

# Kapitel 6

## Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Anpassung der photoakustischen Transienten

Zur Fehlerabschätzung ist es hilfreich, von einer Meßreihe zuerst die photoakustischen Transienten der Referenzsubstanz miteinander zu vergleichen. Da die photophysikalischen oder photochemischen Prozesse der Wärmeproduktion bei allen Messungen der Referenzsubstanz gleich schnell ablaufen und die äußeren Parameter (vgl. Abschnitt 4.2) nicht geändert werden, erhält man aus der Analyse je zweier gleicher Messungen die unvermeidbaren Fehler der Meßapparatur. Bei der Analyse zweier solcher Transienten ist es plausibel, nur eine Komponente ( $\Phi_1, \tau_1$ ) vorzugeben und die Zeitkonstante  $\tau_1$  auf einen sehr kleinen Wert (z. B. 1 ps) festzusetzen (Abbildung 6.1). Das Analyseergebnis liefert dadurch realistische Werte für  $\Phi_1$ , shift, background, MSR und (bei mehreren Vergleichen) deren Fehler. Beispiel: Von einer Referenzsubstanz wurden 6 Transienten, die jeweils über 100 Einzelmessungen gemittelt sind, aufgezeichnet. Miteinander verglichen werden die Transienten  $R_1$  mit  $R_2$ ,  $R_3$  mit  $R_4$  und  $R_5$  mit  $R_6$ . Die Mittelwerte aus diesen drei Analysen sind:

$$\Phi_1 = 1,000 \pm 0,003$$

$$\text{shift} = (1,1 \pm 0,4) \text{ ns}$$

$$\text{background} = 1,9 \cdot 10^{-3} \pm 1,1 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{MSR} = 9,0 \cdot 10^{-5} \pm 3,3 \cdot 10^{-5}$$

Das heißt, daß bei der Signalanalyse einer Untersuchungssubstanz unter den gleichen Bedingungen die Amplitude mit einer Genauigkeit von 0,3 % angegeben

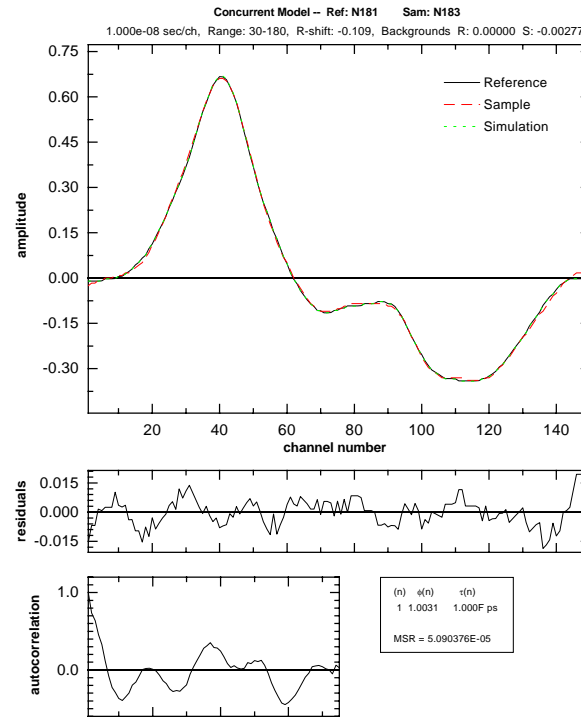


Abbildung 6.1: Analysebeispiel zur Fehlerbeurteilung. Verglichen werden zwei Transienten der Referenzsubstanz Natriumchromat in Wasser bei 18 °C,  $E_{abs} = 60 \mu\text{J}$ ,  $\lambda_{exc} = 349 \text{ nm}$ . Angenommen wird nur eine Komponente mit einer Zeitkonstanten  $\tau_1$ , die willkürlich auf 1 ps fixiert wird. Variabel sind die Parameter  $\Phi_1$ , shift, background (siehe Text).

werden kann. Dabei ist eine zeitliche Verschiebung der Transienten gegeneinander um etwa 1 ns und eine vertikale Verschiebung um etwa  $2 \cdot 10^{-3}$  erlaubt. Als mittlere quadratische Abweichung der Residuen ist ein Wert um  $10^{-4}$  erreichbar.

Die Fehlerabschätzung kann auch durch den Vergleich verschiedener Transienten der Untersuchungssubstanz erfolgen, sofern sich die Prozesse, die zum Schallsignal führen, durch den Meßeingriff nicht ändern. Ergibt sich bei dieser Methode keine Übereinstimmung mit dem Vergleich der Signale der Referenzsubstanz, ist das ein Hinweis darauf, daß Systemveränderungen durch den Meßprozeß verursacht werden und die zu untersuchende Substanz nicht in den Ausgangszustand relaxiert.

## 6.2 Benzophenon

Um den LIOAC-Aufbau zu testen, wurde das System Benzophenon in Acetonitril untersucht. Die Photophysik von Benzophenon in Acetonitril ist hinreichend bekannt [40]. Nach der Anregung mit UV-Licht befindet sich das Molekül in einem angeregten Singulettzustand  $S_n$  (Abbildung 6.2). Durch strahlungslose Energie-

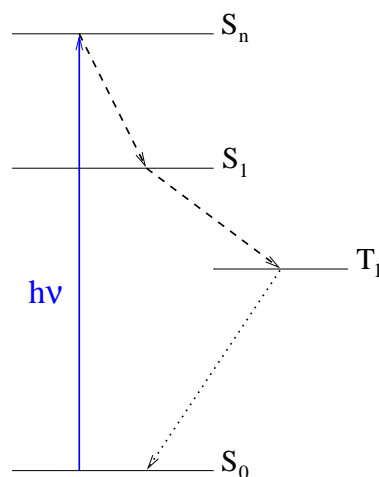


Abbildung 6.2: Vereinfachtes Termschema von Benzophenon. Nach der Lichtabsorption befindet sich das Molekül in einem angeregten Singulettzustand  $S_n$ . Durch strahlungslose Energieabgabe und Spinumkehr wird der Triplettzustand  $T_1$  mit einer Quantenausbeute von Eins eingenommen. Diese Prozesse führen zur Wärmeamplitude  $\Phi_1$  in Gleichung 6.4.

abgabe geht es in den  $S_1$ -Zustand, und durch anschließendes Intersystem Crossing (ISC) wird der niedrigste Triplettzustand  $T_1$  mit einer Quantenausbeute von Eins eingenommen. Diese Prozesse laufen im Picosekundenbereich ab und können mit der hier beschriebenen Meßapparatur nicht aufgelöst werden. Energetisch befindet sich der Triplettzustand  $T_1$  289 kJ/mol über dem Grundzustand  $S_0$  [75]. Die Lebensdauer von  $T_1$  beträgt ohne Quencher etwa 3  $\mu$ s. Sie kann durch Iodid verkürzt werden <sup>1</sup>, wobei für die Löschkonstante  $k_q = 9 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ermittelt wurde [51].

