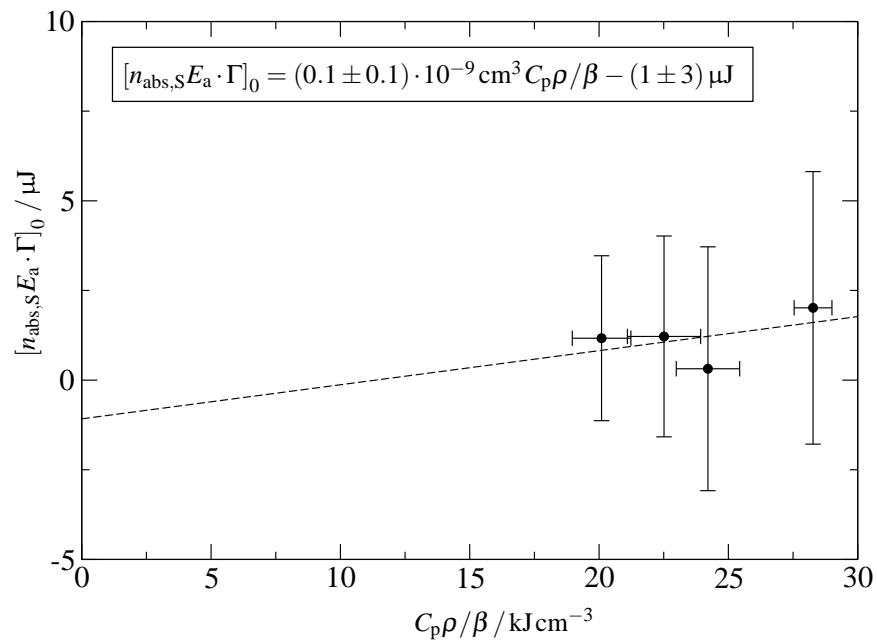


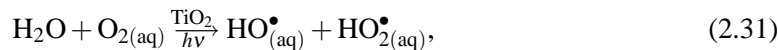
Abbildung 5.26.: Die fluenzunabhängigen Beiträge der Photodissoziation, Protonierung und des Doppelschichtaufbaus zum Schallsignal im System  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$ ,  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) sind aufgrund ihrer linearen Abhängigkeit vom thermoelastischen Koeffizienten in Wärme- und Volumenbeiträge nach Gl. 5.51 separierbar. Der Gesamtwärmebeitrag ist vernachlässigbar (s. Text).

macht  $q'_{\text{PDM,max}}$  einen Anteil von ca. 1.6% aus, während bei der  $\text{HO}^\bullet$ -Bildung ca. 10% der absorbierten Photonenenergie gespeichert werden ( $\alpha' \approx \alpha = 0.9$ , Abb. 5.12 und 5.25). Das ist eine weitere experimentelle Bestätigung für vollständige photoinduzierte Aggregatdissoziation sowie für  $\alpha' = \alpha$  und damit  $\Phi(\text{HO}^\bullet) = 0.12$ . Diese Methode der Auswertung unter Annahme fluenz-unabhängiger Beiträge der Photodeaggregation zum Schallsignal stellt sehr hohe Anforderungen an die Meßgenauigkeit, was sich in den vergleichsweise großen Fehlerbereichen äußert. Daher kann die Berechnung des Reaktionsvolumens  $\Delta V(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})})$  aus Gl. 5.51 und Abb. 5.25 nur unter Vorbehalt erfolgen. Der Anstieg beträgt  $\Phi_c \Delta V_c / E_a = 0.0039 \text{ cm}^3 \text{ kJ}^{-1}$  ( $\pm 100\%$ ). Setzen wir wieder  $\Phi_c = \Phi(\text{HO}^\bullet) = 0.12$  und  $\Delta V_c = \Delta V^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})})$ , erhalten wir mit  $E_a = 337 \text{ kJ mol}^{-1}$  den Wert  $\Delta V^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})}) = 11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Er liegt näher an dem in Abschn. 5.2.1 abgeschätzten Wert von  $-8.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \dots -5.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  als der unter Vernachlässigung der Photodeaggregation ermittelte Wert und erfaßt ihn im einfachen Fehlerbereich.

**Fazit.** Im System  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) kompensieren sich die Wärmebeiträge durch endotherme Photodeaggregation von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikelaggregaten und nachfolgender exothermer Protonierung dadurch freigelegter, im Aggregat blockierter Oberflächenplätze sowie exothermem Doppelschichtaufbau um diese Bereiche. Damit spielen diese Wärmemengen im System keine Rolle, und der mit LIOAC bestimmte Anteil  $(1 - \alpha)$  der absorbierten Photonenenergie kann nach Gl. 3.24 zur Ermittlung der Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung herangezogen werden. Voneinander unabhängige Bestätigungen dafür liefern die Abschätzung der Wärmebeiträge, die Ermittlung von  $\alpha$  unter experimentellen Bedingungen, in denen Photodeaggregation keine Rolle spielt, und eine erweiterte Auswertung der Grundgleichungen der LIOAC. Es ergibt sich  $\Phi(\text{HO}^\bullet) = 0.12$ .

### 5.3.2.3. Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung

Die vorangestellten Abschnitte haben uns gezeigt, daß 10% der durch Photonenabsorption in Suspensionen von  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) eingetragenen Energie über einen Zeitraum von 200 ns bis  $\leq 4 \mu\text{s}$  in Reaktionsprodukten gespeichert werden. In diesen Suspensionen gibt es außer Wassermolekülen und Sauerstoff keine Spezies, die durch photogenerierte Valenzbandlücken und Leitungsbandelektronen oxidiert bzw. reduziert werden können. Die Energiespeicherung haben wir der endothermen Oxidation von adsorbierten Wassermolekülen gemäß



zugeschrieben, die aus Gründen der Energieerhaltung nach Gl. 5.46 mit einer Quantenausbeute  $\Phi(\text{HO}^\bullet) = 0.12$  ablaufen muß. Dabei beschreibt diese Wasseroxidationsgl. nur aus energetischer Sicht den Photolyseprozeß in diesen Suspensionen. Der Nettoprozeß, Gl. 5.26 umfaßt zusätzlich die photoinduzierte Deaggregation von  $\text{TiO}_2$ -Partikelaggregaten. Das zugehörige Reaktionsschema ist am Anfang des Abschnitts 5.3.2.1 auf S. 87 vorgeschlagen worden. Es impliziert die Abwesenheit weiterer energiespeichernder Zustände, denn die Photodeaggregation und ihre Folgeprozesse sind in der Summe energetisch neutral. In ihren Laserpuls-Photolyse-Studien mit zeitaufgelöster optischer Absorptionsspektroskopie haben BAHNEMANN et al. jedoch Absorptionsbanden bei 680 nm und 480 nm beobachtet, deren Kinetik sie bis in den  $\mu\text{s}$ -Bereich verfolgen konnten [14]. Die Untersuchungen wurden an  $\text{TiO}_2$ -Partikeln durchgeführt, die auf

dieselbe Weise präpariert worden waren, wie die in dieser Arbeit untersuchten. Auch die durchschnittliche Absorptionsrate überstieg nicht ein Photon pro Partikel. Die Absorptionsbanden bei 680nm und 480nm wurden  $e_{tr}^-$  am Akzeptor  $Ti^{4+}$  bzw.  $h_{tr}^+$  in tiefen Trap-Zuständen ( $\equiv Ti^{IV}OH$  und/oder  $Ti^{IV}-O-Ti^{IV}$ ) zugeschrieben [14, 87, 90, 105, 118]. Die Beobachtungen von BAHNE-MANN et al. [14] deuten auf einen Energiespeicherbeitrag durch getrappte Ladungsträger (Reaktionen Gl. 5.18 bzw. Gl. 5.19). Aus den von ihnen gemessenen Absorptionswerten, der absorbierten Photonenkonzentration und gegebenen molaren Absorptionskoeffizienten für  $h_{tr}^+$  [11] und  $e_{tr}^-$  [100] kann man Quantenausbeuten von  $\Phi(h_{tr}^+) \approx 0.004$  und  $\Phi(e_{tr}^-) = 0.06$  berechnen. Da diese Werte unterschiedlich sind, müssen die  $h_{tr}^+$  schneller als die  $e_{tr}^-$  mit Spezies in der Lösung reagiert haben. Für die Berechnung der durch die Trap-Zustände gespeicherten Energie ist daher die kleinere Quantenausbeute zugrunde zu legen. STOPPER et al. berechneten daraus einen Energiespeicherbeitrag von  $\approx 0.55 \text{ kJ mol}^{-1}$  [169], was vernachlässigbar klein ist gegenüber dem in der vorliegenden Arbeit ermittelten Gesamtbetrag der Energiespeicherung von  $\approx 34 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Quantenausbeute des Elektronentrappings zeigt, daß ein erheblicher Teil der Elektronen über das Zeitfenster der LIOAC hinaus in Trap-Zuständen verbleibt und nicht durch Reduktion von Sauerstoff unter Bildung von  $HO_{2(aq)}^\bullet$  abreagiert (Reaktionsgl. 5.16). In diesem Fall würde die Reaktionsgl.



anstelle von Gl. 2.31 die Energetik der photoinduzierten Prozesse in den Suspensionen wiedergeben. In Abschn. 2.2 haben wir jedoch gesehen, daß beide Reaktionen nahezu gleiche Reaktionsenthalpien aufweisen und darum auf denselben Wert  $\Phi(HO^\bullet) = 0.12$  schließen lassen. In [169] wurde außerdem ein Energiespeicherbeitrag durch Oxidation von eventuell aus der Präparation der Kolloide verschleppten  $Cl^-$ -Ionen berücksichtigt. Auch dieser Beitrag ist vernachlässigbar ( $\approx 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Weitere exotherme oder endotherme Prozesse sind kaum denkbar. Nach TILOCCA ist die Bindungsenergie von Wasser zur Anatas (101)-Oberfläche vergleichbar mit der Bindungsenergie der Wassermoleküle untereinander, so daß auch die Adsorption von Wasser an freigelegte Partikelbereiche keinen signifikanten Wärmebeitrag liefern kann [175]. Die Hydratisierung der Photolyseprodukte ist in  $\Delta H^\circ(HO_{(aq)}^\bullet) = 281 \text{ kJ mol}^{-1}$  bereits berücksichtigt. Daß freie und damit hydratisierte  $HO_{(aq)}^\bullet$  in den Suspensionen vorhanden sind, bestätigen Untersuchungen von GRELA [78], KOZLOVA [102] und TOJO [176] (s. Abschn. 2.1.1). Die Reaktionspartner der Photolysereaktion Gl. 2.31 sind wahrscheinlich über ähnliche Wasserstoffbrückenbindungen an die Partikeln gebunden, so daß sich die Desorptionenthalpien der Produkte und die Adsorptionenthalpien der Edukte weitgehend kompensieren [169]. Des weiteren liegen in den Systemen  $1 \text{ g dm}^{-3} TiO_2 | H_2O, O_2, pH = 1$  (angepaßt mit  $HClO_4$ ) alle Spezies bereits in ihrer chemisch stabilsten Form vor. In diesem Sinn waren die Werte  $\alpha > 1$  in Halogenid-haltigen Suspensionen eine Überraschung. Es ließ sich jedoch experimentell und rechnerisch bestätigen, daß die dafür verantwortlichen Prozesse in Halogenid-freien Suspensionen energetisch keine Rolle spielen. Exotherme Beiträge würden nach Gl.

$$\Phi = (1 - \alpha) \frac{E_a}{\Delta H^\circ} \quad (3.24)$$

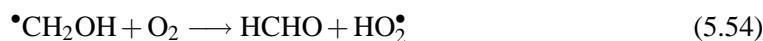
bei dem ermittelten  $\alpha$  zu einem größeren Wert für die Quantenausbeute führen. Schließen wir diese nach den o. a. Argumenten als unwahrscheinlich aus, muß die angegebene Quantenausbeu-

te der Hydroxylradikalbildung  $\Phi(\text{HO}^\bullet) = 0.12$  eine obere Grenze darstellen. Als untere Grenze kommt für jede energiespeichernde Photoreaktion in diesen Systemen nur  $(1 - \alpha) = \Phi(\text{HO}^\bullet) = 0.10$  in Frage, weil  $\Delta H^\circ \leq E_a$  gelten muß.

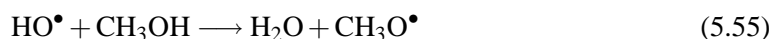
Bisher publizierte Werte für die Quantenausbeute der  $\text{HO}^\bullet$ -Bildung in  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen liegen in einem Bereich  $\Phi(\text{HO}^\bullet) = 0.04 \dots 0.54$ , der durch Untersuchungen mittels EPR und chemischer Analytik aufgespannt wird. SUN und BOLTON [171] benutzten Methanol als Fänger für  $\text{HO}^\bullet$ -Radikale in beleuchteten Suspensionen (Phosphat-gepuffert bei  $\text{pH} = 7$ ) von Anataspartikeln mit Durchmessern im Bereich  $100 \text{ nm} \dots 210 \text{ nm}$ . Die zugrunde liegende Reaktionen ist zu 93% die  $\alpha$ -H-Abstraktion



Im Anschluß an diese Reaktion findet mit gelöstem Sauerstoff die homogen verlaufende Reaktion



statt. Das entstandene HCHO ließen die Autoren mit DNPH<sup>13</sup> reagieren, um es nach HPLC-Trennung mittels UV-Absorption quantitativ nachweisen zu können. Auf diese Weise ermittelten sie eine Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung von 0.04. Die Autoren berücksichtigten dabei nicht, daß die 7%ige Bildung von Methoxy-Radikalen

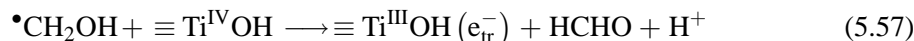


nach der schnellen Umlagerung<sup>14</sup>



ebenfalls über Reaktion, Gl. 5.54, zur Entstehung von HCHO führt.

Diese Methode haben WANG et al. auf  $\text{pH} = 3.5$ -Suspensionen von  $2.4 \text{ nm-TiO}_2$ -Partikeln angewendet, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden [182, 188]. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der heterogen verlaufenden Injektion des Elektrons von  $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$  in das Leitungsband der Partikeln ("current doubling")



ermittelten diese Autoren eine Quantenausbeute von bis zu 0.07 [188]. In Suspensionen dieser Partikeln bei  $\text{pH} = 10$  fanden BAHNEMANN et al. [11] mittels Leitfähigkeitsmessungen eine Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung von 0.35. Bei diesem  $\text{pH}$  werden jedoch  $\text{HO}^-$  oxidiert und nicht  $\text{H}_2\text{O}$ . Zusätzlich kam als effektiver Fänger für die photogenerierten Elektronen  $\text{MV}^{2+}$  zur Anwendung.<sup>15</sup> Die dadurch verringerte Rekombinationsrate hat wahrscheinlich entscheidend zur Vergrößerung der Quantenausbeute beigetragen. GRELA et al. [78] benutzten eine Spin-Trap EPR Technik mit DMPO<sup>16</sup> als  $\text{HO}^\bullet$ -Fänger. Sie demonstrierten in

<sup>13</sup>DNPH: 2,4-Dinitrophenylhydrazin

<sup>14</sup>Privatmitteilung Prof. STEENKEN, MAX-PLANCK-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim/Ruhr.

<sup>15</sup> $\text{MV}^{2+}$ : Methylviologen

<sup>16</sup>DMPO: 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid



ihrer Studie, daß die Quantenausbeute der DMPO-OH• Adduktbildung in ungepufferten wäßrigen TiO<sub>2</sub>-Suspensionen (DEGUSSA P-25, 20nm...60nm im Durchmesser) sowohl von der DMPO-Konzentration abhängt als auch von der Beleuchtungsstärke. Sie erhielten als obere Grenze für die Hydroxylradikalbildung den Wert 0.54 bei Extrapolation auf unendliche DMPO-Konzentration. Auf dieselbe Weise ermittelten LEPORE et al. [106] etwas früher einen Wert > 0.4. NODA et al. [129] wendeten diese Methode auf Anatas-Pulver in Wasser an. Sie erhielten den Wert 0.046. Dieser könnte aber etwas zu niedrig abgeschätzt sein, weil Lichtstreuung in diesen Studien vernachlässigt wurde.

