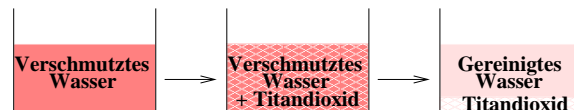


Kapitel 1

Einleitung

In dieser Arbeit werden lichtinduzierte Prozesse an kleinen Titandioxid-Partikeln, welche in Wasser gelöst sind, erstmals mit zeitaufgelöster photoakustischer Kalorimetrie untersucht.

Titandioxid eignet sich beispielsweise zur Abwasserentgiftung mit Hilfe von Sonnenlicht. Das Phänomen der solarunterstützten Detoxifizierung von verunreinigtem Wasser mit TiO_2 ist seit etwa 20 Jahren bekannt und wird inzwischen auch in der Praxis eingesetzt [23]. Das Verfahren ist einfach und preisgünstig. Dem verschmutzten Wasser wird Titandioxid in Pulverform zugegeben. Dieses TiO_2 -Wassergemisch wird der Sonne ausgesetzt. Nach einiger Zeit sind die Schadstoffe abgebaut. Zurück bleibt das saubere Wasser. Das Titandioxidpulver sedimentiert und kann wiederverwendet werden.



In der Praxis funktioniert diese Methode der Abwasserreinigung schon sehr gut, allerdings sind einige der lichtinduzierten photochemischen und photophysikalischen Prozesse, die diesem Phänomen zugrunde liegen, bislang nicht vollständig verstanden. Da Titandioxid ein Halbleiter ist, können die Primärprozesse durch das Bändermodell beschrieben werden. Die Lichtabsorption führt in einem TiO_2 -Teilchen zu Elektron-Loch-Paaren. Diese Ladungsträger können an die Oberfläche der Teilchen diffundieren und dort Redoxreaktionen auslösen. Die Elektronen haben ein eher moderates Reduktionspotential. Die Löcher hingegen haben ein sehr großes Oxidationspotential und sind in der Lage, nahezu jede beliebige organi-

sche Substanz zu oxidieren. Finden an der Oberfläche der Teilchen keine Elektronentransferprozesse statt, rekombinieren die Ladungsträger, und die absorbierte Lichtenergie wird in Wärme umgewandelt. Die strahlungslose Rekombination der Elektron-Loch-Paare steht also in Konkurrenz zu einem möglichen Ladungstransfer, der zum Schadstoffabbau führt. Das an dieser Stelle sehr vereinfacht dargestellte Prinzip des solarunterstützten Abbaus von Schadstoffen wird in Kapitel 2 ausführlicher erläutert. Welche Primärprozesse an den TiO_2 -Kolloiden nach der Lichtabsorption ablaufen, wurde von vielen Forschern mit unterschiedlichen Untersuchungsmethoden studiert, und es wurden verschiedene Modellverbindungen untersucht. In dieser Arbeit werden die Primärprozesse und der Einfluß einiger Modellschadstoffe wie Br^- und SCN^- erstmals mit Hilfe der photoakustischen Kalorimetrie untersucht.

„*We torture molecules with light and listen to them scream*“ ist ein Werbeslogan einer amerikanischen Firma für photoakustisches Zubehör.¹ Er umschreibt das Prinzip der photoakustischen Kalorimetrie treffend und amüsant zugleich, zeigt aber auch, auf welche Systeme diese Untersuchungsmethode bislang hauptsächlich angewendet wurde - nämlich auf Moleküle. Ein weiteres Zitat geht in die gleiche Richtung: „*Warum wurden Moleküle immer nur beobachtet und nie belauscht?*“ [72]. Die photoakustische Kalorimetrie ist eine Untersuchungsmethode, die davon profitiert, daß nach der Absorption von Licht Wärme entsteht. Mit Hilfe der photoakustischen Kalorimetrie ist es möglich, die *unerwünschten* Wärmeverlustprozesse zu untersuchen. Bei der zeitaufgelösten photoakustischen Kalorimetrie wird zur Anregung der Titandioxidkolloide ein kurzer Laserpuls verwendet. Wenn nach der Lichtabsorption Wärme entsteht, wird diese an das Lösungsmittel (Wasser) abgegeben. Die Wärmeabgabe an das Wasser führt zu einer Volumenzunahme. Daraus resultiert ein Schallsignal, das mit Hilfe geeigneter Detektoren aufgezeichnet werden kann. Dieses Schallsignal wird bei der photoakustischen Kalorimetrie zur Informationsgewinnung genutzt. Eine detailliertere Beschreibung dieser Meßmethode findet sich in Kapitel 3.

Die Realisierung des Versuchsaufbaus wird in Kapitel 4 gezeigt. Die Apparatur zur zeitaufgelösten photoakustischen Kalorimetrie wurde neu aufgebaut. Angefangen von der Konstruktion der Photoakustischen Zelle, der Konzeption elektronischer Geräte, der Ermöglichung des Zusammenspiels der verschiedenen Hard- und Softwarekomponenten bis zum Test und der Optimierung der Apparatur

¹Quantum Northwest Inc. <http://www.qnw.com>

wurden etliche Veränderungen vorgenommen, die im einzelnen nicht dokumentiert werden. Der hier dargestellte Versuchsaufbau zeigt eine Momentaufnahme, wie er gegen Ende der Arbeit realisiert war. In Kapitel 4 wird beschrieben, wie ein typisches Experiment aussieht und wie aus den Rohdaten Ergebnisse erhalten werden können. Es werden außerdem Strategien entwickelt, die für eine erfolgreiche Signalanalyse notwendig sind, und es werden einige Simulationen gezeigt, die sehr hilfreich für die Beurteilung der Vertrauenswürdigkeit der Meßergebnisse sind.

In Kapitel 5 werden Kontrollexperimente gezeigt, die für die Durchführung und Auswertung der photoakustischen Experimente wichtig sind.

Die Ergebnisse, die mit Hilfe der photoakustischen Kalorimetrie gewonnen wurden, werden in Kapitel 6 beschrieben. Untersucht wurden Titandioxidpartikel mit einem Durchmesser von 2 nm und Titandioxidpartikel mit einem Durchmesser von 20 nm. Es wird gezeigt, wie die „Schreie“ dieser Kolloide aussehen und wie die Schallsignale von äußeren Parametern wie etwa dem pH-Wert, der Sauerstoffkonzentration oder zusätzlichen Redoxspezies wie Bromid oder Thiocyanat abhängen. Zusammen mit anderen Forschungsergebnissen werden mögliche Modelle der Deaktivierungswege diskutiert, mit deren Hilfe dann beispielweise Quantenausbeuten berechnet werden können.

Ein Großteil dieser Arbeit hat einen sehr experimentellen Charakter, was einerseits am Neuaufbau der Apparatur und andererseits an ihrem erstmaligen Einsatz auf dem recht jungen Gebiet der Halbleiterkolloide liegt. Schwerpunktmäßig werden deshalb die prinzipiellen Möglichkeiten gezeigt, die die photoakustische Kalorimetrie bei der Untersuchung von kolloidalen Systemen bietet.