<sup>1</sup>Nach Heihoff und Braslavsky [40] besteht der Mechanismus aus einem Energie- oder Ladungstransfer. Laut Ni und Melton findet ein Elektronentransfer vom Anion zum Triplett statt [65].

Sauerstoff ist wie Iodid ein sehr effektiver Triplettquencher und muß zur Bestimmung der Triplettlebensdauer aus der Benzophenonlösung entfernt werden. Deshalb wurde 20 Minuten lang Argongas durch die Lösung geleitet und anschließend das Gefäß fest verschlossen. Als Referenzsubstanz wurde Ferrocen verwendet. Die Konzentration von Ferrocen wurde so gewählt, daß die Extinktion der Referenzlösung (0,27) bei der Anregungswellenlänge (355 nm) innerhalb einer Fehlertoleranz von 2% mit der Extinktion der Benzophenonlösung übereinstimmte. Damit keine nicht-linearen Effekte wie Triplett-Triplett-Absorption auftreten, muß die Photonendichte klein gewählt werden. Die Laserenergie betrug bei diesen Experimenten etwa  $30 \mu\text{J}$  bei einem Laserstrahldurchmesser von 1 mm. Ein Analysebeispiel zeigt Abbildung 6.3. Aus dem oben beschriebenen photophysika-

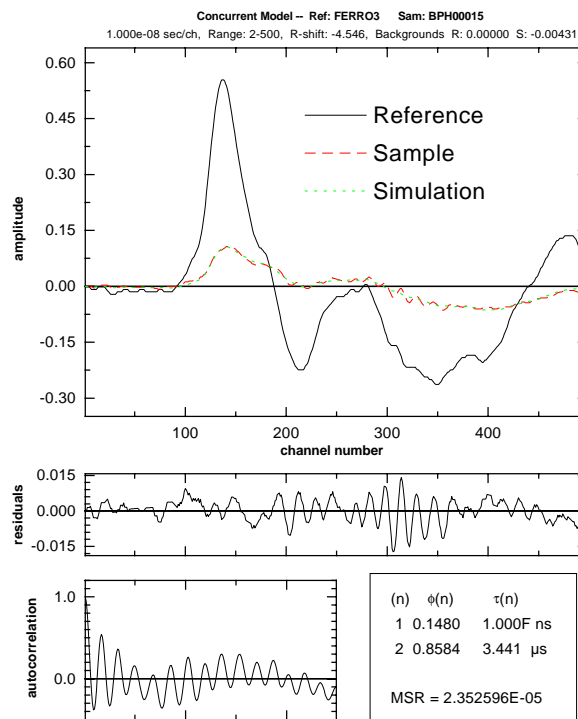


Abbildung 6.3: Analysebeispiel für das System 2,8 mM Benzophenon in Acetonitril (Sample) mit Ferrocen als Referenzsubstanz (Reference).  $E_{abs} = 30 \mu\text{J}$ ,  $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$ .

lischen Verhalten von Benzophenon kann abgeleitet werden, daß wenigstens zwei Komponenten für die adäquate Beschreibung der wärmeliefernden Prozesse an-

genommen werden müssen. Die Zeit für den ISC-Prozeß liegt weit unterhalb der Auflösung der Meßapparatur (100 ns). Die erste Zeitkonstante  $\tau_1$  kann daher mit einem kleinen Wert (im Beispiel 1 ns) fest vorgegeben werden. Für die restlichen Fitparameter ( $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\tau_2$ ) wurden keine Vorgaben gemacht. Die erste Komponente  $\Phi_1$  entspricht dem Übergang von  $S_n$  nach  $T_1$ , der mit einer Quantenausbeute von Eins abläuft; die zweite Komponente ( $\Phi_2, \tau_2$ ) entspricht dem strahlungslosen Zerfall des Triplettzustandes  $T_1$ . Die Energie, die nicht in Wärme umgesetzt wird, wird mit einer sehr kleinen Quantenausbeute ( $10^{-2} - 10^{-3}$  [40]) in Form von Phosphoreszenz abgegeben und kann vernachlässigt werden. Der Energieerhaltungssatz in der Form der Gleichung 3.1 lautet damit

$$E_a = \alpha E_a \quad (6.1)$$

$E_a$ : Absorbierte molare Energie (337 kJ mol<sup>-1</sup> bei 355 nm)

woraus  $\alpha = 1$  folgt. Nach Gleichung 3.16 ist  $\alpha = \Phi_1 + \Phi_2$ , so daß für die beiden Komponenten gilt:

$$\Phi_1 E_a = E_a - E_T \quad (6.2)$$

$$\Phi_2 E_a = \varphi_{nr} E_T \quad (6.3)$$

wobei  $\varphi_{nr}$  für die Quantenausbeute des strahlungslosen Zerfalls des Triplettzustandes steht ( $0,99 \leq \varphi_{nr} \leq 1$ ). Die Energie des Triplettzustandes  $E_T$  kann durch Umformen von Gleichung 6.2 erhalten werden.

$$E_T = E_a(1 - \Phi_1) \quad (6.4)$$

Die Messung ergab  $\Phi_1 = 0,13 \pm 0,02$ . Daraus berechnet sich die Triplettenergie zu  $E_T = 293 \pm 6$  kJ mol<sup>-1</sup>. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit Daten aus anderen Arbeiten (Tabelle 6.2). Rudzki et al. [75] bestimmen die Energie des Triplettzustandes  $E_T$  ebenfalls nach Gleichung 6.4. Da sie eine etwas größere Anregungsenergie verwenden (355 kJ mol<sup>-1</sup>), ist der Parameter  $\Phi_1$  (0,19) größer als der hier bestimmte. Die ermittelten Zeitkonstanten  $\tau_2$  sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Die Löschkonstante  $k_q$  und die Triplettlebensdauer  $\tau_T$  ergeben sich aus der Stern-Volmer-Auftragung in Abbildung 6.4 mittels der Gleichung 6.5.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_T} + k_q \cdot c_I \quad (6.5)$$

$\tau$ : Lebensdauer des Triplettzustandes von Benzophenon mit Quencher

$c_{I^-}$ [ $\mu\text{M}$ ]	$\tau_2$ [ns]
0	$3260 \pm 700$
50	$1700 \pm 320$
100	$1150 \pm 90$
150	$757 \pm 40$
200	$603 \pm 23$
400	$329 \pm 5$
600	$221 \pm 5$
800	$168 \pm 5$
1000	$142 \pm 8$

Tabelle 6.1: Lebensdauer  $\tau_2$  des Triplettzustandes von Benzophenon in Acetonitril bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Iodidkonzentration.