Die aufgeführten Quantenausbeuten sind ein guter Indikator für die Plausibilität der mit Hilfe der LIOAC ermittelten Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung  $\Phi(\text{HO}^\bullet) = 0.12$ . Ein Vergleich der Werte untereinander besitzt jedoch nur eingeschränkte Aussagekraft, weil alle Werte unter verschiedenen Bedingungen ermittelt wurden. Der LIOAC-Wert ist der einzige in der aufgeführten Reihe, der in Suspensionen ermittelt wurde, die *ausschließlich* Wasser als oxidierbaren Partner enthielten. In allen anderen untersuchten Suspensionen befanden sich Spezies, die durch Co-Adsorption Wassermoleküle von der Partikeloberfläche verdrängen und so zu einer kleineren Quantenausbeute führen können. Es wurde zwar prinzipiell die Menge bzw. Konzentration hydroxylierter Reaktionsprodukte zur Berechnung der Quantenausbeute herangezogen, diese können aber auch durch direkten Lochtransfer auf das oxidierbare Substrat mit anschließender Hydrolyse in der wäßrigen Suspension entstanden sein und so eine zu große Quantenausbeute vortäuschen. Das wäre eine Erklärung für die Seltenheit von Publikationen solch hoher Werte wie in GRELA et al. [78]. Außerdem zeigte sich in diesen Arbeiten eine starke Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Substratkonzentration. Am ehesten vergleichbar mit  $\Phi(\text{HO}^\bullet) = 0.12$  [diese Arbeit] ist der Wert 0.07 von WANG et al., weil in [188] Suspensionen von gleichartig präparierten Partikeln untersucht wurden. Der Unterschied beider Werte ist als gering einzuschätzen, was gestützt wird durch die o. a. Argumente (Co-Adsorption mit H<sub>2</sub>O-Verdrängung und direktem Lochtransfer), durch die mechanistische Komplexität der ablaufenden Reaktionen in den CH<sub>3</sub>OH-haltigen Systemen (Gln. 5.53, 5.54, 5.55, 5.56 und 5.57) sowie durch die Tatsache, daß selbst gleichartig präparierte Kolloide in ihren Eigenschaften relativ stark variieren.<sup>17</sup>

Im Hinblick auf die beabsichtigte Anwendung von TiO<sub>2</sub>-Kolloiden als solare Detoxifizierungskatalysatoren ist die Verbesserung der photokatalytischen Wirksamkeit und damit die Aufklärung des Abbaumechanismus und insbesondere seines Initialschritts entscheidend. Die Wirksamkeit kann jedoch nur in bezug auf ein spezielles Substrat, im günstigsten Fall auf eine Substanzklasse, bezogen werden, da sie von spezifischen Faktoren wie Adsorptionsverhalten und Konzentration abhängt. In diesem Sinn wird die Zukunft den Mischkatalysatoren gehören. Aus LIOAC-Untersuchungen können wir schlußfolgern, daß Wasser an reinen 2.4 nm-TiO<sub>2</sub>-Partikeln mit einer Quantenausbeute von 12% zu Hydroxylradikalen oxidiert wird. Davon abweichende Quantenausbeuten hydroxylierter Abbauprodukte organischer Substrate sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf unterschiedliche Mechanismen und/oder veränderte Rekombinationsraten zurückzuführen.

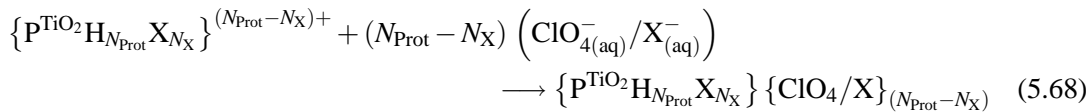
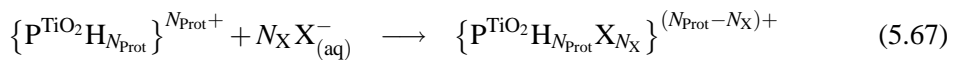
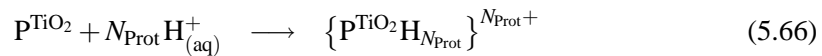
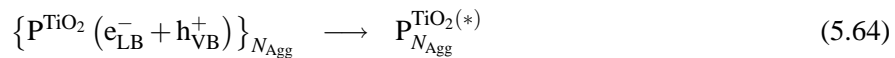
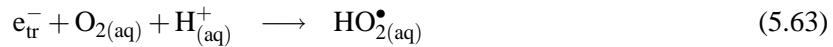
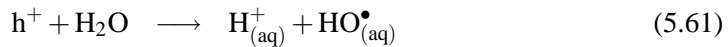
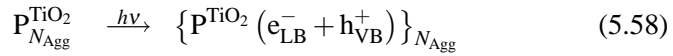
<sup>17</sup>Privatmitteilung Prof. Dr. DETLEF BAHNEMANN, "Photocatalysis and Nanotechnology" (Head), Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, Callinstrasse 3, D-30167 Hannover.

### 5.3.3. Anwendung des Deaggregationsmodells auf Halogenid-haltige TiO<sub>2</sub>-Suspensionen

#### 5.3.3.1. Allgemeines Reaktionsschema

Im Vergleich zum bisher betrachteten System 1 g dm<sup>-3</sup> TiO<sub>2</sub> | H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, pH = 1 (angepaßt mit HClO<sub>4</sub>) erhöht die Einführung von oxidierbaren Substanzen wie Br<sup>-</sup> oder Cl<sup>-</sup> in die TiO<sub>2</sub>-Suspensionen die Komplexität der photoinduzierten Prozesse. Um diese Komplexität auf das kleinstmögliche Maß zu beschränken und die größtmögliche Vergleichbarkeit mit den Untersuchungsergebnissen in den Halogenid-freien Suspensionen zu erreichen, wurde durch Mischen von HClO<sub>4</sub> und HX sichergestellt, daß in den Suspensionen 1 g dm<sup>-3</sup> TiO<sub>2</sub> | H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, X<sup>-</sup>, pH = 1 (angepaßt mit HClO<sub>4</sub>) im Vergleich zu den bisher betrachteten Halogenid-freien Systemen lediglich ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> gegen Br<sup>-</sup> oder Cl<sup>-</sup> ausgetauscht wurde. Die beiden wichtigsten Untersuchungsparameter - Ionenstärke und H<sup>+</sup>-Konzentration (pH) - blieben deshalb konstant. Dagegen änderte sich das Adsorptionsverhalten, da Br<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> im Gegensatz zu ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> spezifisch adsorbieren. Darauf beruhen die Vorhersagen des Photodeaggregationsmodells, die wir nun quantifizieren wollen.

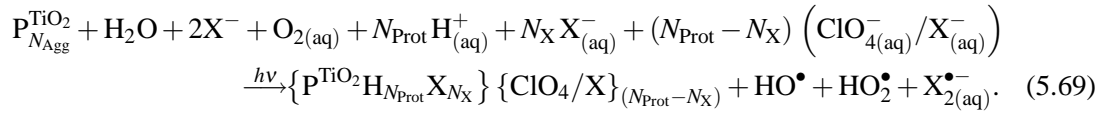
Betrachten wir zunächst die Elementarschritte nach Laserpulsanregung der TiO<sub>2</sub>-Aggregate. Die folgenden chemischen Gleichungen sind dabei lediglich eine Zusammenfassung der in Abschn. 5.3.1 ab S. 80ff. ausführlich beschriebenen Prozesse.<sup>18</sup>



In diesen chemischen Gleichungen ist der Einfachheit halber nicht dargestellt, daß die Ag-

<sup>18</sup>Es sei keine explizite Aussage über die Natur des übertragenen Loches getroffen (s. Abschn. 2.2.1).

gregataußenseiten bereits entsprechend dem sich einstellenden Adsorptionsgleichgewicht mit Halogenid-Ionen belegt sind. Die Gesamtreaktion lautet



Zusätzlich zu den in Halogenid-freien Systemen ablaufenden Reaktionen (S. 87) treten die endotherme Halogenidoxidation, Gl. 5.62, die exotherme spezifische Adsorption von Halogenid-Ionen, Gl. 5.67, sowie der unspezifische exotherme Einbau von Halogenid-Ionen in die elektrochemische Doppelschicht, Gl. 5.68, auf. Darin repräsentieren  $N_{\text{X}}$  die Anzahl der spezifisch adsorbierenden Halogenid-Ionen auf die im Aggregat blockierten Plätze und  $\text{ClO}_{4(\text{aq})}^- / \text{X}_{(\text{aq})}^-$  eine Menge Anionen, die die Doppelschicht aufbauen. Der Aufbau der Doppelschicht ist rein elektrostatischer Natur. Daher wird sein Beitrag zur Wärmebilanz nach Gl. 5.42 lediglich durch den Protonierungsgrad einer Partikel bestimmt, der aufgrund des konstant gehaltenen pH-Wertes in allen untersuchten Suspensionen zu einer Partikelladung von ca.  $81e_0$  führte (Abschn. 2.1.1). Die molare Arbeit beim Aufbau der Doppelschicht um die Partikeln beträgt somit  $W_{\text{DS,m}} = -11.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , wie bereits für die Halogenid-freien Suspensionen aus Gl. 5.42 berechnet wurde. Alle Anionen, die auf die geladene Partikeloberfläche gelangen, haben daran einen Anteil. Das betrifft also auch die daraufhin spezifisch adsorbierenden  $\text{X}^-$ , obwohl sie die Gesamtladung der Partikel verringern. Die spezifische Adsorption entspricht demnach einem Übergang der  $\text{X}^-$  von der äußeren HELMHOLTZ-Schicht in die innere.

Die in Abschn. 5.2.2 präsentierten Ergebnisse zeigten uns, daß der photoinduzierte Gesamtprozeß exotherm wird, obwohl die Photooxidationen der  $\text{X}^-$  endotherme Speicherprozesse darstellen. Auch in den Halogenid-haltigen Systemen konnte lediglich *ein* Wärmeprozess gefunden werden, wie durch die Analyse mit dem Programm SOUNDANALYSIS und den Untersuchungen mit erweitertem Laserstrahldurchmesser belegt wird. Deshalb können wir wiederum den auf S. 40 beschriebenen Fall 2 betrachten, für den in die Wärmebilanzgl. des photolytierten Systems lediglich ein  $\alpha$ -Wert eingeht. Die Wärmebilanz umfaßt die Rekombinationswärme der photogenerierten Ladungsträger, Energiespeicherung durch Photolyse von Wasser und  $\text{X}^-$ , sowie die Folgeprozesse der Photodeaggregation, das sind die Dissoziation der H-Brücken, die die Bindung zwischen den Partikeln im Aggregat vermitteln, die schnelle Protonierung der dadurch freigelegten  $\equiv \text{TiOH}$ -Oberflächengruppen, der Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht um diese Bereiche und die spezifische Adsorption von  $\text{X}^-$ .

$$E_a = \alpha E_a + \Phi(\text{HO}^\bullet)\Delta H^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet) + \Phi(\text{X}_{2(\text{aq})}^{\bullet-})\Delta H^\circ(\text{X}_{2(\text{aq})}^{\bullet-}) \\ + \Phi_{\text{PDM}}N_{\text{bH}}\Delta H_{\text{Dis}}^\circ + \Phi_{\text{PDM}}N_{\text{bHG}}\Delta H_{\text{Prot}}^\circ + \Phi_{\text{PDM}}g_{\text{Prot}}W_{\text{DS,m}} + \frac{q'_{\text{Ad,X}}}{n_{\text{abs}}} \quad (5.70)$$

Im Vergleich mit Gl. 5.33 enthält Gl. 5.70 als einzige durch Halogenid-Zugabe zusätzlich zu berücksichtigende Terme die Halogenid-Oxidation  $\Phi(\text{X}_{2(\text{aq})}^{\bullet-})\Delta H^\circ(\text{X}_{2(\text{aq})}^{\bullet-})$  sowie die (absolute) Adsorptionswärme  $q'_{\text{Ad,X}}$ . Weiterhin führten die Untersuchungen der Halogenid-freien Suspensionen sowohl in experimenteller Hinsicht als auch in theoretischen Voraussagen zu der Erkenntnis, daß die endotherme Aggregatdissoziation mit der gleichen Quantenausbeute abläuft

wie Protonierung und Doppelschichtaufbau und daß die beiden letztgenannten exothermen Prozesse den Einfluß der Aggregatdissoziation auf die Wärmebilanzgl. nivellieren. Fassen wir diese Erkenntnisse zusammen, erhalten wir eine Funktion für  $\alpha$  in Halogenid-haltigen Systemen.

$$\alpha = 1 - \Phi(\text{HO}^\bullet) \frac{\Delta H^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})})}{E_a} - \Phi(\text{X}_2^{\bullet-}) \frac{\Delta H^\circ(\text{X}_2^{\bullet-}_{(\text{aq})})}{E_a} - \frac{q'_{\text{Ad,X}}}{n_{\text{abs}} E_a} \quad (5.71)$$

Diese Funktion ist über die Variablen  $\Phi(\text{HO}^\bullet)$ ,  $\Phi(\text{X}_2^{\bullet-})$  und  $q'_{\text{Ad,X}}$  implizit von der Halogenid-Konzentration  $c(\text{X}^-)$  abhängig und beschreibt somit die experimentell gefundenen Abhängigkeiten von  $\alpha$  von  $c(\text{X}^-)$  wie sie in Abb. 5.16, S. 77, dargestellt sind. Die quantitative Beschreibung des experimentell gefundenen Verlaufs von  $\alpha$  mit der Halogenid-Konzentration, der für  $c(\text{Cl}^-) \approx 0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  bzw.  $c(\text{Br}^-) \approx 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  jeweils ein Maximum durchläuft, erfordert die Kenntnis der expliziten Abhängigkeiten der genannten Größen, die jedoch mit LIOAC prinzipiell nicht zu ermitteln ist. Deshalb müssen zur weiteren Auswertung externe Ergebnisse zu Hilfe genommen werden. So haben z. B. HENGLEIN [84] sowie MOSER und GRÄTZEL [124] jeweils  $\Phi(\text{Cl}_2^{\bullet-})$  und  $\Phi(\text{Br}_2^{\bullet-})$  in Abhängigkeit von der Konzentration der entsprechenden Halogenide in  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen ermittelt. Unter der Voraussetzung, daß nur adsorbierte  $\text{X}^-$  oxidiert werden, ist  $\Phi(\text{X}_2^{\bullet-}) \sim \Theta(\text{X}^-)$ , woraufhin diese Autoren das Adsorptionsverhalten der  $\text{X}^-$  mit einer LANGMUIR-Isotherme beschrieben. Diese Proportionalität ist sicher existent, denn laserpulsphotolytische Studien mit spektraler Detektion demonstrieren, daß die Oxidation von  $\text{SCN}^-$  im ps-Bereich aus einem adsorbierten Zustand in den desorbierten Produktzustand  $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$  erfolgt [201]. Dieses Verhalten ist für Pseudohalogenide wie für Halogenide gleichermaßen anzunehmen. So haben MOSER und GRÄTZEL die Photolyseprodukte  $\text{X}_2^{\bullet-}_{(\text{aq})}$  unmittelbar nach der Anregung mit ca. 10 ns-Pulsen nachgewiesen [124]. Dagegen ist die Oxidation von  $\text{X}^-$  durch  $\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})}$  kinetisch nicht begründbar. Demzufolge gilt

$$\Phi(\text{X}_2^{\bullet-}) = \Phi^\circ(\text{X}_2^{\bullet-}) \Theta(\text{X}^-), \quad (5.72)$$

worin  $\Phi^\circ(\text{X}_2^{\bullet-})$  die Quantenausbeute bei maximaler Bedeckung  $\Theta(\text{X}^-) = 1$  der Partikeloberfläche mit  $\text{X}^-$  darstellt und als Grenzwert aus den erwähnten Untersuchungen von MOSER und GRÄTZEL [124] entnommen werden kann.

Es bleibt die bereits mehrfach diskutierte prinzipielle Schwierigkeit,  $\Phi(\text{HO}^\bullet)$  zu ermitteln. Das gilt insbesondere für Systeme, in denen spezifisch adsorbierende Spezies wie  $\text{X}^-$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  um Adsorptionsplätze in der inneren HELMHOLTZ-Schicht auf der Partikeloberfläche konkurrieren. Wenn die Halogenid-Ionen bereits im ps-Bereich oxidiert werden ([201], s. o.), dann müssen sie sehr dicht an der Partikel adsorbieren und eine solche Konkurrenz zwischen Halogenid- und Wasseradsorption erscheint plausibel. Daher ist  $\Phi(\text{HO}^\bullet) \sim 1 - \Theta(\text{X}^-)$  und damit

$$\Phi(\text{HO}^\bullet) = \Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) [1 - \Theta(\text{X}^-)], \quad (5.73)$$

wobei  $\Phi^\circ(\text{HO}^\bullet)$  für  $c(\text{X}^-) = 0$ , also maximaler Bedeckung mit Wassermolekülen, gilt und aus den Messungen in Halogenid-freien Suspensionen entnommen wird (vgl. Abschnitte 5.3.2ff.).

