

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt Untersuchungen der photokatalytischen Aktivität von Titandioxid-Partikeln (2.4 nm Durchmesser) in wäßriger Suspension mit Hilfe der Laserpulsinduzierten optoakustischen Kalorimetrie (LIOAC) vor. Die Untersuchungen umfassen Photoreaktionssysteme mit Wasser als einzigem oxidierbarem Substrat sowie Suspensionen, in denen die Halogenid-Oxidation in Konkurrenz zur Wasseroxidation tritt.

In den Systemen $2.4 \text{ nm TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \dots 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{X}^-$, $\text{pH} = 1$, mit den Halogeniden $\text{X}^- = \text{Br}^-$ oder Cl^- , wurden erstmals mittels LIOAC die Enthalpieänderungen lichtinduzierter Reaktionen mit der in den Systemen deponierten Photonenenergie verglichen. In allen Halogenid-haltigen Systemen wurde der Ablauf exothermer lichtinduzierter Prozesse nachgewiesen, weil die abgegebene Wärmemenge größer war als die zuvor absorbierte optische Energie. Als maximaler Wert des Quotienten von abgegebener Wärme zu absorbierter Energie wurde $\alpha = 1.3$ im System $2.4 \text{ nm TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, 0.03 \text{ mol dm}^{-3} \text{Cl}^-$, $\text{pH} = 1$ gemessen. In einem hier entwickelten Modell der Photodeaggregation der TiO_2 -Nanopartikeln wird die Adsorption von Halogeniden an den so gebildeten TiO_2 -Einzelpartikeln als der prinzipielle exotherme Prozeß identifiziert. Dieses Modell berücksichtigt den Enthalpieumsatz aller innerhalb von $6 \mu\text{s}$ nach der Photonenabsorption ablaufenden Reaktionsprozesse. Es umfaßt folgende endotherme Photoreaktionen, deren Enthalpieänderungen hier berechnet oder ermittelt wurden: Oxidation von X^- zu $\text{X}_2^{\bullet-}$ ($\Delta H^\circ(\text{Br}_{2(\text{aq})}^{\bullet-}) \approx 171 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H^\circ(\text{Cl}_{2(\text{aq})}^{\bullet-}) \approx 232 \text{ kJ mol}^{-1}$), Oxidation von H_2O zu HO^\bullet ($\Delta H^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^{\bullet}) = 281 \text{ kJ mol}^{-1}$) sowie die jeweils zugehörige Reduktion von O_2 zu HO_2^\bullet . Den Kern des Photodeaggregationsmodells bildet der mit LIOAC entdeckte Prozeß der lichtinduzierten Dissoziation von TiO_2 -Aggregaten ($\Delta H_{\text{Dis}}^\circ \approx 28 \text{ kJ mol}^{-1}$), der zusätzliche Photokatalysatoroberfläche freilegt. Bei der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts in den zusätzlichen TiO_2 -Oberflächenbereichen laufen folgende drei Prozesse ab: Protonierung ($\Delta H_{\text{Prot}}^\circ \approx -17 \text{ kJ mol}^{-1}$), Halogenid-Adsorption ($-70 \text{ kJ mol}^{-1} \dots -90 \text{ kJ mol}^{-1}$) und Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht ($W_{\text{DS,m}} = -11.4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Details des Photodeaggregationsmodells konnten in weitergehenden Untersuchungen mit Kryo-TEM und methodisch erweiterter LIOAC bestätigt werden. Umfassende Untersuchungen zur Kinetik der lichtinduzierten Prozesse ergänzen das Bild. Ergebnisse weiterer Studien werden diskutiert und zwanglos mit dem Photodeaggregationsmodell erklärt. Dazu gehören 2.4 nm TiO_2 -Suspensionen mit den organischen Modellsubstanzen Methanol und Isopropanol.

Im System $2.4 \text{ nm TiO}_2 | \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{pH} = 1$ wurde mittels LIOAC die Enthalpieänderung lichtinduzierter Reaktionen mit der im System deponierten Photonenenergie verglichen. Es zeigte sich, daß 90% ($\alpha = 0.9$) der absorbierten optischen Energie innerhalb von 30 ns in Wärme umgewandelt werden. Die übrigen 10% bleiben einige μs im System gespeichert und werden der Bildung freier Hydroxylradikale zugeordnet. Auf der Grundlage des Energieerhaltungssatzes sowie für die Radikale tabellierter Standard-Einelektronen-Reduktionspotentiale und Hydratisierungsenthalpien wurde daraus die Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung zu $\Phi(\text{HO}^\bullet) = 12\%$

ermittelt. Dieses Ergebnis wurde im Bild des Deaggregationsmodells mit einer theoretisch und experimentell erweiterten LIOAC-Methodik bestätigt. Diese Studien erhärten daher mit energetischen Argumenten die Existenz von freien Hydroxylradikalen an beleuchteten TiO_2 -Partikeln in wässriger Suspension.

Darüber hinaus erfolgte der Nachweis der Eignung von Kaliumdichromat als kalorimetrischer Referenz in neutralen und auf $\text{pH} = 1$ angesäuerten Lösungen. Die thermoelastischen Koeffizienten der angesäuerten wässrigen Lösungen wurden im Bereich $12^\circ\text{C} \dots 27^\circ\text{C}$ ermittelt.

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