$\tau_T$ : Lebensdauer des Triplettzustandes von Benzophenon ohne Quencher

$k_q$ : Löschkonstante

$c_{I^-}$ : Konzentration von Iodid

Die Ergebnisse, die mit der hier beschriebenen Meßapparatur gewonnen wurden, stimmen gut mit Literaturdaten überein (Tabelle 6.2) und demonstrieren die Funktionstüchtigkeit der Meßapparatur.

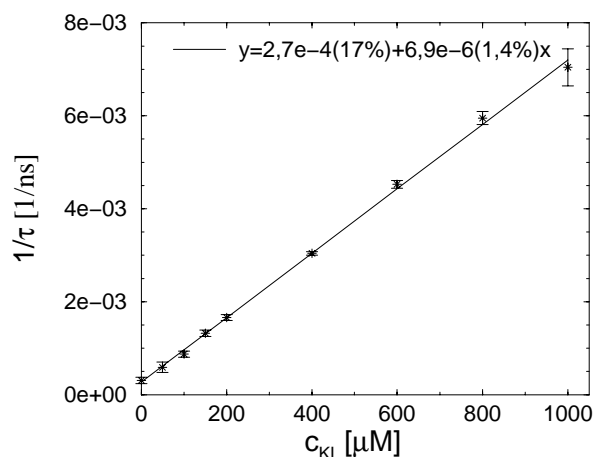


Abbildung 6.4: Stern-Volmer-Auftragung nach Gleichung 6.5 für das System Benzophenon/Kaliumiodid in Acetonitril. Die Triplettlebensdauer ergibt sich aus dem Ordinatenachsenabschnitt zu  $\tau_T = (3,7 \pm 0,6) \mu s$  und die Löschkonstante von Kaliumiodid aus der Steigung zu  $k_q = 6,9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

$E_T [\text{kJ/mol}]$	$\tau_T [\mu s]$	$k_q [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$	Quelle
289	4		[75]
	10		[72]
285			[7]
	9,91	$7,8 \cdot 10^9$	[40]
	8,06	$6,6 \cdot 10^9$	[40]
	3	$9 \cdot 10^9$	[51]
288	2,44	$3,97 \cdot 10^9$	[65]
$293 \pm 6$	$3,7 \pm 0,6$	$(6,9 \pm 0,1) \cdot 10^9$	diese Arbeit

Tabelle 6.2: Triplett-Energie  $E_T$  und Lebensdauer  $\tau_T$  des Triplettzustandes von Benzophenon in Acetonitril sowie Löschkonstante  $k_q$  von Iodid.

### 6.3 Thermoelastische Eigenschaften des Lösungsmittels und der Einfluß gelöster Salze

Die Signalamplitude und die Signalform der photoakustischen Transienten hängen außer von der Ursache für deren Entstehung (thermische und nicht thermische Volumeneffekte, Kapitel 3.1) und den apparativen Parametern wesentlich von den thermoelastischen Eigenschaften des Lösungsmittels ab. Nach Gleichung 3.5 ist die Größe  $\beta/C_p\rho$  maßgebend für die Signalamplitude. Beispielsweise sind bei gleicher Extinktion die photoakustischen Transienten einer Referenzsubstanz in Acetonitril etwa 10 mal so groß wie in Wasser. Zum Schallsignal tragen sowohl

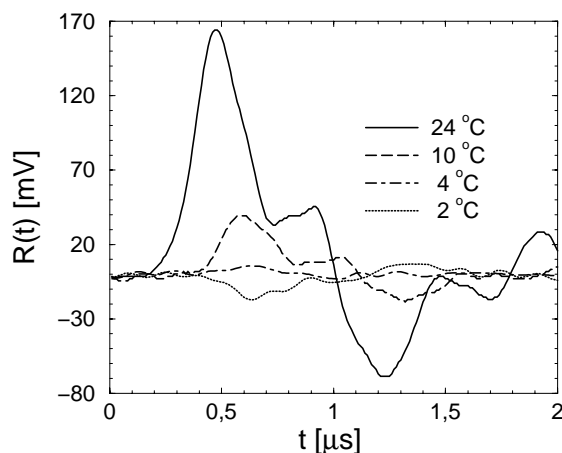


Abbildung 6.5: Photoakustische Transienten der Referenzsubstanz Kaliumdichromat in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Oberhalb von 4°C hat die Signalamplitude ein positives Vorzeichen. Bei 4°C wird nahezu kein transientes Signal gemessen. Bei 2 °C wird eine Vorzeichenumkehr des photoakustischen Signals beobachtet, die auf den negativen thermischen Expansionskoeffizienten von Wasser unterhalb von 4°C zurückzuführen ist (Abbildung 3.2).

thermische Volumenveränderungen als auch Volumenveränderungen bei, die aufgrund der Änderung der molekularen Struktur des System auftreten (Kapitel 3.1). Die Untersuchung des photoakustischen Signals bietet in wäßriger Lösung im Temperaturbereich um 4°C die Möglichkeit, nicht-thermische Volumenänderungen zu erkennen. Da der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\beta$  von Wasser nahe 4°C den Wert Null annimmt (Abbildung 3.2), stammen eventuelle photoakusti-



sche Transienten bei dieser Temperatur von Volumenveränderungen, die nicht thermischer Natur sind. Abbildung 6.5 zeigt Transienten der Referenzsubstanz Kaliumdichromat im Temperaturbereich  $2^{\circ}\text{C}$  -  $24^{\circ}\text{C}$ . Oberhalb von  $4^{\circ}\text{C}$  hat die Signalamplitude ein positives Vorzeichen. Bei  $4^{\circ}\text{C}$  wird nahezu kein transientes Signal gemessen. Bei  $2^{\circ}\text{C}$  wird eine Vorzeichenumkehr des photoakustischen Signals beobachtet, die auf den negativen thermischen Expansionskoeffizienten von Wasser unterhalb von  $4^{\circ}\text{C}$  zurückzuführen ist (Abbildung 3.2). Da das Signal-Rausch-Verhältnis um  $4^{\circ}\text{C}$  sehr gering ist, wird ein eventueller nicht thermischer Volumenbeitrag nicht bei dieser Temperatur untersucht, sondern es wird die Temperatur im Bereich  $8^{\circ}\text{C}$  -  $18^{\circ}\text{C}$  variiert und Gleichung 3.7 angewendet.