Es wurde  $\Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) = 0.12$  gefunden. Mit den Gln. 5.72 und 5.73 vereinfacht sich Gl. 5.71 zu

$$\alpha = 1 - \Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) [1 - \Theta(\text{X}^-)] \frac{\Delta H^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})})}{E_a} - \Phi^\circ(\text{X}_2^{\bullet-}) \Theta(\text{X}^-) \frac{\Delta H^\circ(\text{X}_2^{\bullet-}_{(\text{aq})})}{E_a} - \frac{q'_{\text{Ad,X}}}{n_{\text{abs}} E_a} \quad (5.74)$$

Damit läßt sich  $\alpha$  nun vollständig durch das Adsorptionsverhalten der Halogenide beschreiben. Der folgende Abschnitt wird zeigen, wie aus der Annahme von Adsorptionsisothermen auf  $\Theta(\text{X}^-)$  und  $q'_{\text{Ad,X}}$  als Funktionen von  $c(\text{X}^-)$  rückgeschlossen werden kann.

### 5.3.3.2. Adsorption von Halogeniden an $\text{TiO}_2$ -Partikeln

Hier wenden wir uns der wichtigen Größe  $q'_{\text{Ad,X}}$  in Gl. 5.74 zu. Sie ist die Wärmemenge, die durch Adsorption von Halogenid-Ionen an im Aggregat blockierten und erst durch Photodissoziation der Partikelaggregate freigelegten Adsorptionsplätze abgegeben wird.  $q'_{\text{Ad,X}}$  ist im Photodeaggregationsmodell die Ursache für  $\alpha > 1$ . Ihre Konzentrationsabhängigkeit bestimmt im wesentlichen den Verlauf von  $\alpha$  vs.  $c(\text{X}^-)$ .  $q'_{\text{Ad,X}}$  hängt von der zu jedem Zeitpunkt adsorbierten Anzahl  $\text{X}^-$  ab.

Den Anfangszustand der Systeme  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{X}^-, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) stellen unbeleuchtete Suspensionen von Partikelaggregaten dar. An der Außenseite der Aggregate herrscht Adsorptionsgleichgewicht. Jede Partikel hat  $N_{\text{Ad,X,max}}$  Adsorptionsplätze für  $\text{X}^-$ , von denen im Aggregat im Mittel  $\overline{N_{\text{bX}}}$  der Adsorption nicht zugänglich sind. Daher stellt im Aggregat jede Partikel im Mittel  $N_{\text{Ad,X,max}} - \overline{N_{\text{bX}}}$  Plätze zur Verfügung, die entsprechend dem sich im System mit der vorgelegten Halogenid-Konzentration einstellenden Gleichgewichtsbedeckungsgrad mit  $\overline{N_{\text{Ad,X,0}}}$   $\text{X}^-$  besetzt werden.

$$\overline{N_{\text{Ad,X,0}}} = (N_{\text{Ad,X,max}} - \overline{N_{\text{bX}}}) \Theta(\text{X}^-) \quad (5.75)$$

Unmittelbar nach dem Laserpuls erfolgt die Photodissoziation der Aggregate in die einzelnen Partikeln. Ab diesem Zeitpunkt sind alle  $N_{\text{Ad,X,max}}$  Plätze der Adsorption zugänglich, es herrscht aber anfangs noch kein Adsorptionsgleichgewicht. Die Anfangsbedeckung  $\Theta_a^*$  für die kalorimetrisch wirksame Ausbildung der Adsorbatschicht ist durch das Verhältnis

$$\Theta_a^* = \frac{\overline{N_{\text{Ad,X,0}}}}{N_{\text{Ad,X,max}}} \quad (5.76)$$

gegeben.

Bis zum Ablauf der akustischen Transitzeit  $\tau_{\text{ak}}$  der LIOAC nach dem Laserpuls hat sich das Adsorptionsgleichgewicht an den einzelnen Partikeln eingestellt, da LIOAC nur *einen* wärme-liefernden Prozeß detektieren konnte. Jede Partikel ist danach mit  $N_{\text{Ad,X,Ende}}$   $\text{X}^-$  bedeckt, so daß

$$N_{\text{Ad,X,Ende}} = N_{\text{Ad,X,max}} \Theta(\text{X}^-) \quad (5.77)$$

gilt. Die  $\Theta(\text{X}^-)$  in den Gln. 5.75 und 5.77 sind identisch, sofern sich die Adsorptionsisothermen

der Aggregate und Partikeln nicht unterscheiden. Unter dieser Voraussetzung läßt sich außerdem die Anfangsbedeckung  $\Theta_a^*$  (Gl. 5.76) unter Zuhilfenahme von Gl. 5.75 als Funktion des Gleichgewichtsbedeckungsgrades schreiben

$$\Theta_a^* = \Theta(X^-) \left( 1 - \frac{\overline{N_{bX}}}{N_{Ad,X,max}} \right). \quad (5.78)$$

Die mittlere Zunahme der Anzahl adsorbierter  $X^-$  pro  $TiO_2$ -Partikel im Photolysevolumen beträgt

$$\Delta \overline{N_{Ad,X}} = N_{Ad,X,Ende} - \overline{N_{Ad,X,0}}, \quad (5.79)$$

woraus mit den Gln. 5.75 und 5.77

$$\Delta \overline{N_{Ad,X}} = \overline{N_{bX}} \Theta(X^-) \quad (5.80)$$

wird.  $\Delta \overline{N_{Ad,X}}$  bezieht sich auf eine Partikel, demzufolge ist die molare Zunahme der  $X^-_{Ad}$

$$\Delta n_{Ad,X} = n_{P,PZ} \overline{N_{bX}} \Theta(X^-), \quad (5.81)$$

wenn wir mit  $n_{P,PZ}$  die analytische Molzahl  $TiO_2$ -Partikeln in der Photolysezone bezeichnen. Die (absolute) Adsorptionswärme  $q'_{Ad,X}$  ist proportional dazu:

$$q'_{Ad,X} = n_{P,PZ} \overline{N_{bX}} \Theta(X^-) \overline{\Delta H_{Ad,X}}. \quad (5.82)$$

Darin ist  $\overline{\Delta H_{Ad,X}}$  die mittlere molare Adsorptionswärme, die bei der Adsorption von  $\Delta n_{Ad,X}$   $X^-$  zur Veränderung des Bedeckungsgrades von  $\Theta_a^*$  auf  $\Theta(X^-)$  pro Mol  $X^-$  freigesetzt wird. Sie ist die Enthalpie für den Übergang der  $X^-$  von der äußeren in die innere HELMHOLTZ-Schicht unter simultaner Verdrängung (Desorption) von adsorbierten Wassermolekülen.

$\overline{N_{bX}}$  bedarf einer genaueren Betrachtung, denn es ist im strengen Sinn ein Mittelwert. Es ist im Photolysevolumen das Verhältnis der Zahl aller durch Aggregatbildung blockierter Adsorptionsplätze für  $X^-$  zur Zahl aller Partikeln im Photolysevolumen. Die Zahl der pro Partikel blockierten Adsorptionsplätze variiert von Partikel zu Partikel im Aggregat, denn innenliegende Partikeln weisen weit weniger Kontaktfläche zur Lösung auf als außenliegende Partikeln, da sie durch die außenliegenden abgeschirmt werden. D. h.,  $\overline{N_{bX}}$  hängt von der mittleren Koordinationszahl  $\overline{K_z}$  der Partikeln im Aggregat ab. Tatsächlich ist der Quotient

$$N_{bX} \equiv \frac{\overline{N_{bX}}}{\overline{K_z}} \quad (5.83)$$

eine anschaulichere Größe, weil  $N_{bX}$  die Anzahl der Adsorptionsplätze angibt, die eine Partikel auf einer anderen durch Aggregation blockiert. Erst  $N_{bX}$  ist unabhängig von der Aggregatform und -größe. Tab. 5.2 veranschaulicht einige Beispiele für unterschiedliche Aggregatgeometrien und Partikelzahlen. Über  $N_{bX}$  selbst kann keine Aussage getroffen werden. Die geometrischen Überlegungen in Abb. 5.27 ergeben jedoch für das Verhältnis  $N_{bX}/N_{Ad,X,max}$  den plausiblen Wert  $\approx 0.07$  sowohl für Bromid als auch für Chlorid aufgrund ähnlicher Ionenradien.  $N_{Ad,X,max}$  ist die maximale Anzahl der auf einer Partikel adsorbierenden Halogenid-Ionen. Da eine Partikel


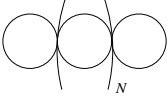
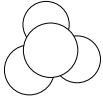
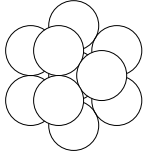
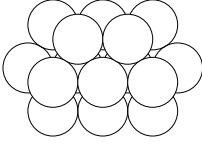
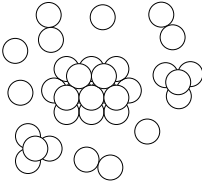
Aggregatgeometrie	Beschreibung	Partikelzahl	$\bar{Kz}$
	Dimer	2	$\frac{2 \cdot 1}{2} = 1$
	Kette	$N + 2$	$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2N+2}{(N+2)} = 2$
	Tetramer	4	$\frac{4 \cdot 3}{4} = 3$
	Kugelhaufen; eine Partikel im Zentrum mit zwölf koordinierten Partikeln	13	$\frac{1 \cdot 12 + 12 \cdot 5}{13} \approx 5.5$
	Kugelhaufen; zwei Partikeln im Zentrum, 18 koordinierte Partikeln in der Peripherie	20	$\frac{2 \cdot 12 + 2 \cdot 7 + 16 \cdot 5}{20} = 5.9$
	viele unterschiedliche Aggregate; vier nicht aggregierte Einzelpartikeln, drei Dimere, zwei Tetramere und ein Kugelhaufen mit 20 aggregierten Partikeln	38	$\frac{4 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 2 \cdot 4 \cdot 3 + 1 \cdot 20 \cdot 5.9}{4 \cdot 1 + 3 \cdot 2 + 2 \cdot 4 + 1 \cdot 20} \approx 3.9$

Tabelle 5.2.: Veranschaulichung der Variabilität der Koordinationszahl mit der Aggregatgeometrie. In den oberen fünf Beispielen der Tabelle bezieht sich  $\bar{Kz}$  zunächst lediglich auf eine Aggregatform. Allgemein ist  $\bar{Kz}$  jedoch die mittlere Koordinationszahl der Einzelpartikeln in vielen Aggregaten unterschiedlicher Geometrie innerhalb des Photolysevolumens. Die letzte Zeile zeigt ein Beispiel für einen solchen allgemeineren Fall.

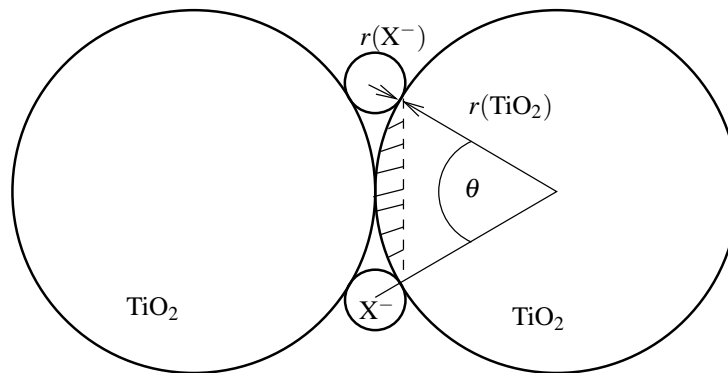


Abbildung 5.27.: Veranschaulichung der durch Aggregation blockierten Adsorptionsplätze (schraffiert).  $\theta$  ist der (hier in die Ebene projizierte) Raumwinkel, der die blockierte Fläche begrenzt. Es gilt  $\cos \frac{\theta}{2} = \frac{r(\text{TiO}_2)}{r(\text{TiO}_2) + r(\text{X}^-)}$ . Die zugehörige blockierte Kugeloberfläche ist  $A_b = 2\pi \left(1 - \cos \frac{\theta}{2}\right)$ , deren Anteil an der gesamten Kugeloberfläche ( $4\pi$ ) beträgt damit  $\frac{A_b}{4\pi} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{r(\text{TiO}_2)}{r(\text{TiO}_2) + r(\text{X}^-)}\right) \equiv \frac{N_{bX}}{N_{Ad,X,\max}}$ . Mit den Werten  $r(\text{TiO}_2) = 1.2 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Br}^-) = 0.196 \text{ nm}$  und  $r(\text{Cl}^-) = 0.181 \text{ nm}$  ist dieser Anteil ca. 0.07. Mit anderen Worten, ca. 7% der Adsorptionsplätze für  $\text{X}^-$  werden durch Koordination von einer Partikel auf einer anderen blockiert. Bei maximal zwölf möglichen Koordinationsnachbarn werden  $12 \cdot 7\% = 84\%$  blockiert. D. h. 16% der Adsorptionsplätze stehen trotz Aggregation in Tetraeder- und Oktaederlücken weiterhin zur Verfügung. (Die  $\text{X}^-$  sind klein genug, um durch die entsprechenden Kanäle zu diffundieren.)



lediglich ca. 110 Ti-Atome auf ihrer Oberfläche besitzt, erscheint ein Wert für  $N_{\text{Ad},X,\text{max}} > 100$  als unrealistisch.<sup>19</sup> Daher ist als obere Grenze für  $N_{\text{bX}} \approx 7$  anzunehmen.

Nach diesem Ausflug in die Aggregatgeometrie kommen wir wieder auf Gl. 5.82 zurück. Die Berechnung der Adsorptionswärmemenge basiert auf der Verwendung einer Adsorptionsisotherme. Wir wollen daher im folgenden verschiedene Adsorptionsisothermen betrachten und die sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen analysieren.

**LANGMUIR-Adsorption.** Die LANGMUIR-Isotherme wurde unter den folgenden Voraussetzungen eingeführt [82]:

1. Die Adsorption läuft nur bis zur monomolekularen Bedeckung ab.
2. Sämtliche besetzbaren Plätze sind energetisch gleichwertig, d. h. die Adsorptionsenergie ist während des Ablaufs der Adsorption konstant.
3. Es handelt sich um eine gegebene Platzzahl (lokalisierte Adsorption).
4. Adsorption und Desorption sind unabhängig von der Besetzung der Nachbarplätze.

Bezüglich der untersuchten Systeme bedeutet dies, daß alle Adsorptionsplätze für  $X^-$  auf den Partikeloberflächen energetisch gleichwertig sind und ideal lokalisierte Adsorption von untereinander wechselwirkungsfreien Halogenid-Ionen erfolgt. Obwohl die Erfüllung dieser Voraussetzungen fraglich ist, lassen die von MOSER und GRÄTZEL [124] ausgeführten spektralphotometrischen Messungen der Quantenausbeute der Dihalogenradikalanion-Bildung in Abhängigkeit von der Halogenid-Konzentration unter der Voraussetzung  $\Phi(X_2^{\bullet-}) \sim \Theta(X^-)$  auf eine LANGMUIR-artige Adsorption von Halogeniden auf  $\text{TiO}_2$ -Partikeln schließen. Die in der genannten Publikation gegebenen Daten im Bereich  $c(X^-) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \dots 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  lassen sich durch die Parameter einer LANGMUIR-Isotherme anpassen.<sup>20</sup> Rekonstruieren wir den Verlauf der LANGMUIR-Isothermen für die Adsorption von  $\text{Br}^-$  und  $\text{Cl}^-$  aus den Daten von MOSER und GRÄTZEL [124]. Der Zusammenhang zwischen  $\Theta(X^-)$  und  $c(X^-)$  wird nach LANGMUIR bei konstanter Temperatur durch

$$\Theta(X^-) = \frac{c(X^-)}{K_c(X^-) + c(X^-)} \quad (5.84)$$

wiedergegeben, worin

$$K_c(X^-) = \frac{k_{\text{des}}(X^-)}{k_{\text{ad}}(X^-)} \quad (5.85)$$

das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Desorption,  $k_{\text{des}}$ , und Adsorption,  $k_{\text{ad}}$ , ist.<sup>21</sup> Mit dem Ansatz

$$\Phi(X_2^{\bullet-}) = \Phi^\circ(X_2^{\bullet-}) \Theta(X^-) \quad (5.72)$$

<sup>19</sup>Auch passen unter Voraussetzung der Kugelform für Partikeln und  $\text{Br}^-$  bzw.  $\text{Cl}^-$  nur wenig mehr als 100 Halogenid-Ionen auf eine Partikeloberfläche.

<sup>20</sup>Dazu ist kritisch anzumerken, daß der darin ebenfalls dargestellte Kurvenverlauf im Bereich kleinerer Konzentrationen keiner LANGMUIR-Isotherme entspricht.

<sup>21</sup> $K_c(X^-)$  ist gleich der Konzentration, bei der die Hälfte aller Plätze besetzt ist.

wird aus der LANGMUIR-Isotherme

$$\Phi(X_2^{\bullet-}) = \Phi^\circ(X_2^{\bullet-}) \frac{c(X^-)}{K_c(X^-) + c(X^-)}. \quad (5.86)$$

Anpassung dieser Funktion an die von MOSER und GRÄTZEL angegebenen Daten (Tabelle 5.3) ergibt die Parameter  $\Phi^\circ(\text{Cl}_2^{\bullet-}) = 0.084$  und  $K_c(\text{Cl}^-) = 0.055 \text{ mol dm}^{-3}$ , sowie  $\Phi^\circ(\text{Br}_2^{\bullet-}) =$

$c(X^-) / \text{mol dm}^{-3}$	$\Phi(\text{Cl}_2^{\bullet-})$	$\Phi(\text{Br}_2^{\bullet-})$
0.05		0.083
0.1	0.0579	0.125
0.2	0.0631	0.14
0.3	0.0732	0.135
0.4	0.0765	
0.5	0.0786	0.15
0.7		0.163

Tabelle 5.3.: Halogenid-Konzentrationen und zugehörige Quantenausbeuten in  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen nach MOSER und GRÄTZEL [124]. Die Quantenausbeuten der Chlorid-Oxidation wurden in Systemen  $0.5 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 (5 \text{ nm}) | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}, \text{NaCl}$  ( $\text{pH} = 1$ , angepaßt mit  $\text{HNO}_3$ ) gemessen, die der Bromid-Oxidation in  $0.5 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 (5 \text{ nm}) | \text{H}_2\text{O}, \text{NaBr}, 1 \text{ g dm}^{-3} \text{ PVA}$  ( $\text{pH} = 0.5$ , angepaßt mit  $\text{HNO}_3$ ). Die Daten wurden ohne Meßfehlerbereiche angegeben, so daß aus den Ablesefehlern  $\Delta c(X^-) = \pm 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$  bzw.  $\Delta \Phi(X^-) = \pm 0.002$  angenommen werden muß.

0.167 und  $K_c(\text{Br}^-) = 0.044 \text{ mol dm}^{-3}$  (Abb. 5.28).

Im LANGMUIR-Fall ist die während der Adsorption von  $X^-$  freiwerdende Wärmemenge,  $\Delta H_{\text{Ad},X}$ , bei jedem Bedeckungsgrad gleich und wird bei Erreichen von  $\Theta(X^-) = 1$  abrupt null. Demzufolge kann  $\Delta H_{\text{Ad},X}$  mit  $\overline{\Delta H_{\text{Ad},X}}$  in Gl. 5.82 gleichgesetzt werden

$$q'_{\text{Ad},X} = n_{\text{P,PZ}} \overline{N_{\text{bX}}} \Theta(X^-) \Delta H_{\text{Ad},X}. \quad (5.87)$$

$q'_{\text{Ad},X}$  ist die absolute Wärmemenge, die durch Adsorption von Halogenid-Ionen auf  $\text{TiO}_2$ -Partikeln innerhalb des Photolysevolumens abgegeben wird. Die Adsorptionsplätze sind ausschließlich durch Photodissoziation von Partikelaggregaten freigelegt worden<sup>22</sup>. Ihre Belegung erfolgt entsprechend dem bei der Halogenid-Konzentration in der Suspension sich einstellenden Gleichgewichtsbedeckungsgrad. Das Produkt  $n_{\text{P,PZ}} \overline{N_{\text{bX}}}$  beschreibt die Molzahl der im Photolysevolumen freigelegten Adsorptionsplätze. Die analytische Molzahl  $n_{\text{P,PZ}}$  der  $\text{TiO}_2$ -Partikeln kann aus der Beladung ( $1 \text{ g TiO}_2 / \text{dm}^3$  Suspension), dem Photolysevolumen ( $2.83 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3$ ) und der molaren Masse der Partikeln ( $18.4 \text{ kg mol}^{-1}$ ) als Zahlenwert berechnet werden ( $1.54 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$ ).

<sup>22</sup>... und nicht durch Photolyse von  $X^-$ , was ebenfalls die momentane Bedeckung der Partikeln vom Gleichgewichtsbedeckungsgrad abweichen läßt und Adsorptionswärmebeiträge verursacht. Diese wird durch den energetisch gleichgroßen Beitrag der Desorption des Photolyseprodukts kompensiert.

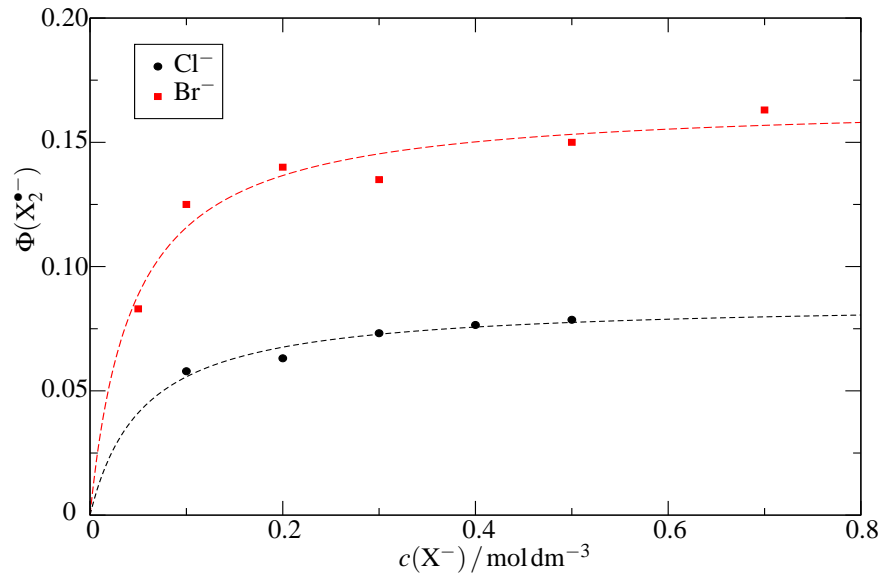


Abbildung 5.28.: Daten aus MOSER und GRÄTZEL [124] zur Quantenausbeute der Dihalogenradikalanion-Bildung bei der Photolyse von Halogeniden in  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen mit angepaßten LANGMUIR-Isothermen.

Den Ausführungen am Anfang dieses Abschnitts zufolge ist  $q'_{\text{Ad},X}$  gemäß Gl. 5.74 für die Konzentrationsabhängigkeit von  $\alpha$  verantwortlich und insbesondere für die Ausbildung eines Maximums für  $c(\text{Cl}^-) \approx 0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  bzw.  $c(\text{Br}^-) \approx 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ . Da  $\Delta H_{\text{Ad},X}$  eine Konstante und  $\Theta(X^-)$  eine monoton steigende Funktion von  $c(X^-)$  ist, läßt sich bereits an dieser Stelle schlußfolgern, daß zur Kompensation  $\overline{N}_{\text{b}X}$  ebenfalls konzentrationsabhängig sein muß. Zur quantitativen Abschätzung setzen wir Gl. 5.87 in Gl. 5.74 ein und stellen nach den unbekanntenen Größen  $\Delta H_{\text{Ad},X}$  und  $\overline{N}_{\text{b}X}$  um.

$$-\frac{n_{\text{P,PZ}}}{n_{\text{abs}}} \overline{N}_{\text{b}X} \Delta H_{\text{Ad},X} = \frac{E_a(\alpha - 1)}{\Theta(X^-)} + \frac{1 - \Theta(X^-)}{\Theta(X^-)} \Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) \Delta H^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})}) + \Phi^\circ(X_2^{\bullet-}) \Delta H^\circ(X_2^{\bullet-}_{(\text{aq})}) \quad (5.88)$$

Tabelle 5.4 gibt die linke Seite dieser Gl. unter Benutzung der LIOAC-Meßwerte für  $\text{Cl}^-$  wieder, Tabelle 5.5 entsprechend für  $\text{Br}^-$ . Zur Erinnerung sei erwähnt, daß unter den experimentellen Bedingungen ein Photon pro Partikel absorbiert wurde. Die Werte in den Tabellen 5.4 und 5.5 für die linke Seite der Gl. 5.88 sind sehr ähnlich, was aufgrund der wenig differierenden Radien dieser einwertig-negativ geladenen Ionen zu erwarten war und durch ähnliche  $K_c(X^-)$  bestätigt wird. Da  $\Delta H_{\text{Ad},X}$  eine Konstante sein muß, zeigen die Tabellen eine deutliche Abhängigkeit von  $\overline{N}_{\text{b}X}$  von der Halogenid-Konzentration an.  $\overline{N}_{\text{b}X}$  wird Gl. 5.83 zufolge direkt durch Aggregatform und -größe beeinflusst, so daß in  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen eine Halogenid-beeinflußte Aggregatbil-

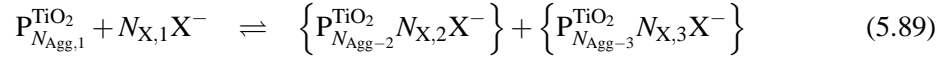
$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	$\alpha$	$\Theta(\text{Cl}^-)$	$\Phi(\text{HO}^\bullet)$	$-\overline{N}_{\text{bCl}^-} \Delta H_{\text{Ad,Cl}^-} / \text{kJ mol}^{-1}$
0.01	1.07	0.155	0.101	357
0.03	1.30	0.355	0.077	363
0.05	1.22	0.478	0.063	209
0.08	1.12	0.595	0.049	111
0.1	1.04	0.674	0.039	57.9

Tabelle 5.4.: Berechnung des linken Terms von Gl. 5.88 mit  $E_a = 337 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) = 0.12$ ,  $\Delta H^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})}) = 281 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Abschn. 2.2.2),  $\Phi^\circ(\text{Cl}_2^{\bullet-}) = 0.086$ ,  $\Delta H^\circ(\text{Cl}_2^{\bullet-}_{(\text{aq})}) = 232 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Abschn. 2.2.2),  $K_c(\text{Cl}^-) = 0.055 \text{ mol dm}^{-3}$  und  $n_{\text{P,PZ}} = n_{\text{abs}}$ . Zusätzlich ist die nach Gl. 5.73 berechnete Quantenausbeute der konkurrierend gebildeten  $\text{HO}^\bullet$  angegeben.

$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	$\alpha$	$\Theta(\text{Br}^-)$	$\Phi(\text{HO}^\bullet)$	$-\overline{N}_{\text{bBr}^-} \Delta H_{\text{Ad,Br}^-} / \text{kJ mol}^{-1}$
0.01	1.12	0.185	0.098	397
0.03	1.14	0.405	0.071	193
0.05	1.20	0.532	0.056	183
0.08	1.11	0.645	0.043	104
0.1	1.03	0.694	0.037	59.7

Tabelle 5.5.: Berechnung des linken Terms von Gl. 5.88 mit  $E_a = 337 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) = 0.12$ ,  $\Delta H^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})}) = 281 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Abschn. 2.2.2),  $\Phi^\circ(\text{Br}_2^{\bullet-}) = 0.167$ ,  $\Delta H^\circ(\text{Br}_2^{\bullet-}_{(\text{aq})}) = 171 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Abschn. 2.2.2),  $K_c(\text{Br}^-) = 0.044 \text{ mol dm}^{-3}$  und  $n_{\text{P,PZ}} = n_{\text{abs}}$ . Zusätzlich ist die nach Gl. 5.73 berechnete Quantenausbeute der konkurrierend gebildeten  $\text{HO}^\bullet$  angegeben.

dung der Art



mit  $N_{\text{Agg},1} > N_{\text{Agg},2} > N_{\text{Agg},3}$ , entsprechend für  $N_{\text{X},i}$ , existieren sollte. Mit zunehmender Halogenid-Konzentration nimmt  $\overline{N_{\text{bX}}}$  ab, d. h. die Aggregate werden kleiner. Halogenid-Ionen stabilisieren demnach Einzelpartikeln gegenüber Aggregaten. Das erscheint plausibel, wenn man annimmt, daß die relativ großen spezifisch adsorbierenden Ionen den Inter-Partikel-Abstand vergrößern und auf diese Weise die Ausbildung von H-Brückenbindungen behindern. Die in Abschn. 5.1.6 gezeigten Kryo-TEM-Aufnahmen repräsentieren nicht notwendig zeitlich stabile Zustände, wie es Gl. 5.89 zunächst suggeriert. Vielmehr ist ein durch Halogenide induzierter *langsamer* Aggregatabbau ebenfalls in der Lage, die Abhängigkeit von  $\overline{N_{\text{bX}}}$  von  $c(\text{X}^-)$  zu erklären. Da die LIOAC-Untersuchungen prinzipiell ca. 15 h nach der Auflösung des  $\text{TiO}_2$ -Pulvers gestartet wurden, sollte auch immer ein ähnlicher Aggregationsanfangszustand erfaßt worden sein, für den die o. a. Daten gelten. Die beobachteten Schwankungsbreiten der Meßwerte können möglicherweise auf zeitlich unterschiedliche Aggregationszustände zurückgeführt werden.

**TEMKIN-Adsorption.** Im allgemeinen beschreiben LANGMUIR-Isothermen die Adsorption von Ionen aufgrund der relativ langreichweitigen elektrostatischen Abstoßung der Ionen untereinander nicht gut [41]. Zusätzlich stellt eine Partikel als reales dreidimensionales Gebilde alle denkbaren Netzebenen des Anataskristalls als Oberfläche der Adsorption zur Verfügung, womit die energetische Gleichwertigkeit der Adsorptionsplätze generell nicht gegeben ist. TEMKIN-Isothermen berücksichtigen derartige Wechselwirkungen über eine lineare Abhängigkeit der molaren Adsorptionswärme  $\Delta H_{\text{Ad},\text{X}}$  vom Bedeckungsgrad [82, 194] via

$$\Delta H_{\text{Ad},\text{X}} = \Delta H_{\text{Ad},\text{X}}^{\circ} (1 - \xi_{\text{X}} \Theta_{\text{X}}^*). \quad (5.90)$$

Darin ist  $0 < \xi_{\text{X}} < 1$  der Wechselwirkungsparameter<sup>23</sup> und  $\Delta H_{\text{Ad},\text{X}}^{\circ}$  die maximale Adsorptionswärme im wechselwirkungsfreien Fall.<sup>24</sup> Ursprünglich bezeichnet  $\Theta_{\text{X}}^*$  in Gl. 5.90 den Gleichgewichtsbedeckungsgrad. Bei der Anwendung auf die Adsorption von  $\text{X}^-$  auf  $\text{TiO}_2$ -Partikeln ist jedoch zu beachten, daß nach der Photodeaggregation kein Gleichgewicht bezüglich der Adsorption existiert. Gl. 5.90 gilt dann zu jedem Zeitpunkt, wenn  $\Theta_{\text{X}}^*$  die momentane Bedeckung ist. Die mittlere molare Adsorptionswärme  $\overline{\Delta H}_{\text{Ad},\text{X}}$  in Gl. 5.82 im Intervall von der Anfangsbedeckung  $\Theta_{\text{a},\text{X}}^* = \overline{N_{\text{Ad},\text{X},0}}/N_{\text{Ad},\text{X},\text{max}}$  bis zum Gleichgewichtsbedeckungsgrad  $\Theta(\text{X}^-)$  bei der entsprechenden Konzentration an  $\text{X}^-$  läßt sich daher als das Integral

$$\overline{\Delta H}_{\text{Ad},\text{X}} = \frac{1}{\Theta(\text{X}^-) - \Theta_{\text{a},\text{X}}^*} \int_{\Theta_{\text{a},\text{X}}^*}^{\Theta(\text{X}^-)} \Delta H_{\text{Ad},\text{X}}(\Theta_{\text{X}}^*) d\Theta_{\text{X}}^* \quad (5.91a)$$

$$= \frac{\Delta H_{\text{Ad},\text{X}}^{\circ}}{\Theta(\text{X}^-) - \Theta_{\text{a},\text{X}}^*} \int_{\Theta_{\text{a},\text{X}}^*}^{\Theta(\text{X}^-)} (1 - \xi_{\text{X}} \Theta_{\text{X}}^*) d\Theta_{\text{X}}^* \quad (5.91b)$$

<sup>23</sup>Für  $\xi_{\text{X}} = 0$  geht die TEMKIN-Isotherme in eine LANGMUIR-Isotherme über.