In Abschnitt 6.4.1.4 wird die Photooxidation von Bromidionen an  $\text{TiO}_2$  Kolloiden untersucht. Bei diesen Experimenten muß berücksichtigt werden, daß bei einer Konzentration von 0,2 M Natriumbromid sich die thermoelastischen Eigenschaften des Lösungsmittels gegenüber dem reinen Lösungsmittel ( $\text{H}_2\text{O}$  tri-dist) deutlich ändern. Die Schallgeschwindigkeit nimmt zu, ebenso die Dichte und der thermische Expansionskoeffizient, hingegen nimmt die Wärmekapazität ab. Abbildung 6.6 zeigt den Einfluß von 0,2 M Natriumbromid in Wasser auf

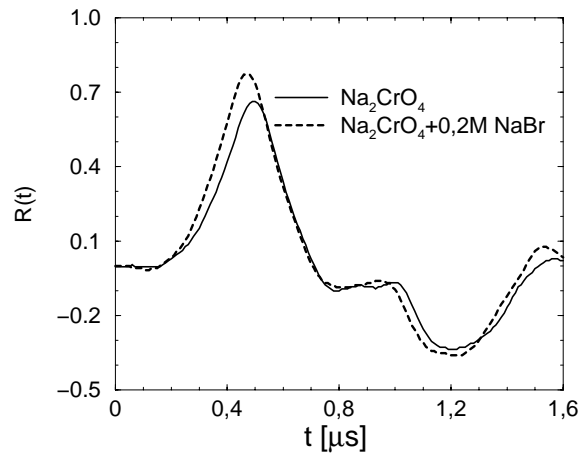


Abbildung 6.6: Photoakustische Transienten der Referenzsubstanz Natriumchromat in reinem Wasser und in Anwesenheit von 0,2 M Natriumbromid.  $18^{\circ}\text{C}$ ,  $E_{abs} = 53 \mu\text{J}$ ,  $\lambda_{exc} = 348,8 \text{ nm}$ . Das Signal in salzhaltigem Wasser erscheint früher und ist größer als in reinem Wasser (Erklärung siehe Text).

das photoakustische Signal der Referenzsubstanz Natriumchromat. Das Signal in salzhaltigem Wasser erscheint früher, was auf die größere Schallgeschwindigkeit

schließen läßt. Die größere Amplitude zeigt eine Zunahme der Größe  $\beta/C_p\rho$  an. Abbildung 6.6 zeigt auch, daß nicht nur die Amplitude, sondern auch die Signalform der Transienten von  $\beta/C_p\rho$  abhängen. Für eine erfolgreiche Signalanalyse ist es deshalb notwendig, daß die Lösungsmittel von Referenz- und Untersuchungssubstanz die gleichen thermoelastischen Eigenschaften aufweisen. Ein Extrem-

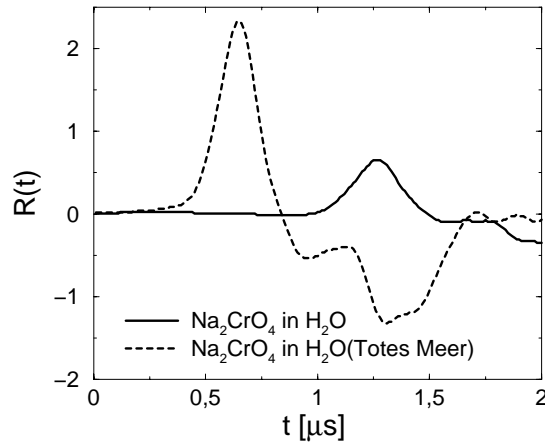


Abbildung 6.7: Photoakustische Transienten der Referenzsubstanz Natriumchromat, gelöst in reinem Wasser und in Wasser aus dem Toten Meer. 21°C. Das Signal in salzhaltigem Wasser erscheint wesentlich früher und ist fast 4 mal größer als in reinem Wasser (vgl. Abbildung 6.6).

beispiel für den beobachteten Einfluß des Salzgehaltes auf das photoakustische Signal zeigt Abbildung 6.7, in der die Transienten von Natriumchromat, gelöst in reinem Wasser und Natriumchromat, gelöst in Wasser aus dem Toten Meer gezeigt sind.<sup>2</sup>

Zur Untersuchung des Einflusses nicht-thermischer Volumenänderungen auf das photoakustische Signal in wäßrigen Lösungen (dies geschieht durch die Variation der Temperatur) muß außerdem die Größe  $\beta/C_p\rho$  dieser Lösungen für den gesamten Bereich, in dem die Temperatur variiert wird, bestimmt werden. Dies kann erreicht werden, indem das photoakustische Signal ( $R$ ) einer Referenzsubstanz in reinem Lösungsmittel mit dem photoakustischen Signal ( $R'$ ) der Referenzsubstanz gelöst in nicht-reinem Lösungsmittel verglichen wird [71]. Gleichung

<sup>2</sup>Die Schallgeschwindigkeit in Wasser aus dem Toten Meer wurde zu  $v_{TM} = (1828 \pm 66)$  m/s bestimmt und ist damit etwa 1,3 mal größer als die Schallgeschwindigkeit in reinem Wasser.

3.5 behält ihre Gültigkeit, so daß für die beiden Systeme gilt:

$$R = kE_{abs} \frac{\beta}{C_p \rho} \quad (6.6)$$

$$R' = kE'_{abs} \frac{\beta'}{C'_p \rho'} \quad (6.7)$$

Aus Gleichung 6.6 und 6.7 folgt

$$\frac{\beta'}{C'_p \rho'} = \frac{R'/E'_{abs}}{R/E_{abs}} \frac{\beta}{C_p \rho}. \quad (6.8)$$

In Abbildung 6.8 ist die Größe  $\beta/C_p \rho$  für reines Wasser nach [93] und für ei-

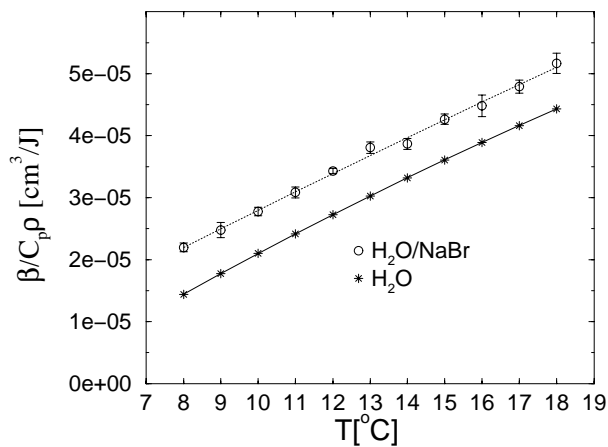


Abbildung 6.8: Effektiver thermischer Expansionskoeffizient  $\beta/C_p \rho$  für reines Wasser (nach [93]) und für salzhaltiges Wasser (0,2 M Natriumbromid) bestimmt nach Gleichung 6.8. Natriumchromat als Absorber (Referenzsubstanz).

ne natriumbromidhaltige wäßrige Lösung (0,2 M) dargestellt, die nach Gleichung 6.8 bestimmt wurde. Im dargestellten Temperaturbereich ist der effektive thermische Expansionskoeffizient von salzhaltigem Wasser (0,2 M NaBr) im Mittel um einen Faktor 1,25 größer als der von reinem Wasser. Da es keinen analytischen Ausdruck für den effektiven thermischen Expansionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur gibt und die Werte für  $C_p$ ,  $\rho$  und  $\beta$  selbst für reines Wasser lediglich tabelliert vorliegen [93], wurden die Meßwerte durch eine Parabel angepaßt und die daraus erhaltenen Daten für  $C_p \rho / \beta$  von H<sub>2</sub>O/(0,2 M NaBr)

verwendet. Bei diesem Vorgehen muß überprüft werden, ob der Absorber Natriumchromat innerhalb der Versuchszeit chemisch oder photochemisch mit Bromid reagiert. Dies ist nicht der Fall. Die Absorptionsspektren von Natriumchromat in  $\text{H}_2\text{O}$  und Natriumchromat in  $\text{H}_2\text{O}/(0,2 \text{ M NaBr})$  sind identisch. Auch nach der Photolyse der Natriumchromat- $\text{H}_2\text{O}/(0,2 \text{ M NaBr})$ -Lösung (3000 Laserpulse mit  $\lambda_{exc} = 348,8 \text{ nm}$ ,  $E_{abs} = 60 \mu\text{J}$ , Laserstrahldurchmesser  $d=0,7 \text{ mm}$ ) wurde keine Änderung der Extinktion im Spektrum des Chromats gefunden.

## 6.4 Titandioxidkolloide

Ziel war es, mit Hilfe der photoakustischen Kalorimetrie die Primärprozesse an Titandioxidkolloiden nach der Lichtabsorption zu untersuchen. In Kapitel 2 wurden mögliche Prozesse, die unmittelbar nach der Lichtabsorption in einem  $\text{TiO}_2$ -Partikel ablaufen, genannt. Unter diesen Primärreaktionen gibt es einige, die zu Wärme und damit zu einem meßbaren Schallsignal führen sollten. Für den Fall, daß die Wärmeprozesse im Bereich  $0,1\mu\text{s}$  bis etwa  $10\mu\text{s}$  liegen, sollten sie mit der LIOAC-Apparatur zeitlich aufgelöst werden können. Es wurde Fragen nachgegangen wie zum Beispiel: Was ergibt die Schallanalyse bei reinen  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden (ohne zusätzliche Redoxspezies), was wenn Redoxsubstanzen wie  $\text{Br}^-$  oder  $\text{SCN}^-$  zugegeben werden? Welchen Einfluß hat der pH-Wert der Lösung oder die Konzentration von Sauerstoff? Spielt die Größe der Partikel eine Rolle? Wie können die Ergebnisse einer Schallanalyse interpretiert werden? Untersucht wurden  $\text{TiO}_2$ -Kolloide mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm und von 2 nm. Die kolloidalen wäßrigen  $\text{TiO}_2$ -Lösungen wurden unter normaler Luft-Sauerstoffatmosphäre untersucht. Sämtliche Ergebnisse beziehen sich also auf kolloidale Titandioxid-Lösungen, die Sauerstoff enthalten. Ebenso beziehen sich alle nachfolgenden Ergebnisse auf saure  $\text{TiO}_2$ -Lösungen im pH-Bereich zwischen 1 und 3. Der pH-Wert wurde mit Perchlorsäure eingestellt.

### 6.4.1 2 nm Partikel

Die 2 nm  $\text{TiO}_2$  Kolloide wurden am Institut für Solarenergieforschung (ISFH) in Hannover hergestellt. Nach einem in [58] beschriebenen Verfahren wird Titantetrachlorid auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt und zu  $1^\circ\text{C}$  kaltem Wasser unter starkem Rühren hinzugegeben. Dabei bildet sich nach Gleichung 6.9



Titandioxid. Um die Ionenstärke zu reduzieren, wird die Kolloidlösung dialysiert und anschließend das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Zurück bleibt ein leicht gelbliches kristallartiges  $\text{TiO}_2$ -Pulver, das sich wieder zu klaren Suspensionen lösen läßt.

### 6.4.1.1 Charakterisierung

In einem typischen Experiment wurden 100 mg des Pulvers in 100 ml tridestilliertem Wasser aufgelöst. Dabei stellt sich ein pH-Wert von  $\text{pH}=2,6$  ein. Die Konzentration von 1 g/l entspricht einer Konzentration an monomerem  $\text{TiO}_2$  von  $12,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l. In Abbildung 6.9 ist ein Absorptionsspektrum einer Lösung mit einer Konzentration von 1 g/l des  $\text{TiO}_2$  Pulvers in Wasser dargestellt. Unterhalb