<sup>24</sup>Bei  $\Theta_{\text{X}}^* = 0$  können die  $\text{X}^-$  auf den energetisch günstigsten Plätzen adsorbieren.

berechnen, welches in

$$\overline{\Delta H}_{\text{Ad},X} = \Delta H_{\text{Ad},X}^{\circ} \left[ 1 - \frac{\xi_X}{2} (\Theta(X^-) + \Theta_{\text{a},X}^*) \right] \quad (5.92)$$

resultiert. Desweiteren haben wir in Gl. 5.78 einen Zusammenhang zwischen  $\Theta(X^-)$  und  $\Theta_{\text{a},X}^*$ , so daß

$$\overline{\Delta H}_{\text{Ad},X} = \Delta H_{\text{Ad},X}^{\circ} \left[ 1 - \xi_X \Theta(X^-) \left( 1 - \frac{\overline{N}_{\text{bX}}}{2N_{\text{Ad},X,\text{max}}} \right) \right] \quad (5.93)$$

gilt. Setzen wir diesen Ausdruck in Gl. 5.82 ein, erhalten wir

$$q'_{\text{Ad},X} = n_{\text{P,PZ}} \Delta H_{\text{Ad},X}^{\circ} \overline{N}_{\text{bX}} \Theta(X^-) \left[ 1 - \xi_X \Theta(X^-) \left( 1 - \frac{\overline{N}_{\text{bX}}}{2N_{\text{Ad},X,\text{max}}} \right) \right]. \quad (5.94)$$

Wiederum stellt  $q'_{\text{Ad},X}$  die absolute Adsorptionswärme an  $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit  $\overline{N}_{\text{bX}}$  blockierten Adsorptionsplätzen dar, die nach Photodissoziation der Aggregate im Photolysevolumen durch die Einstellung des Gleichgewichtsbedeckungsgrades der Halogenid-Ionen abgegeben wird. Sie ist die Größe, die den Verlauf des LIOAC-Meßwertes  $\alpha$  mit  $c(X^-)$  nach Gl. 5.74 erklärt. Wegen der experimentell sichergestellten Relation  $n_{\text{P,PZ}} = n_{\text{abs}}$  ergibt sich aus den Gln. 5.74 und 5.94

$$\begin{aligned} \alpha = & 1 - \Phi^{\circ}(\text{HO}^{\bullet}) [1 - \Theta(X^-)] \frac{\Delta H^{\circ}(\text{HO}^{\bullet}_{(\text{aq})})}{E_a} - \Phi^{\circ}(\text{X}_2^{\bullet-}) \Theta(X^-) \frac{\Delta H^{\circ}(\text{X}_2^{\bullet-}_{(\text{aq})})}{E_a} \\ & - \frac{\Delta H_{\text{Ad},X}^{\circ}}{E_a} \overline{N}_{\text{bX}} \Theta(X^-) \left[ 1 - \xi_X \Theta(X^-) \left( 1 - \frac{\overline{N}_{\text{bX}}}{2N_{\text{Ad},X,\text{max}}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.95)$$

Im Anhang 8.1 wird diese Gl. mit Hilfe des Ansatzes für die TEMKIN-Isotherme

$$\frac{\Theta(X^-)}{1 - \Theta(X^-)} = b_0 \cdot c(X^-) e^{-\frac{\Delta H_{\text{Ad},X}^{\circ}}{RT} [1 - \xi_X \Theta(X^-)]} \quad (5.96)$$

ausgewertet. Die Konstante  $b_0$  enthält das Verhältnis von Adsorptions- und Desorptionskoeffizienten und ist vergleichbar mit dem Inversen von  $K_c$  in Gl. 5.84, aus dem der Exponentialterm, der die Adsorptionsenthalpie enthält, extrahiert wurde. Für Details sei auf die weiterführende Literatur zu Fragen der Adsorption verwiesen [43, 82, 194]. Im speziellen Fall der Adsorption von Halogeniden an positiv geladenen  $\text{TiO}_2$ -Partikeloberflächen enthält  $b_0$  noch den elektrostatischen Anteil der gesamten Adsorptionsenthalpie für den Übergang von  $X^-$  aus der Lösung in die äußere HELMHOLTZ-Schicht.

Gl. 5.96 wurde unter Verwendung der LIOAC-Meßwerte  $\alpha$  vs.  $c(X^-)$  (vgl. Abb. 5.16) ausgewertet. Die Ergebnisse aus der LANGMUIR-Analyse der Daten von MOSER und GRÄTZEL [124],  $\Phi^{\circ}(\text{Br}_2^{\bullet-}) = 0.167$  und  $\Phi^{\circ}(\text{Cl}_2^{\bullet-}) = 0.086$ , fanden als obere Grenzwerte Eingang in die Auswertung, um Parameterwertebereiche einzuengen. Die Auswerteprozedur besteht in einer Umformung des Ansatzes für die TEMKIN-Isotherme durch Einführung reduzierter Variablen mit den Stützkoordinaten ( $c(X^-) = 0$ ,  $\alpha(\text{HO}^{\bullet}) = 0.9$ ) sowie ( $c_{\alpha_{\text{max}}}(X^-)$ ,  $\alpha_{\text{max}}(X^-)$ ). Darin sind  $\alpha_{\text{max}}(X^-)$  die größten gemessenen  $\alpha$ -Werte und  $c_{\alpha_{\text{max}}}(X^-)$  die zugehörigen Konzentrationen. Die entsprechende Bedeckungsgrade sind mit  $\Theta_{\alpha_{\text{max}}}(X^-)$  bezeichnet. Die reduzierten Variablen

basieren auf Meßwerten, so daß aus der TEMKIN-Analyse Parametergrenzen ermittelt werden können. Anhang 8.1 brachte die folgenden Ergebnisse:

$$\begin{aligned}
 -20\text{kJ mol}^{-1} < \Delta H_{\text{Ad},X}^{\circ} < -5\text{kJ mol}^{-1} \\
 2 < \overline{N_{\text{bBr}^{-}}} < 7 \\
 6 < \overline{N_{\text{bCl}^{-}}} < 26 \\
 1\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1} < b_0(X^{-}) < 6\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1} \\
 \xi_X &\approx 1 \\
 \Theta_{\alpha\text{max}}(\text{Br}^{-}) &\approx 0.57 \\
 \Theta_{\alpha\text{max}}(\text{Cl}^{-}) &\approx 0.55
 \end{aligned}$$

Nehmen wir versuchsweise die Mittelwerte der angegebenen Parameter und berechnen den Verlauf von  $\alpha(X^{-})$  vs.  $c(X^{-})$  mit Hilfe der Gln. 5.95 und 5.96 mit zusätzlicher Gewichtung der Meßfehler der  $\alpha(X^{-})$  (Novum im Vergleich zu Anhang 8.1), dann ergibt sich das Bild von Abb. 5.29. Es zeigt sich, daß die Gln. 5.95 und 5.96 den Verlauf der Meßwerte  $\alpha(X^{-})$  vs.  $c(X^{-})$  im Bereich kleiner Konzentrationen akzeptabel beschreiben können. Das gilt jedoch nicht mehr für  $c(X^{-}) > c_{\alpha\text{max}}(X^{-})$ . Die Konzentrationsabhängigkeit der  $\alpha$ -Werte wurde in diesen Analysen lediglich über die Konzentrationsabhängigkeit des Bedeckungsgrades, d. h. einer Adsorptionsisotherme, berücksichtigt. Eine weitere Möglichkeit der Konzentrationsabhängigkeit von  $\alpha$  besteht aber in  $\overline{N_{\text{bX}}}$ . Wenn Halogenid-Ionen die Ausbildung von Wasserstoffbrücken behindern, indem sie z. B. durch Adsorption die Summe der Ladungen auf der Partikeloberfläche verringern und/oder den Inter-Partikel-Abstand vergrößern, so haben sie einen direkten Einfluß auf die Koordinationszahl in den Aggregaten und damit auf  $\overline{N_{\text{bX}}}$ . Kleinere  $c(X^{-})$  würden einen kleineren Einfluß auf die Aggregation ausüben, weshalb mit den bisher vorgestellten Analysen, die die implizierte Voraussetzung  $d\overline{N_{\text{bX}}}/dc(X^{-}) = 0$  beinhalteten, im Vergleich bessere Anpassungen bei kleineren  $c(X^{-})$  zu erzielen waren als bei größeren  $c(X^{-})$ . Wie im Fall der LANGMUIR-Analyse ist auch im Fall der TEMKIN-Analyse die Voraussetzung  $d\overline{N_{\text{bX}}}/dc(X^{-}) = 0$  unhaltbar. Mit anderen Worten: *Halogenid-Ionen beeinflussen das Aggregationsverhalten der  $\text{TiO}_2$ -Partikeln.* Im Gegensatz zur LANGMUIR-Analyse können nun aber Aussagen über Adsorptionsparameter getroffen werden. Der Wert für die Adsorptionenthalpie der Halogenide erscheint mit  $-20\text{kJ mol}^{-1} < \Delta H_{\text{Ad},X}^{\circ} < -5\text{kJ mol}^{-1}$  relativ klein, enthält jedoch noch die Desorptionenthalpie der Wassermoleküle, die während der Adsorption von Halogenid-Ionen von der Partikeloberfläche verdrängt werden. Quantenmechanischen Berechnungen zufolge liegt dieser Wert bei  $63\text{kJ mol}^{-1} \dots 68\text{kJ mol}^{-1}$  [175]. Die wahre Adsorptionenthalpie von  $\text{Br}^{-}$  und  $\text{Cl}^{-}$  sollte daher zwischen  $-70\text{kJ mol}^{-1}$  und  $-90\text{kJ mol}^{-1}$  liegen. Dieser Wertebereich war für chemische Adsorptionsenergien zu erwarten. Aufgrund der Verdrängung von Wassermolekülen ist effektiv lediglich die Energiemenge  $-20\text{kJ mol}^{-1} \dots -5\text{kJ mol}^{-1}$  wirksam, was die von YANG experimentell ermittelte Desorptionszeit von  $\tau_{\text{Des}} \approx 230\text{ps}$  für Pseudohalogenradikalanionen bestätigt [201]. Das folgt aus der Beziehung

$$\tau_{\text{Des},X} = k_{0,\text{Des},X}^{-1} e^{-\frac{\Delta H_{\text{Ad},X}^{\circ}}{RT}}, \quad (5.97)$$

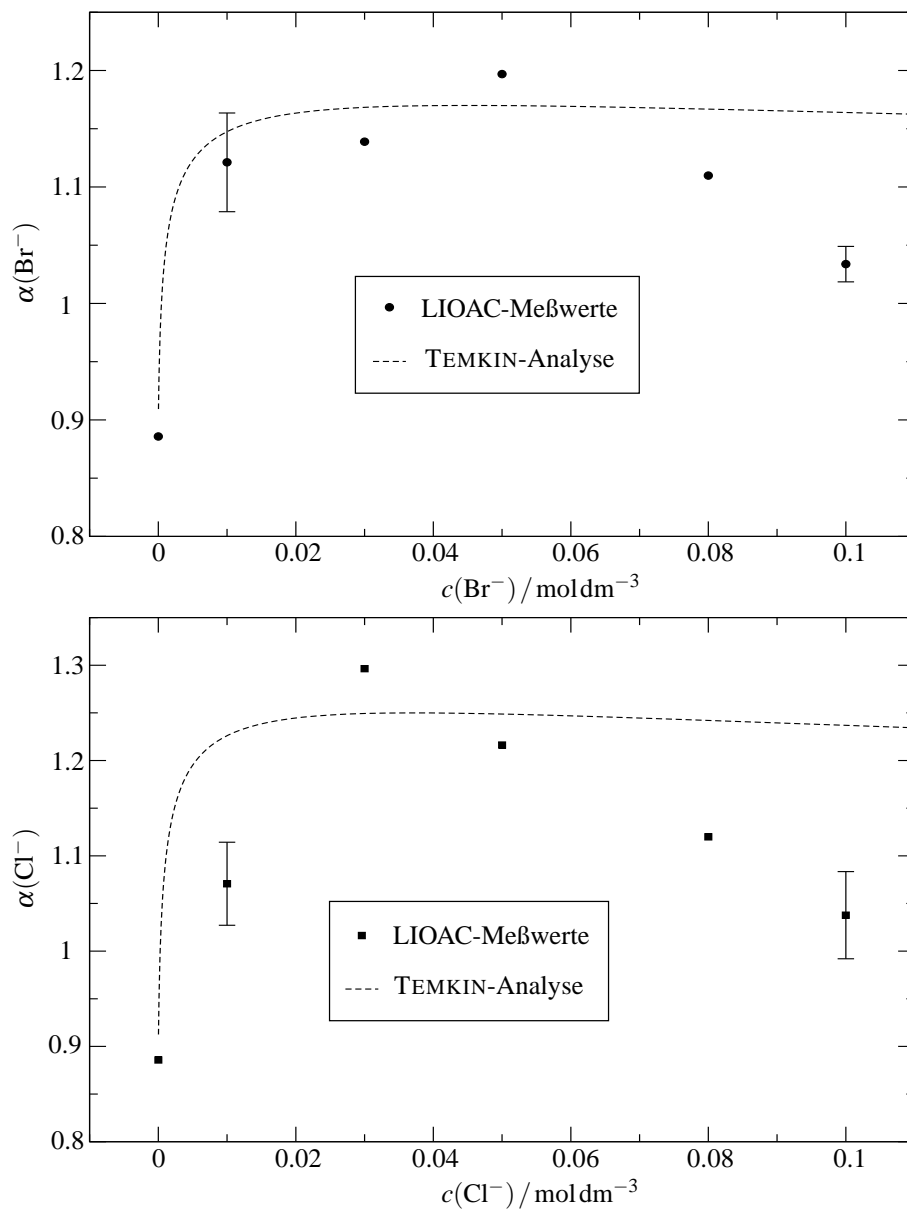


Abbildung 5.29.: Die dargestellten Kurvenverläufe resultieren aus der Berechnung von  $\Theta_X$  nach Gl. 5.96 mit den Mittelwerten  $\Delta H_{\text{Ad},X}^\circ = -12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $b_0(X^-) = 3.5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Die zugehörigen  $\alpha$  wurden mit Gl. 5.95 berechnet. Details sind in Anhang 8.1 zu finden. In den hier gezeigten Graphen wurden zusätzlich die gewichteten Meßfehler der  $\alpha(X^-)$  bei der Analyse berücksichtigt.



worin  $k_{0,\text{Des},X}$  als die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall des aktivierten Komplexes bei der Aktivierungsenergie null bzw.  $k_{0,\text{Des},X}^{-1} = h/(k_B T) \approx 10^{-13}$  s als die zugehörige Haftzeit interpretiert werden können. Es errechnet sich  $\tau_{\text{Des}} = 10^{-12} \text{ s} \dots 10^{-9} \text{ s}$  für den ermittelten  $\Delta H_{\text{Ad},X}^\circ$ -Bereich. In älterer Literatur wurde als untere Grenze  $\tau_{\text{Des},X} < 10 \text{ ns}$  [149] angegeben. LIOAC bestätigt noch  $\tau_{\text{Des}}(\text{Br}^-, \text{Cl}^-) < 200 \text{ ns}$ , da lediglich *einkomponentige* Wärmeprozesse gefunden werden konnten. Letzter Befund wäre nach Gl. 5.97 nicht mehr für Adsorptionseenthalpien  $< -50 \text{ kJ mol}^{-1}$  erklärbar. Die zitierte Literatur deutet auf noch kleinere Beträge für die Adsorptionseenthalpien hin, wie sie durch die TEMKIN-Analyse bestätigt werden. Die Konsequenz sind generell kleine Abbauraten der  $\text{TiO}_2$ -Partikeln durch Halogenid-Ionen, die mit steigender Halogenid-Konzentration zunehmen. Bei größeren Halogenid-Konzentrationen ist daher  $\overline{N}_{\text{bX}}$  kleiner und die freiwerdende Adsorptionswärme nach Aggregatphotodissoziation geringer.  $\overline{N}_{\text{bBr}^-}$  ist etwas kleiner als  $\overline{N}_{\text{bCl}^-}$ , was aufgrund der etwas größeren  $\text{Br}^-$  zu erwarten war. Unter Beachtung von Gl. 5.83 und  $N_{\text{bX}} \approx 7$  gemäß den Überlegungen in Abb. 5.27 folgen Koordinationszahlen der Partikeln in den Aggregaten von ca. 0.3...4. Letzter Wert erscheint bei Betrachtung der Kryo-TEM-Aufnahmen Abb. ?? und 5.10 sowie der Strukturüberlegungen in Tab. 5.2 plausibel. Der vergleichsweise kleine Wert von 0.3 ließe auf einen hohen Anteil Einzelpartikeln in  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen schließen und würde deshalb erklären, weshalb Aggregatdissoziation bisher unbeachtet blieb. Bedingt durch Probenpräparation und manuell-visuellem Auswahlverfahren repräsentieren Kryo-TEM-Aufnahmen immer nur einen kleinen Teil der wahren Aggregationsverhältnisse.