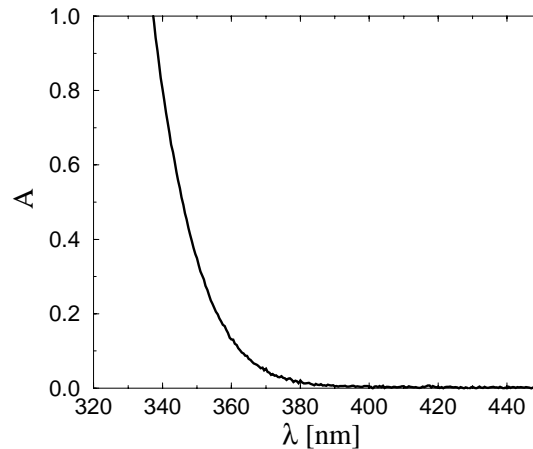


Abbildung 6.9: Absorptionsspektrum einer kolloidalen Lösung von  $\text{TiO}_2$  in Wasser mit einer Konzentration von 1 g/l. Die  $\text{TiO}_2$ -Kolloide haben einen mittleren Durchmesser von 2 nm.

von 380 nm beginnt die für  $\text{TiO}_2$  charakteristische Absorptionskante. Da  $\text{TiO}_2$  ein indirekter Halbleiter ist und somit bei der Absorption auch Phononen beteiligt sind, ist die Absorptionskante im Vergleich zu direkten Halbleitern weniger scharf ausgeprägt. Die kolloidalen  $\text{TiO}_2$  Lösungen sind im sichtbaren Spektralbereich perfekt transparent. Bei Wellenlängen größer als 400 nm ist keine Extinktion zu beobachten. Das heißt, diese Lösungen zeigen keinerlei Streueffekte; die Absorptionsspektren müssen nicht korrigiert werden, wie es beispielsweise bei größeren Partikeln (Abschnitt 6.4.2.2) der Fall ist. Für ein auf die gleiche Weise hergestelltes Pulver wurde in transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen ein Teilchendurchmesser von 24 Å ermittelt [4].

Nach Gleichung 2.3 berechnet sich die Anzahl von  $\text{TiO}_2$ -Molekülen pro Teilchen mit  $R = 1,2$  nm zu 266. (Eine etwas kleinere Anzahl ergibt Gleichung 2.6:  $N^P = 212$ ). Eine Konzentration von 1 g/l =  $12,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l an monomerem

TiO<sub>2</sub> entspricht daher einer Partikelkonzentration von

$$c^P = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} = 47 \mu\text{M}. \quad (6.10)$$

(Mit  $N^P = 212$  ergibt sich  $c^P = 59 \mu\text{M}$ ). Unter der Annahme sphärischer Partikel beträgt die Oberfläche  $O = 4\pi R^2 = 15 \text{ nm}^2$  und das Verhältnis Oberfläche zu Volumen  $O/V = 2,5 \text{ nm}^{-1}$ .

In der Literatur wird der Absorptionskoeffizient häufig mit  $\alpha$  bezeichnet. In dieser Arbeit ist  $\alpha$  schon durch den Anteil der absorbierten Lichtenergie, der in Wärme umgewandelt wird, belegt (Gleichung 3.1). Deshalb wird der Absorptionskoeffizient in dieser Arbeit mit  $\gamma$  bezeichnet. In der Literatur (z. B. [58]) ist der Absorptionskoeffizient durch Gleichung 6.11 definiert:

$$\gamma = \frac{2,303 \cdot 10^3 \rho}{lcM} A \quad (6.11)$$

$\gamma$ : Absorptionskoeffizient,

$\rho$ : Dichte von TiO<sub>2</sub>:  $\rho=3,9 \text{ g/cm}^3$ ,

$l$ : optische Weglänge:  $l=1 \text{ cm}$ ,

$c$ : molare Konzentration von TiO<sub>2</sub>

$M$ : Molmasse von TiO<sub>2</sub>:  $M = 79,9 \text{ g/mol}$ .

Gleichung 6.11 resultiert aus dem Lambert-Beer-Gesetz in seiner ursprünglichen exponentiellen Form; daher der Faktor  $1/\log e=2,303$ . Der Absorptionskoeffizient in Gleichung 6.11 hat in dieser Form die Dimension  $1/\text{cm}$ . In der Nähe der Bandkante steigt  $\gamma$  mit zunehmender Photonenenergie. Häufig wird eine Funktion des Typs

$$\gamma h\nu = k(h\nu - E_g)^n \quad (6.12)$$

$E_g$ : Bandlückenenergie,

gefunden [38]. Der Exponent  $n$  ist bei direkten Halbleitern  $n = 0,5$  und bei indirekten Halbleitern  $n = 2$ . Bei der Auftragung von  $\sqrt{\gamma h\nu}$  über  $h\nu$  sollte sich eine Gerade ergeben, da TiO<sub>2</sub> ein indirekter Halbleiter ist. Wäre TiO<sub>2</sub> ein direkter Halbleiter, sollte sich bei der Auftragung  $(\gamma h\nu)^2$  über  $h\nu$  eine Gerade ergeben. In Abbildung 6.10 sind beide Arten aufgetragen. Abbildung 6.10 spricht eindeutig gegen einen *direkten Halbleiter TiO<sub>2</sub>*. Für den *indirekten Halbleiter TiO<sub>2</sub>* ergibt

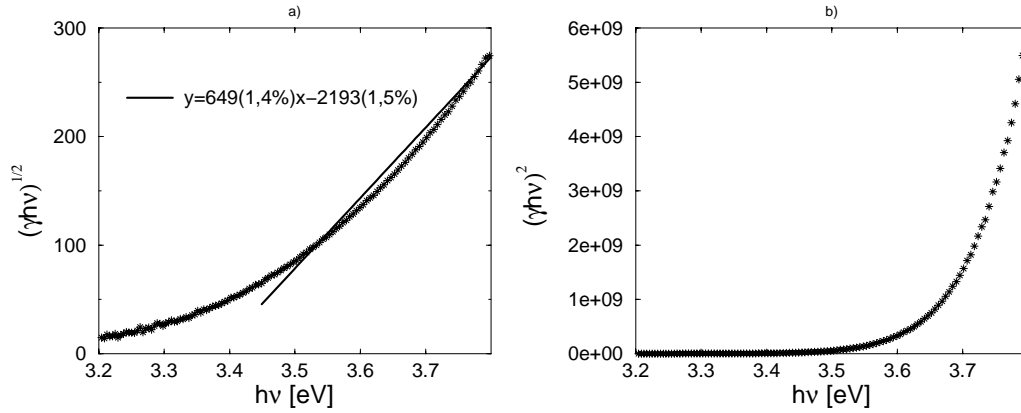


Abbildung 6.10: Ist  $\text{TiO}_2$  ein direkter Halbleiter? Nach Gleichung 6.12 sollte sich bei indirekten Halbleitern ( $n = 2$ ) bei der Auftragung a) eine Gerade ergeben, bei direkten Halbleitern ( $n = 0, 5$ ) im Fall b). Die Auftragung in Fall b) spricht gegen einen direkten Halbleiter  $\text{TiO}_2$ . Aus Abbildung a) wird für die Bandlückenenergie der 2 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikel aus dem Verhältnis Ordinatenachsenabschnitt zu Steigung  $E_g = (3,38 \pm 0,19)$  eV berechnet.