**Vergleich der Ergebnisse der Analysen nach LANGMUIR und TEMKIN.** Die Auswertungen nach beiden Adsorptionisothermen resultieren in der Schlußfolgerung, daß ein Aggregationsgleichgewicht zwischen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln durch spezifisch adsorbierende Halogenid-Ionen gestört wird. Während ein LANGMUIR-Adsorptionsverhalten die von MOSER und GRÄTZEL [124] publizierten Meßwerte erklärt, ist die Annahme eines TEMKIN-Adsorptionsverhaltens aufgrund der Berücksichtigung von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen und Wechselwirkungsenergien plausibler. Nur die Analyse nach TEMKIN erlaubt die Eingrenzung der Wertebereiche einzelner Parameter, jedoch liegen diese für beide Analyseverfahren in vergleichbaren Bereichen. So ist der LANGMUIR-Analyse zufolge  $-\overline{N}_{\text{bX}}\Delta H_{\text{Ad},X} \approx 60 \text{ kJ mol}^{-1} \dots 400 \text{ kJ mol}^{-1}$  und nach TEMKIN-Analyse  $-\overline{N}_{\text{bX}}\Delta H_{\text{Ad},X}^\circ \approx 10 \text{ kJ mol}^{-1} \dots 500 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Bei kleinen  $\Delta H_{\text{Ad},X}^\circ$  unterscheiden sich die Verläufe der TEMKIN- und LANGMUIR-Isothermen nur unwesentlich. So wird die kaum aktivierte Adsorption diffusionskontrolliert sein  $k_{\text{Ad},X} = k_{\text{Diff}} \approx 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (in wäßrigen Medien [195], vgl. auch Abschn. 8.2.4). Die Geschwindigkeitskonstante der Desorption enthält dagegen als Aktivierungsbarriere sowohl die Adsorptionseenthalpie für den Übergang von der inneren in die äußere HELMHOLTZ-Schicht als auch die elektrostatische Arbeit für den Übergang von der äußeren HELMHOLTZ-Schicht in die Lösung.

$$k_{\text{Des},X} = k_{0,\text{Des},X} e^{\frac{\Delta H_{\text{Ad},X}^\circ + W_{\text{DS},m}}{RT}} \quad (5.98)$$

Mit  $W_{\text{DS},m} = -11.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Abschn. 5.3.2.1) ist  $k_{\text{Des},X} \approx 6.5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ , woraus nach Gl. 5.85  $K_c(\text{X}^-) \approx 0.065 \text{ mol dm}^{-3}$  abgeschätzt wird. Aus den von MOSER und GRÄTZEL gemessenen Daten wurden in sehr guter Übereinstimmung  $K_c(\text{Cl}^-) = 0.055 \text{ mol dm}^{-3}$  und  $K_c(\text{Br}^-) = 0.044 \text{ mol dm}^{-3}$  ermittelt. Mit diesen Werten kann das Produkt  $\{b_0 \exp[-\Delta H_{\text{Ad},X}^\circ/(RT)]\}^{-1} \approx$

$0.002 \text{ mol dm}^{-3}$  aus der Analyse nach TEMKIN verglichen werden. Die aus den Mittelwerten berechneten Größen liegen um nur eine Größenordnung auseinander und zeigen damit die unter praktischen Aspekten zu sehende Äquivalenz beider Isothermen für die Beschreibung der Halogenid-haltigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen.

### 5.3.3.3. Anwendung der erweiterten LIOAC-Grundgleichungen auf Halogenid-haltige Suspensionen

Die im Abschn. 5.3.2.2 hergeleiteten erweiterten Grundgleichungen der LIOAC lassen für Systeme, in denen fluenzabhängige und fluenzunabhängige Beiträge zur Wärmebilanz photoinduzierter Reaktionen existieren, die getrennte Ermittlung dieser Beiträge aus Meßdaten zu. Sie sind demnach auch auf Halogenid-haltige  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen anwendbar, wenn das Photodeaggregationsmodell zutrifft und die Quantenausbeute der Photodeaggregation der  $\text{TiO}_2$ -Partikeln  $\Phi_{\text{PDM}} = 1$  beträgt. Die Ermittlung von  $\alpha > 1$  nach der konventionellen Auswertung (Kap. 3) in diesen Suspensionen führte aber erst zur Aufstellung des Photodeaggregationsmodells, für welches wir ebenfalls in Abschn. 5.3.2.2 Widerspruchsfreiheit mit den Meßergebnissen in Halogenid-freien Suspensionen nachweisen konnten. Dort wurden außerdem Gründe für  $\Phi_{\text{PDM}} = 1$  angeführt. Im folgenden wollen wir die Ergebnisse aus der Anwendung der erweiterten Grundgleichungen

$$\frac{d[n_{\text{abs,S}}E_a \cdot \Gamma]}{d[n_{\text{abs,S}}E_a]} = \alpha' + \frac{\Phi_c \Delta V_c}{E_a} \cdot \frac{C_p \rho}{\beta} \quad (5.51)$$

sowie

$$[n_{\text{abs,S}}E_a \cdot \Gamma]_0 = -q'_{\text{PDM,max}} + \Delta V'_{\text{PDM,max}} \cdot \frac{C_p \rho}{\beta} \quad (5.52)$$

auf das System  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, 0.03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ ,  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) als Fallbeispiel diskutieren. Es stellte sich heraus, daß dieses System mit dem größten konventionell ermittelten  $\alpha = 1.29$  das einzige war, welches interpretierbare Resultate mit der erweiterten Analyse erzielen ließ. Für alle anderen untersuchten Systeme war  $\alpha \leq 1.19$ , womit sie offensichtlich die Leistungsfähigkeit der verwendeten Technik in bezug auf die Meßgenauigkeit überstrapazierten. Die in Kap. 4 erläuterten meßtechnischen Verbesserungen im Vergleich zu [168] (u. a. Einführung redundanter Meßtechnik für die genauere Messung der absorbierten Laserenergie, Beschränkung auf die reine Wellenlänge  $\lambda_{\text{ph}} = 355 \text{ nm}$ , Feldeffekt-Transistor-basierende Impedanzwandler- und Verstärkertechnik zur Aufnahme der akustischen Signale) ermöglichten zwar die Aufnahme von Einzelpulsen, verfehlten aber leider eine ausreichende Steigerung der Meßgenauigkeit zur Bestimmung von Adsorptionswärmen bei unterschiedlichen Halogenid-Konzentrationen.

Das experimentelle Vorgehen ist in Kap. 4 beschrieben und das Analyseverfahren in Abschn. 5.3.2.2. Zur Erinnerung zusammengefaßt: Die nach Gl. 3.25 berechneten  $\Gamma$ , die für verschiedene Temperaturen und damit bei variierten  $C_p \rho / \beta$  ermittelt wurden, ergaben bei der graphischen Darstellung über der zugehörigen absorbierten Energie  $n_{\text{abs,S}}E_a$  Geraden, deren Anstieg nach Gl. 5.3.2.2 mit dem  $\alpha'$  und  $\Delta V_c$  der Photoreaktion



zusammenhängt und deren Ordinatenabschnitt nach Gl. 5.52 die Berechnung der Photodissoziationswärme  $-q'_{\text{PDM,max}}$  zuläßt. Die entsprechenden graphischen Darstellungen von Anstieg und Ordinatenabschnitt über den thermoelastischen Koeffizienten der Suspensionen zeigt Abb. 5.30.

Es ergab sich der Wert  $\alpha' = 0.9$ . Er ist der Anteil der durch photoinduzierte simultane Bildung von Dichlorradikalanionen und Hydroxylradikalen in Wärme umgewandelten absorbierten Photonenenergie. Es gilt die im Fall 2 auf S. 40 aus dem Energieerhaltungssatz abgeleitete Gl. 3.27 in der Form

$$\Phi_{\text{Cl}_2^{\bullet-}} = \left( 1 - \alpha' - \Phi(\text{HO}^\bullet) \frac{\Delta H^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})})}{E_a} \right) \frac{E_a}{\Delta H^\circ(\text{Cl}_2^{\bullet-}_{(\text{aq})})}. \quad (5.99)$$

Verwenden wir an dieser Stelle wieder den auf S. 104 diskutierten Ansatz

$$\Phi(\text{HO}^\bullet) = \Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) [1 - \Theta(\text{X}^-)], \quad (5.73)$$

dann folgt mit den Werten  $\Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) = 0.12$ ,  $\Theta(0.03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-) = \Theta_{\alpha,\text{max}}(\text{Cl}^-) \approx 0.55$ ,  $E_a = 337 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta H^\circ(\text{Cl}_2^{\bullet-}_{(\text{aq})}) = 232 \text{ kJ mol}^{-1}$  ein  $\Phi_{\text{Cl}_2^{\bullet-}} \approx 0.08$ . Dieser Wert ist vergleichbar dem Sättigungswert aus der LANGMUIR-Analyse der Daten von MOSER und GRÄTZEL ( $\Phi^\circ(\text{Cl}_2^{\bullet-}) = 0.084$ , s. Abb. 5.28 und Tab. 5.4). Im Rahmen der erzielbaren Genauigkeit ist diese Verträglichkeit aber mit Vorsicht zu betrachten.  $-q'_{\text{PDM,max}}$  bezeichnet die maximale (absolute) Wärmemenge, die durch vollständige Aggregatdissoziation, Protonierung, Doppelschichtaufbau und Adsorption der Chlorid-Ionen freigesetzt werden kann. Für die Summe der Enthalpien von Aggregatdissoziation, Protonierung und Doppelschichtaufbau haben wir im Abschn. 5.3.2.1 theoretisch und im Abschn. 5.3.2.2 experimentell nachgewiesen, daß sie null sein muß. Damit ist  $-q'_{\text{PDM,max}}$  gleich der Adsorptionswärme der Chlorid-Ionen und gemäß Gl. 5.94 gilt

$$q'_{\text{Ad,Cl}^-} = n_{\text{P,PZ}} \Delta H^\circ_{\text{Ad,Cl}^-} \overline{N_{\text{bCl}^-}} \Theta(\text{Cl}^-) \left[ 1 - \xi_{\text{Cl}^-} \Theta(\text{Cl}^-) \left( 1 - \frac{\overline{N_{\text{bCl}^-}}}{2N_{\text{Ad,Cl}^-,\text{max}}} \right) \right]. \quad (5.100)$$

Umstellen nach  $\Delta H^\circ_{\text{Ad,Cl}^-}$  und einsetzen der in Abschn. 5.3.3.2 ermittelten Größen  $\overline{N_{\text{bCl}^-}} \approx 16$ ,  $\Theta_{\alpha,\text{max}}(\text{Cl}^-) \approx 0.55$ ,  $\xi_{\text{Cl}^-} \approx 1$  sowie  $q'_{\text{Ad,Cl}^-} = -q'_{\text{PDM,max}} = -10 \mu\text{J}$ ,  $N_{\text{Ad,Cl}^-,\text{max}} \approx 100$  und  $n_{\text{P,PZ}} = 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$  ergibt  $\Delta H^\circ_{\text{Ad,Cl}^-} \approx -15 \text{ kJ mol}^{-1}$  und verifiziert auf diesem Weg noch einmal die im vorangegangenen Abschnitt ermittelte Größenordnung der Adsorptionswärme.

Die erweiterte Auswertung erweist sich auf der Basis dieser Zahlen als leistungsfähig und demonstriert die Konsistenz des Photodeaggregationsmodells sowie dessen Übereinstimmung mit den experimentellen LIOAC-Daten. Eine Erweiterung der meßtechnischen Genauigkeit der LIOAC erscheint jedoch geboten.

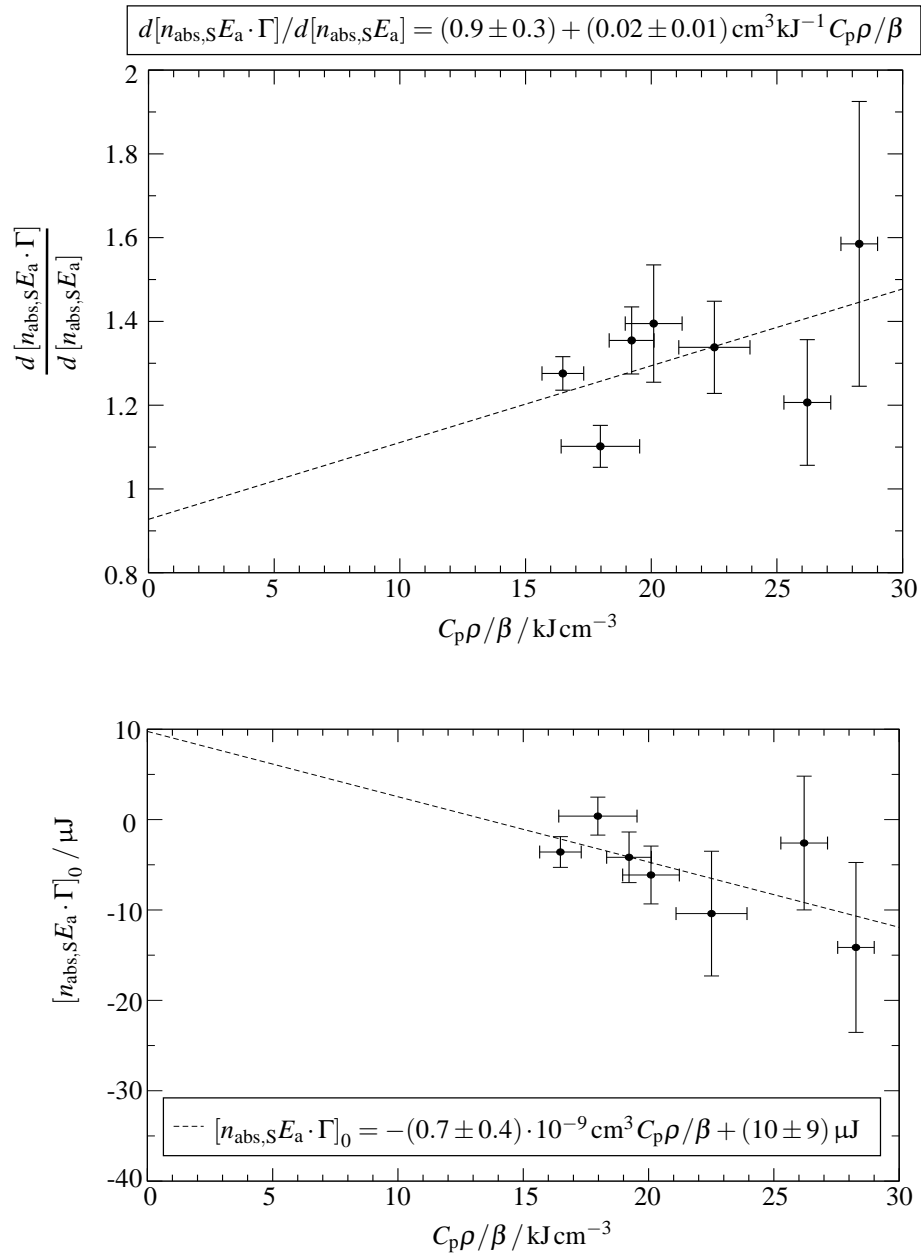


Abbildung 5.30.: Ergebnisse der in Abschn. 5.3.2.2 hergeleiteten erweiterten Grundgleichungen 5.51 und 5.52 der LIOAC bei Anwendung auf Suspensionen  $1 \text{gdm}^{-3} \text{TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, 0.03 \text{mol dm}^{-3} \text{Cl}^-$ ,  $\text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ). Die interpretierbaren Resultate lauten:  $\alpha' = (0.9 \pm 0.3)$  und  $-q'_{\text{PDM,max}} = 10 \pm 9 \mu\text{J}$ .

### 5.3.4. Kinetik der Deaggregation/Adsorption

Die Beiträge zur Wärmebilanz (Reaktionsenthalpien und Adsorptionswärmen) werden durch die LIOAC nur dann vollständig erfaßt, wenn die Einstellzeiten für alle photoinduzierten Prozesse innerhalb der akustischen Transitzeit  $\tau_{ak} \approx 200\text{ ns}$  liegen (Kap. 3). Die experimentellen Befunde bestätigen, daß tatsächlich alle Reaktionen innerhalb von  $\tau_{ak}$  abgeschlossen sind, denn es wurde im Zeitbereich bis  $12\ \mu\text{s}$  nach Laserpulsanregung jeweils nur *eine* Wärmekomponente gefunden (Abschn. 5.2.2). Photoinduzierte Prozesse mit Wärmeumsatz, die nach diesem Zeitraum noch nicht ins Gleichgewicht gesetzt wären, hätten bei der Simulationsanalyse mit SOUNDANALYSIS in mindestens einer zweiten Komponente resultiert. Das war jedoch selbst dann nicht der Fall, nachdem  $\tau_{ak}$  in den Experimenten über den Laserstrahldurchmesser variiert wurde. Es ergab sich keine Veränderung der Befunde (Abb. 5.18), wie es bei eventuell nicht erfaßten Wärmekomponenten der Fall gewesen wäre. Es gibt keine Prozesse, die noch nach  $12\ \mu\text{s}$  infolge Laserpulsanregung starten. Zur Stützung dieser Aussage soll im folgenden die Einstellzeit des Adsorptionsgleichgewichts an den durch Photodissoziation eines  $\text{TiO}_2$ -Aggregates entstandenen Einzelpartikeln unter verschiedenen Gesichtspunkten abgeschätzt werden.