die Ausgleichsgerade in Abbildung 6.10a  $E_g = (3,38 \pm 0,19)$  eV. Allerdings ist die Auftragung, die man für einen indirekten Halbleiter erwartet (Abbildung 6.10a) nicht streng linear. Da oft solche Abweichungen von Gleichung 6.12 beobachtet werden, schlagen Kormann et al. [58] zur Bestimmung der Bandlücke von  $\text{TiO}_2$ -Teilchen eine Auftragung von  $\ln \gamma$  als Funktion der Photonenenergie vor. Diese Vorgehensweise basiert auf der *Urbach Regel* [63, 9]. Die Bandlückenenergie von Anatas-Einkristallen von 3,2 eV entspricht einem Wert von  $\ln \gamma = 6,5$ . Wird der Wert  $\ln \gamma = 6,5$  zugrundegelegt, kann die Bandlückenenergie abgeschätzt werden. Die Autoren schlagen vor,  $E_g$  aus dem linearen Bereich zwischen  $\ln \gamma = 7$  und  $\ln \gamma = 10$  zu ermitteln. In Abbildung 6.11 wird mit dieser Methode eine Bandlückenenergie von  $(3,36 \pm 0,07)$  eV ermittelt. Gegenüber der Bandlücke von Anatas Einkristallen resultiert eine Vergrößerung der Bandlücke von 160 meV. Kormann et al. [58] finden mit dieser Methode eine Bandlückenvergrößerung von 150 meV, was mit den Befunden dieser Arbeit sehr gut übereinstimmt.



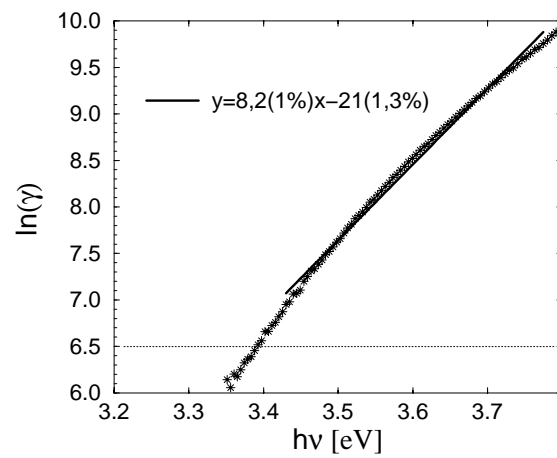


Abbildung 6.11: Ermittlung der Bandlückenenergie von  $\text{TiO}_2$  Kolloiden mit einem mittleren Durchmesser von 2 nm. Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Geraden  $\ln \gamma = 6,5$  ergibt eine Bandlückenenergie von  $(3,36 \pm 0,07)$  eV.

### 6.4.1.2 Schallanalysen

Die photoakustischen Transienten der 2 nm Partikel ( $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}^+$ ) können gut durch eine einkomponentige Signalanalyse angepaßt werden (Abbildung 6.12). In Abbildung 6.12 wird für  $\tau_1$  ein Wert von etwa 4 ns ermittelt, und die Transien-

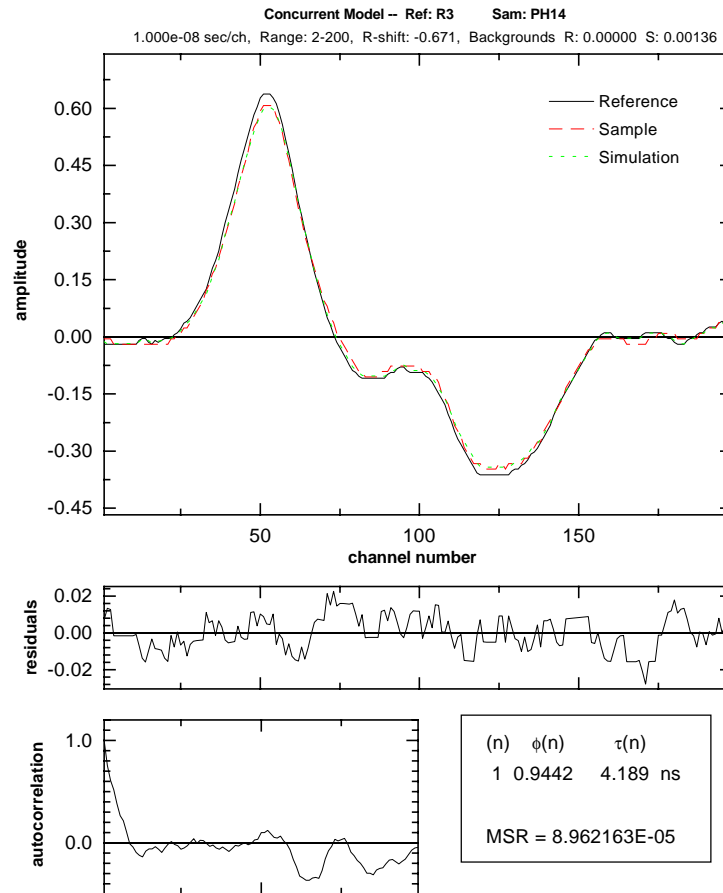


Abbildung 6.12: Analysebeispiel für eine Komponente ( $\Phi_1, \tau_1$ ). Reference: Natriumchromat, Sample:  $\text{TiO}_2$  ( $d=2\text{nm}$ ,  $1\text{ g/l}$ ), luftgesättigtes Wasser bei  $\text{pH}=1$  ( $\text{HClO}_4$ ) und  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{exc} = 348,5\text{ nm}$ ,  $E_{abs} = 57\ \mu\text{J}$ .