Bereits in Abschn. 5.3.3.2 haben wir demonstriert, daß eine Desorptionszeit von  $\tau_{Des,X} < 10^{-9}\text{ s}$  ( $\ll \tau_{ak}$ ) (Gl. 5.97) unter Annahme einer diffusionskontrollierten Adsorption von Halogeniden,  $k_{Ad,X} = k_{diff} \approx 10^{10}\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ , die LIOAC-Meßergebnisse sowohl unter Ansatz einer LANGMUIR- als auch einer TEMKIN-Isotherme sehr gut erklären kann (vgl. S. 117). Der Wert der Adsorptionszeit

$$\tau_{Ad,X} = \frac{1}{k_{Ad,X}c(X^-)} \quad (5.101)$$

liegt selbst für die kleinste untersuchte Halogenid-Konzentration  $0.01\text{ mol dm}^{-3}$  mit  $\approx 10\text{ ns}$  im Bereich der Laserpulsdauer und ist im Einklang mit der Voraussetzung wesentlich kleiner als  $\tau_{ak}$ . Weitergehende Überlegungen müssen berücksichtigen, daß Adsorption und Desorption gleichzeitig ablaufen und von der Zahl der freien Oberflächenplätze, d. h.  $\Theta^*$ , abhängen. Die Nettoeinstellzeit  $t_{Ad,X}$  von der Anfangsbedeckung  $\Theta_a^*(X^-)$  bis zum Gleichgewichtsbedeckungsgrad  $\Theta(X^-)$  kann daher von  $\tau_{Ad,X}$  abweichen. Derartige Berechnungen sind in Anhang 8.2 unter Berücksichtigung von LANGMUIR- und TEMKIN-Adsorption angeführt. Die Schlußfolgerung bleibt unverändert  $t_{Ad,X} < \tau_{ak}$ , obwohl die Berechnungen auf  $k_{Ad,X} \approx 10^{10}\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$  beruhen, worin die elektrostatische Anziehung zwischen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln und Halogenid-Ionen noch nicht berücksichtigt ist. Anhang 8.2.4 beachtet zusätzlich diesen Korrekturterm und findet die Forderung  $t_{Ad,X} < \tau_{ak}$  in jedem Fall erfüllt. Experimentelle Studien anderer Autoren erhärten diese Aussage [124, 149, 201].

Die bisherigen Ausführungen setzten voraus, daß sich die Partikeln in einer Umgebung mit  $c(X^-)$  befinden. Unmittelbar nach der Photodeaggregation ist das jedoch nicht der Fall. So werden z. B. die Adsorptionsplätze auf Partikeln, die sich an der Peripherie des Aggregates befanden, zunächst in Richtung der anderen Partikeln orientiert sein. Die Partikeln drehen jedoch durch Taumelbewegungen alle Oberflächenplätze in beliebige Richtungen. Die Zeit  $t_{tD}$  für eine solche taumelnde Drehbewegung um den mittleren quadratischen Drehwinkel  $\overline{\vartheta^2}$  läßt sich mit der "random walk"-Theorie beschreiben [40]

$$\overline{\vartheta^2} = 4D_{sph}t_{tD}. \quad (5.102)$$

Darin ist  $D_{\text{sph}}$  der sphärische Diffusionskoeffizient, der über die EINSTEIN-Relation

$$D_{\text{sph}} = \frac{k_{\text{B}}T}{8\pi\eta r^3} \quad (5.103)$$

berechnet werden kann. Die Viskosität von Wasser beträgt unter Standarddruck  $\eta(20^\circ\text{C}) = 1002 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$  bzw.  $\eta(30^\circ\text{C}) = 797.7 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$  [107]. Nehmen wir den Mittelwert  $\eta \approx 900 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$  für  $25^\circ\text{C}$  an und setzen den Partikelradius  $r_{\text{p}} = 1.2 \text{ nm}$  ein, dann folgt für die  $\text{TiO}_2$ -Partikeln  $D_{\text{sph}} \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$  und damit für einen mittleren quadratischen Drehwinkel von  $\overline{\vartheta^2} = \pi^2$  (entsprechend einer  $180^\circ$ -Drehung) die Drehzeit  $t_{\text{D}} \approx 25 \text{ ns}$ . Selbst die Summe  $t_{\text{D}} + t_{\text{Ad,X}}$  liegt innerhalb von  $\tau_{\text{ak}}$ .

Andererseits folgt aus der “random walk”-Theorie ebenfalls das mittlere Verschiebungsquadrat

$$\overline{x^2}_i = 2D_i t_{\text{diff}} \quad (5.104)$$

für die Strecke, die ein Teilchen  $i$  in der Zeit  $t_{\text{diff}}$  von seinem Ausgangspunkt diffundiert [4]. Darin ist  $D$  der Diffusionskoeffizient, der nach der STOKES-EINSTEIN-Beziehung berechnet werden kann. Für Partikeln in wäßriger Suspension ist  $D_{\text{p}} \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Anhang 8.2.4). Gl. 5.104 zufolge beträgt die Zeit, die eine Partikel benötigt, um eine Strecke von ihrem eigenen Durchmesser ( $d_{\text{p}} = 2.4 \text{ nm}$ ) zu diffundieren,  $t_{\text{diff}} \approx 14 \text{ ns}$ . Diese Zeit sollte genügen, um selbst eine Partikel aus dem Aggregatinneren in eine Umgebung mit  $c(\text{X}^-)$  diffundieren zu lassen, zumal die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante einer solchen Partikel aufgrund der höheren Ladung gemäß Abschn. 8.2.4 größer wäre. Aber selbst wenn eine Diffusion über eine Strecke des dreifachen Partikeldurchmessers notwendig wäre, weil eine Partikel im Aggregat über drei Partikellagen von der Halogenid-Lösung abgeschirmt wäre, würde die Diffusionszeit inklusive aller diskutierten Adsorptionszeiten weit innerhalb der akustischen Transitzeit liegen. Den Ausführungen in Tab. 5.2 zufolge entspräche eine solche Abschirmung bereits einem unwahrscheinlich hohen Aggregationsgrad.

Alle im Photodeaggregationsmodell berücksichtigten Prozesse sind schnell genug, um mit LIOAC vollständig erfaßt werden zu können. Die kinetischen Bedingungen dafür sind erfüllt.

**Fazit.** Das Photodeaggregationsmodell liefert eine Erklärung für die photoinduzierten exothermen Wärmebeiträge in Halogenid-haltigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen. Das qualitative Bild von der Photodeaggregation, worin eine exotherme Wärmebilanz durch Adsorption an zusätzlich entstandenen Partikeloberflächenplätzen plausibel erscheint, hält auch einer quantitativen Überprüfung stand. Dabei ermöglicht das Modell die Interpretation von fluenzabhängigen Wärmebeiträgen als Adsorptionswärmen, die erstmals durch Einzelpuls-Analyse gemessen werden konnten. Zusammen mit plausiblen Annahmen über Energetik und Kinetik von Photodeaggregation, Protonierung, Adsorption, Doppelschichtaufbau und Oxidation sowie Reduktion, liefert das Photodeaggregationsmodell ein konsistentes Bild von den photoinduzierten Prozessen in Halogenid-freien und Halogenid-haltigen wäßrigen Suspensionen von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln. Auf dieser Grundlage war es mit Hilfe der LIOAC nicht nur möglich, die These von der Bildung von *freien* Hydroxylradikalen zu untermauern und dafür eine Quantenausbeute von 12% anzugeben, sondern außerdem durch Übertragung der Analyseverfahren und -ergebnisse auf Chlorid-Ionenhaltige Suspensionen eine  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ -Sättigungsquantenausbeute von 8% zu ermitteln. Darüber hin-

aus konnte eine Sättigungsquantenausbeute für die  $\text{Br}_2^{\bullet-}$ -Bildung von 16% nach [124] bestätigt werden.

Die Aufstellung des Photodeaggregationsmodells war erst möglich, nachdem die LIOAC als Methode zur Ermittlung von Wärmebilanzen einen bisher ungenutzten Blickwinkel auf photoinduzierte Reaktionen in  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen eröffnete. Ein wichtiger Schritt zur detaillierten mikrokolorimetrischen Bestätigung des Modells war dabei die technische Fortentwicklung bis hin zur Analyse von Einzelpuls-Signalen.

### 5.3.5. Weitere Bestätigungen des Photodeaggregationsmodells

Im Abschn. 5.3 haben wir ausführlich die Implikationen und Schlußfolgerungen aus den Meßwerten der LIOAC diskutiert. Es ergab sich ein konsistentes und geschlossenes Bild der photoinduzierten Prozesse in substratfreien<sup>25</sup> und Halogenid-haltigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen. Grundlage waren Meßwerte aus der Anwendung verschiedener Varianten der LIOAC: herkömmliche, in der Literatur beschriebene Variante (Kap. 3.2); mit Einzelpuls-Analyse und Betrachtung fluenzabhängiger Wärmebeiträge (Abschn. 5.3.2.2); sowie mit verändertem Durchmesser des anregenden Laserstrahls (Abb. 5.18). Eine weitere Variante, die Analyse von LIOAC-Daten nach Vorphotolyse der  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen, sei in diesem Abschnitt betrachtet. Die Diskussion eines Modells wie das der Photodeaggregation wäre jedoch unvollständig, wenn bestätigende Fakten mit lediglich einer einzigen Methode gesammelt würden, wenn auch verschiedene Varianten dieser Methode zur Anwendung kämen. Konsequenterweise werden daher in diesem Abschnitt außerdem Ergebnisse von Laserpulsphotolyse-Studien in Kombination mit anderen Detektionsmethoden diskutiert. Die entsprechenden Ergebnisse konnten erst auf der Basis des in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Photodeaggregationsmodells gedeutet werden, das seinen Ursprung in der Wärmebilanzierung der LIOAC-Daten hat.

**Vorphotolyse und LIOAC-Messung.** Das primäre Ergebnis der LIOAC-Untersuchungen des Systems  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 (2.4 \text{ nm}) | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Br}^-, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ) war  $\alpha = 1.20 \pm 0.03$  (Abschn. 5.2.2 und Abb. 5.16, S. 77). Das Photodeaggregationsmodell sagt im Vergleich dazu ein kleineres  $\alpha$  voraus, wenn zu Beginn der Messungen keine oder zumindest weniger Aggregate vorliegen. Das Fehlen von Aggregaten würde das Fehlen von blockierten Adsorptionsplätzen bedeuten und den exothermen Wärmebeitrag der Bromid-Adsorption vermindern. Ein Anfangszustand mit wenigen Aggregaten muß erzwingen werden, da die einfache Auflösung des Kolloidpulvers offenbar in ein Aggregationsgleichgewicht oder Langzeitstabiles Pseudogleichgewicht mündet (Abschn. 5.1.5). Ultraschallbehandlung der Suspensionen hat sich als unbrauchbar erwiesen, da die damit verbundene Erwärmung der Suspension in Kombination mit erhöhter Stoßhäufigkeit der Partikeln untereinander zu einer Ausfällung von  $\text{TiO}_2$  führte. Dagegen erfolgt mit jedem Laserpuls genügender Anregungsenergie ein Abbau von Partikelaggregaten. Aus diesem Grund wurden 3 ml einer  $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 (2.4 \text{ nm}) | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Br}^-, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ )-Suspension in einer 10 mm-Standard-Quarzküvette für 40 s mit einem 7 mm breiten Laserstrahl (355 nm) vorphotolysiert. Bei einer Repetitionsrate von  $10 \text{ s}^{-1}$ , einer Leistungsdichte von  $5.8 \text{ MW cm}^{-2}$ , einer Photonenenergie von

<sup>25</sup>Mit Ausnahme von Wasser, das man für die geplanten Anwendungen in der Praxis (s. Kap. 1.1) als ubiquitär ansehen muß und letztlich als Katalysator fungiert. Der Bildung von  $\text{HO}^{\bullet}$  folgt die H-Abstraktion von den abzubauenen organischen Stoffen unter Rückbildung von Wasser.

$337\text{kJ mol}^{-1}$  und einer Extinktion der Suspensionen von  $E_{355}^{\lambda} \approx 0.28$  entspricht das einer Menge von  $\approx 1.6 \cdot 10^{16}$  absorbierten Photonen. Im Durchschnitt hatte damit ca. jede zehnte Partikel in der Suspension ein Photon absorbiert, und die Zahl der Aggregate sollte für die unmittelbar nachfolgende LIOAC-Untersuchung drastisch reduziert worden sein. Tatsächlich wurde in Übereinstimmung mit den Vorhersagen des Photodeaggregationsmodells ein wesentlich kleineres  $\alpha_{\text{vorphotolysiert}} = 1.03 \pm 0.02$  im Vergleich zu  $\alpha = 1.20 \pm 0.03$  der nicht vorphotolysierten Suspension ermittelt (Abb. 5.31). Dieses  $\alpha_{\text{vorphotolysiert}}$  kann nicht mehr in bezug auf die Quan-

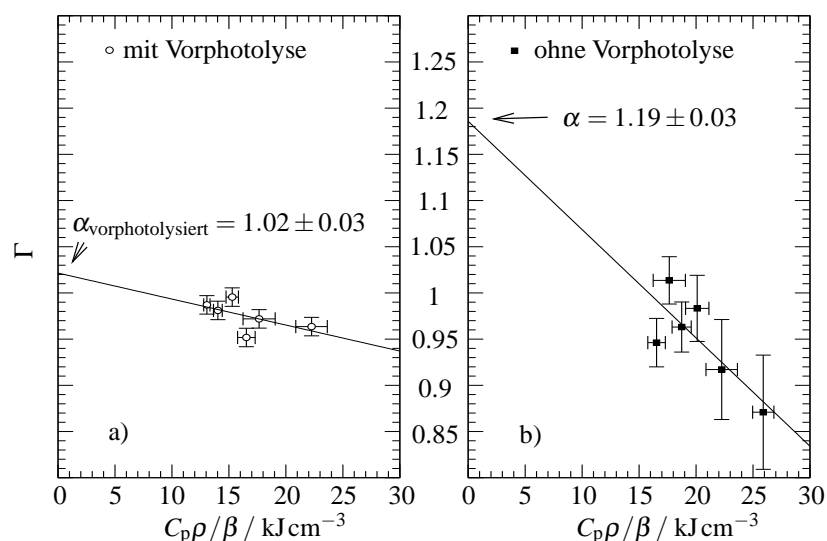


Abbildung 5.31.: Vergleich der aus LIOAC-Daten berechneten  $\alpha$ -Werte nach Gl. 3.26 für  
 a) eine vorphotolysierte (Absorption von ca.  $10^{16}$  Photonen vor Beginn der Messung) und  
 b) eine direkt untersuchte Suspension  $1\text{ g dm}^{-3}\text{ TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, 0.05\text{ mol dm}^{-3}\text{ Br}^-, \text{pH} = 1$  (angepaßt mit  $\text{HClO}_4$ ).  
 Das kleinere  $\alpha_{\text{vorphotolysiert}}$  ist gleichbedeutend mit einer Verringerung exothermer Wärmebeiträge und damit ein Hinweis auf Aggregatabbau durch Photonenabsorption.

tenausbeute von  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  ausgewertet werden, weil in der Vorphotolyse  $\text{Br}_2^{\bullet-}$  bereits in größeren Mengen gebildet wurde. Unter diesen Bedingungen machen sich störende Nebenreaktionen bemerkbar wie die Bildung von  $\text{Br}_3^-$  via

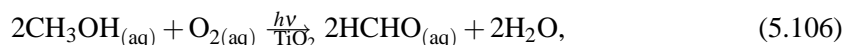


das selbst bei 355nm absorbiert und eine zusätzliche Möglichkeit für einen Reduktionsreaktionskanal eröffnet.

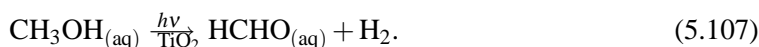
Die Abnahme von  $\alpha$  nach Vorphotolyse stellt jedoch eine qualitative Bestätigung des Photodeaggregationsmodells dar.



**Quantitative chemische Analyse von Photolyseprodukten nach repetierender Laserpulsphotolyse vs. kontinuierlicher Gleichlichtphotolyse [186].** In unserer Arbeitsgruppe an der Freien Universität Berlin wurden von Dr. C. WANG vergleichende Studien zum photokatalytischen Abbau von Methanol zu Methanal (Formaldehyd) in TiO<sub>2</sub>-Suspensionen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. In luftgesättigten Suspensionen wird Methanol nach Bruttoreaktion Gl. 5.106 abgebaut



unter Luftausschluß in N<sub>2</sub>-gespülten Suspensionen dagegen nach Gl. 5.107



Zur Anwendung kamen die auch in der vorliegenden Arbeit untersuchten 2.4 nm großen TiO<sub>2</sub>-Kolloide. Die Menge Methanal, die sich während der Photooxidation von Methanol bildete, wurde mit DNPH<sup>26</sup> als Hydrazon abgefangen, mittels HPLC<sup>27</sup> aus der Reaktionslösung abgetrennt und spektralphotometrisch quantitativ nachgewiesen. Der Schwerpunkt der Arbeiten von Dr. WANG lag auf der Bestimmung und dem Vergleich der Quantenausbeute der photokatalytischen Methanoloxidation nach kontinuierlicher (CW<sup>28</sup>) Photolyse mit Licht einer Xenon-Lampe ( $\lambda_{\text{ph}} = 300\text{nm} \dots 400\text{nm}$ ) und nach Pulsphotolyse mit einem XeF-Excimer-Laser ( $\lambda_{\text{ph, XeF}} = 351\text{nm}$ ). Die Auswirkungen von kontinuierlicher vs. gepulster Bestrahlung werden in der Literatur kontrovers diskutiert [36, 37, 38, 49, 160, 177], jedoch ohne Hinweis auf Photodeaggregation. Seitenaspekte der Arbeiten von Dr. WANG waren der Vergleich aerober vs. anaerober Bedingungen und der Einfluß von unterschiedlichen Platinbelegungen der TiO<sub>2</sub>-Kolloide. Alle verwendeten Photokatalysatoren wurden unter Zuhilfenahme von 2.4 nm TiO<sub>2</sub>-Kolloiden synthetisiert und zeigten Aggregatbildung, die in Kryo-TEM-Aufnahmen nachgewiesen werden konnte. Tab. 5.6 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse. Unabhängig vom verwendeten Photokatalysator, also auch in Suspensionen des in der vorliegenden Arbeit untersuchten reinen 2.4 nm TiO<sub>2</sub>-Kolloids, erhöhte die Anwendung von repetierender Pulsphotolyse die Quantenausbeute der Methanoloxidation im Vergleich zu kontinuierlicher Beleuchtung bei jeweils gleicher mittlerer Photonenabsorptionsrate. Dieser Effekt konnte unter aeroben wie anaeroben Bedingungen reproduziert werden. Aus den genannten Publikationen [36, 37, 38, 49, 160, 177] lassen sich keine Erklärungsansätze für diese Beobachtung ableiten. Im Gegenteil: Das von CORNU [49] ausführlicher beschriebene Modell sagt voraus, daß die entsprechenden Quantenausbeuten unter kontinuierlicher und gepulster Photolyse maximal gleich sein können. Unter gepulster Photolyse sollte die Quantenausbeute eher abnehmen, weil innerhalb einer relativ kurzen Zeit (Pulsdauer) gleichzeitig sehr viele Photonen absorbiert werden. Das erhöht die Wahrscheinlichkeit für Mehrphotonenabsorption in einer einzelnen Partikel, führt zur Bildung mehrerer Elektron/Loch-Paare in einer Partikel und damit zu erhöhter Wahrscheinlichkeit für Rekombinationsprozesse. Die konkrete Anwendung der von CORNU gegebenen Gln. auf die Ergebnisse in Tab. 5.6 ergibt die Voraussage einer Abnahme der Quantenausbeute unter gepulsten Photolysebedingungen auf

<sup>26</sup>2,4-Dinitrophenylhydrazin

<sup>27</sup>HPLC: High Performance Liquid Chromatography

<sup>28</sup>CW: continuous wave; für kontinuierliche Gleichlichtphotolyse

Photokatalysator	relative Quantenausbeute der Methanalbildung <sup>a</sup>		
	CW <sup>b</sup> O <sub>2</sub> -gesättigt	Pulsphotolyse <sup>c</sup>	
		O <sub>2</sub> -gesättigt	N <sub>2</sub> -gesättigt
TiO <sub>2</sub> (2.4 nm)	1	1.6	1.35
Pt@TiO <sub>2</sub> -S1 <sup>d</sup>	1.7	2.35	2.45
Pt@TiO <sub>2</sub> -S2 <sup>e</sup>	1.55	2.4	1.65

Tabelle 5.6.: Zusammenfassung der Quantenausbeuten der Methanalbildung bei der Methanoloxidation in 2.4 nm TiO<sub>2</sub>-basierten Photokatalysatorsuspensionen: 0.1 g dm<sup>-3</sup>, pH = 3.5, Raumtemperatur, 30 mmol dm<sup>-3</sup> CH<sub>3</sub>OH, durchschnittliche Absorptionsrate jeweils  $8 \cdot 10^{-7}$  Einstein dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>, entspricht 0.3 Photonen pro TiO<sub>2</sub>-Partikel. a) Bezogen auf die Quantenausbeute  $0.020 \pm 0.001$  in 2.4 nm TiO<sub>2</sub>-Suspension. b) Xe-Lampe, 300 nm...400 nm. c) XeF-Excimer-Laser, 351 nm, 200 Pulse, Pulsdauer 10 ns...20 ns, Repetitionsrate 50 s<sup>-1</sup>. d) 2.4 nm TiO<sub>2</sub> mit phodeponierten Pt-Inseln. e) 2.4 nm TiO<sub>2</sub> um Pt-Kolloide.

97% im Vergleich zu den Bedingungen unter CW-Bestrahlung.

Erst das Photodeaggregationsmodell, das auf der Basis der in der vorliegenden Arbeit angegebenen LIOAC-Resultate aufgestellt und hier erstmals ausführlich beschrieben wurde, erlaubte die Erklärung der Befunde in [186]. Unter CW-Bestrahlung ist die Absorption eines Photons ein vergleichsweise seltenes Ereignis. Daher ist die in einem Aggregat deponierte Energie zu jedem Zeitpunkt nicht viel größer als die Energie eines Photons und genügt nicht, um die Aggregate zu "sprengen". Unter Pulsphotolyse-Bedingungen werden dagegen innerhalb der kurzen Pulsdauer (10 ns...20 ns) sehr viele Photonen absorbiert. In den Aggregaten ist dann genug Energie deponiert, um Deaggregation auszulösen. D. h., *Pulsphotolyse-Bedingungen induzieren Photodeaggregation, CW-Photolyse-Bedingungen dagegen nicht*, auch wenn über den gesamten Photolysezeitraum betrachtet die gleiche mittlere Zahl von Photonen absorbiert wird. Photodeaggregation setzt zusätzliche Adsorptionsplätze frei, wodurch bei gleicher Beladung und Bestrahlungstärke mehr Methanol adsorbiert und photokatalytisch umgesetzt werden kann (vgl. Abb. 5.32). Die relative Zunahme der Zahl der Adsorptionsplätze und die relative Zunahme der Quantenausbeute sollten miteinander korrelieren. Tatsächlich beträgt nach Tab. 5.6 die relative Zunahme der Quantenausbeute 1.3...1.6. Die relative Zunahme der Zahl der Adsorptionsplätze läßt sich als Quotient aus der Partikelzahl in einem Aggregat und seiner Koordinationszahl (Tab. 5.2) berechnen. Für ein Tetramer-Aggregat ist der Quotient 1.33 (Abb. 5.32), für ein Pentamer 1.43 und kann hervorragend die relative Steigerung der Quantenausbeute erklären. Die Bestätigung des Photodeaggregationsmodells ist hiermit auch quantitativ vollzogen.

**Elektronentransfer-induzierte Deaggregation [8].** Das Photodeaggregationsmodell beruht auf einer thermischen "Sprengung" der TiO<sub>2</sub>-Partikelaggregate. In den bisher vorgestellten Untersuchungen wurde die dafür benötigte Wärmeenergie aus der Rekombination der photogenerierten Ladungsträger zur Verfügung gestellt. Dieser Unterabschnitt demonstriert, daß auch die exotherme Injektion von Elektronen in das Leitungsband der Partikeln zur thermischen Deaggregation führt. Erst hierdurch können die im folgenden beschriebenen und bisher unverstandenen Beobachtungen von BAHNEMANN et al. [8] erklärt werden.

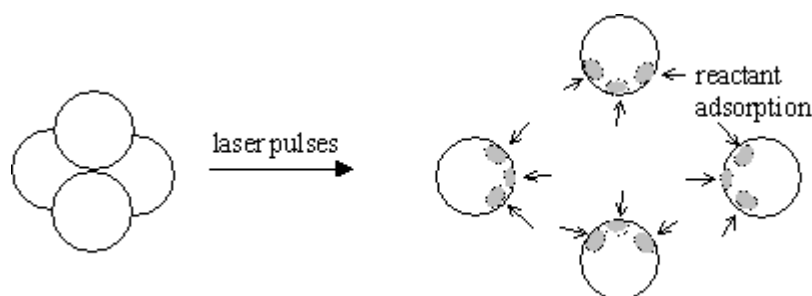
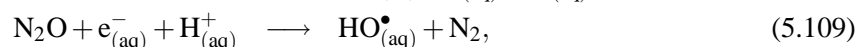
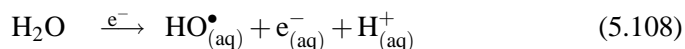
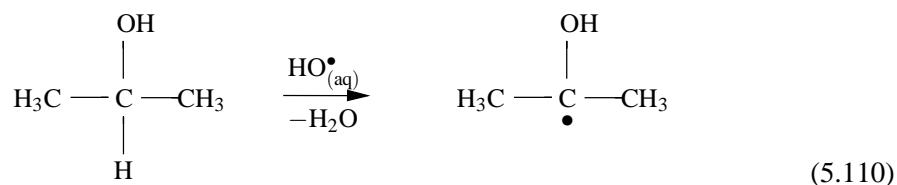


Abbildung 5.32.: Laserpulsinduzierte Deaggregation eines dichtest-gepackten  $\text{TiO}_2$ -Partikel-Tetramers, die in Einzelpartikeln mit zusätzlichen Adsorptionsplätzen resultiert. (Entspricht Scheme 4 aus [186].) Die Gesamtoberfläche der Partikeln beträgt  $4A_P$ . Nehmen wir an, daß durch jede benachbarte Partikel  $1/12$  der Oberfläche blockiert wird (eine Kugel besitzt maximal zwölf koordinierte Nachbarkugeln in einer dichtesten Packung), dann beträgt die grau markierte, im Aggregat blockierte Fläche  $4 \cdot 3A_P/12 = 1A_P$ . Die im Aggregat zur Verfügung stehende Fläche ist demnach  $3A_P$  und die relative Flächenzunahme durch Photodeaggregation 1.33.

Zu einer solchen Injektion von Elektronen kommt es beim pulsradiolytisch-initiierten Abbau von Isopropanol<sup>29</sup> zu Aceton<sup>30</sup> in  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen. Zunächst werden mittels Elektronen-Pulsradiolyse in  $\text{N}_2\text{O}$ -gesättigter wäßriger Lösung Hydroxylradikale erzeugt



die anschließend das sekundäre H-Atom der Isopropanol-Moleküle abstrahieren.

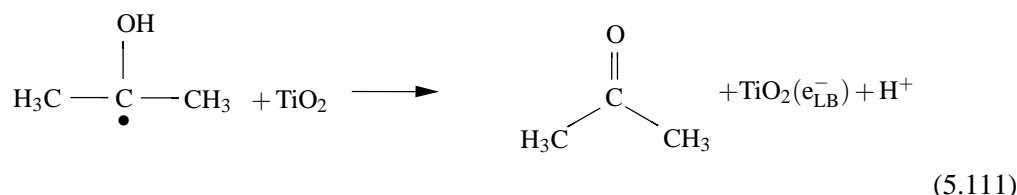


Das dabei entstehende Hydroxyisopropylradikal<sup>31</sup> besitzt ein so stark negatives Standardreduktionspotential von  $-1.39\text{ V}$  [157], daß es im zweiten Schritt sein Elektron in das Leitungsband ( $\approx -100\text{ mV}$ ) einer  $\text{TiO}_2$ -Partikel injiziert

<sup>29</sup>Propan-2-ol

<sup>30</sup>Propan-2-on

<sup>31</sup>1-Methyl-1-hydroxyethylradikal



und zu Aceton abreagiert [84]. Dieser Mechanismus führt zu einer Blaufärbung der Lösung, weil das Elektron im Leitungsband ein Absorptionsmaximum zwischen 600 nm ... 700 nm aufweist und in Abwesenheit eines reduzierbaren Partners langlebig ist ( $> 200$  ms) [10]. Entscheidend für die Diskussion des Photodeaggregationsmodells ist die Bildung von  $\text{H}^+$  in Reaktionsgl. 5.111. Diese sollten zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit einer radiolysierten wässrigen Isopropanol/ $\text{TiO}_2$ -Suspension beitragen.

Derartige Elektronen-pulsradiolytische Untersuchungen mit gekoppelter Leitfähigkeitsmessung von wässrigen,  $\text{N}_2\text{O}$ -gesättigten Isopropanol/ $\text{TiO}_2$ -Suspension wurden von BAHNEMANN et al. durchgeführt [8]. Das Ergebnis dieser Studien war völlig unerwartet eine *Verringerung* der Leitfähigkeit, die sich mit dem einfachen Schema der Gln. 5.110 und 5.111 nicht erklären läßt. Falls die  $\text{H}^+$  die  $\text{TiO}_2(\text{e}_{\text{LB}}^-)$  schnell und vollständig protonieren, erscheint eine unveränderte Leitfähigkeit noch plausibel. Dagegen wird die permanente Leitfähigkeits*verring*erung gegenüber der Anfangsleitfähigkeit vor Radiolysebeginn durch das Photodeaggregationsmodell vorausgesagt.<sup>32</sup> Demnach deaggregieren Partikelaggregate, weil Reaktion 5.111 stark exotherm ist.<sup>33</sup> Daraufhin werden Protonierungsplätze auf den Partikeloberflächen freigelegt, die der Suspension "freie"  $\text{H}^+$  entziehen. Auch wenn die Gesamtladung dabei erhalten bleibt, muß die elektrische Gesamtleitfähigkeit abnehmen. Protonen werden in wässrigen Lösungen über einen Mechanismus weitergeleitet, der über H-Brücken vernetzte Wassermoleküle involviert.<sup>34</sup> Dieser Mechanismus führt zu der ungewöhnlich hohen molaren Leitfähigkeit für Protonen von  $\lambda_{\text{m}}(\text{H}^+) = 349.8 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$  [195], die durch protonierte  $\text{TiO}_2$ -Partikeln nicht aufrecht erhalten werden kann. Zudem werden den geometrischen Abschätzungen in Abb. 5.27 zufolge durch die Isopropanoloxidation weniger  $\text{H}^+$  nachgebildet als durch Protonierung der Partikeloberflächen aus der Suspension entfernt werden.

Quantitative Resultate stehen noch aus. Die mit dem Photodeaggregationsmodell präsentierten grundlegenden Ideen stehen jedoch zur Zeit als einzige Erklärungsmöglichkeit für die gemessene Leitfähigkeitsverring

**Photokatalytische Aktivität von  $\text{TiO}_2$ -Filmen [8].** Bei Prof. D. BAHNEMANN an der Universität Hannover wurden dünne Filme aus  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden hergestellt und zur Stabilitätstestung im Ultraschallbad behandelt. Die photokatalytische Aktivität war nach dieser Behandlung deutlich höher als davor, selbst wenn 75% des Katalysators abgelöst wurden oder vorher mit ca. 8% bereits eine sehr hoher Effizienz ermittelt worden war. Die photokatalytische Aktivität nimmt

<sup>32</sup>Die Leitfähigkeitsverring

<sup>33</sup>Aus dem Standardreduktionspotential des Hydroxyisopropylradikals von  $-1.39 \text{ V}$  [157] läßt sich wiederum unter Vernachlässigung der Entropie ein  $\Delta_{\text{R}}H^\circ \approx -134 \text{ kJ mol}^{-1}$  abschätzen.

<sup>34</sup>Dieser Mechanismus wird oftmals GROTTTHUS zugeschrieben.

einige Zeit nach der Ultraschallbehandlung wieder ab. Dieser Effekt ist reproduzierbar und kann in Analogie zum Photodeaggregationsmodell interpretiert werden.

Unter der mechanischen Kraftwirkung der Ultraschallwellen können zwar chemisch stabile Ti-O-Bindungen nicht gelöst werden, wohl aber die im Photodeaggregationsmodell vorausgesetzten wesentlich schwächeren H-Brückenbindungen. In porösen TiO<sub>2</sub>-Filmen ist das vergleichbar mit einer Öffnung von Poren, die durch H-Brücken blockiert waren. Zusätzliche Substratmoleküle können daraufhin in tieferen Schichten adsorbiert und photokatalytisch umgesetzt werden, was bei gleicher Lichtintensität in einer höheren Quantenausbeute resultiert. Läßt man die Filme längere Zeit unbehandelt, reorganisiert sich die Filmstruktur unter Rückbildung der H-Brücken und Verkleinerung der wirksamen Oberfläche sowie erneuter Abnahme der photokatalytischen Aktivität.