ten von Probe und Referenz werden um 7 ns zeitlich gegeneinander verschoben. Wird beispielweise  $\tau_1$  im Beispiel der Abbildung 6.12 auf 1 ps fixiert, ergeben sich für  $\Phi_1$ , MSR und backgrounds identische Werte, und es wird lediglich eine zeitliche Verschiebung um 0,8 ns ermittelt. Die Zeitkonstante  $\tau_1$  in Abbildung 6.12 ist

also nicht eindeutig bestimmbar. In Kapitel 4.3.2 wurde gezeigt, daß die Zeitkonstante  $\tau_1$  auch auf einen sehr kleinen Wert (z. B. 1 ns) fixiert werden kann. Die Zeitkonstante  $\tau_1$  sagt also lediglich aus, daß es einen sehr schnellen Wärmeprozess gibt, der mit der Meßapparatur jedoch nicht aufgelöst werden kann. Die Simulationen zeigten auch, daß es nicht sinnvoll ist, mehr als eine Komponente zur adäquaten Beschreibung der Transienten anzunehmen, wenn sich bei den Schallanalysen Residuen wie in Abbildung 6.12 ergeben. Im Beispiel der Abbildung 6.12 wird für  $\Phi_1$  ein Wert von 0,94 ermittelt. Laut Gleichung 3.16 wäre  $\Phi_1$  identisch mit dem Bruchteil  $\alpha$  der Anregungsenergie, der als Wärme erscheint. Das hieße, daß 94% der absorbierten Energie sehr schnell in Form von Wärme freigesetzt werden und die restlichen 6% innerhalb der Integrationszeit von 2  $\mu$ s gespeichert bleiben oder in Fluoreszenz umgesetzt werden. Der Energieerhaltungssatz (Gleichung 3.1) ließe sich dann durch Gleichung 6.13 ausdrücken.

$$E_a = \alpha E_a + \varphi_s E_s + \varphi_f E_f = \Phi_1 E_a + \varphi_s E_s + \varphi_f E_f \quad (6.13)$$

In Abschnitt 6.4.1.3 wird jedoch gezeigt, daß die Gleichsetzung von  $\sum_i \Phi_i = \alpha$  nur gilt, wenn keine Volumenänderungen aufgrund eines von Null verschiedenen Reaktionsvolumens auftreten. Deshalb wird die Diskussion von Gleichung 6.13 weiter unten fortgesetzt. Aus den in Abbildung 6.12 angegebenen Eckdaten berechnet sich die Molzahl absorbierter Photonen nach Gleichung 4.3 zu  $n = 43 \mu\text{M}$ . Die Partikelkonzentration beträgt  $c^P = 47 \mu\text{M}$ , so daß pro  $\text{TiO}_2$ -Partikel etwa 1 Photon absorbiert wird, was zu einem Elektron-Loch-Paar führt. Als Ergebnis dieses Abschnitts soll festgehalten werden, daß im Zeitfenster von wenigen  $\mu$ s lediglich ein sehr schneller Prozess ( $\Phi_1, \tau_1 \ll 100$  ns) zur Wärmeproduktion führt und daß ein Teil der absorbierten Energie in andere Energieformen umgewandelt wird.

### 6.4.1.3 Nicht-thermische Volumenänderungen

Beim Auftreten von nicht-thermischen Volumenänderungen sollte sich nach Gleichung 3.7 (Seite 21) bei der Auftragung von  $(S_{max}/n^S)/(R_{max}/n^R)$  gegen  $C_p\rho/\beta$  eine Gerade ergeben, aus deren Ordinatenachsenabschnitt der Anteil prompter Wärme  $\alpha$  und aus deren Steigung das Reaktionsvolumen  $\varphi_c\Delta V_c$  erhalten werden können. In Abbildung 6.13 ist das Verhältnis der auf die absorbierte Energie normierten Amplitudenmaxima der Untersuchungssubstanz  $\text{TiO}_2$  ( $S_{max}/n^S$ ) zum Amplitudenmaximum der Referenzsubstanz Natriumchromat ( $R_{max}/n^R$ ), gegen die temperaturabhängige Größe  $C_p\rho/\beta$  aufgetragen. Für das System ergibt sich

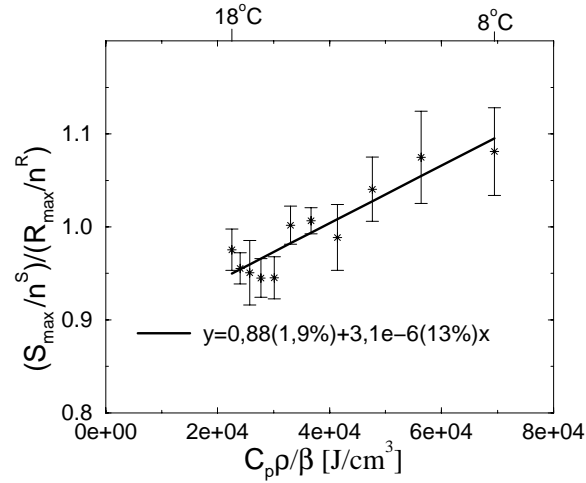


Abbildung 6.13: Auftragung von  $(S_{max}/n^S)/(R_{max}/n^R)$  gegen  $C_p\rho/\beta$  nach Gleichung 3.7 für das System  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+$  (2 nm, 1 g/l, pH1) vs. Natriumchromat.  $C_p\rho/\beta$  für reines Wasser wurde [93] entnommen. Der Ordinatenachsenabschnitt ergibt den Anteil prompter Wärme  $\alpha = 0,88$  und die Steigung der Geraden den Term  $\varphi_c\Delta V_c/E_a$ .

annähernd eine Gerade ( $y=\alpha+mx$ ), wobei ein positives Reaktionsvolumen zu erkennen ist (Geradensteigung  $m > 0$ ). Demnach tragen auch Volumenänderungen, die aus einer Änderung der molekularen Struktur resultieren, zum Schallsignal bei. Nach Gleichung 3.7 und Gleichung 3.8 gilt

$$\alpha = 1 - \sum_i \varphi_i \frac{E_i}{E_a} \quad (6.14)$$

und

$$m = \varphi_c \frac{\Delta V_c}{E_a} \quad (6.15)$$

Der Anteil prompter Wärme  $\alpha$  wird zu 0,88 ermittelt. Dadurch können Aussagen über die rechte Seite von Gleichung 6.14 gemacht werden. Wird Fluoreszenz<sup>3</sup> vernachlässigt, kann der im Experiment fehlende Energieanteil  $(1 - \alpha)E_a$  als gespeicherte Energie betrachtet werden. Der Energieerhaltungssatz lautet dann

$$E_a = \alpha E_a + \varphi_s E_s, \quad (6.16)$$

wobei  $\varphi_s$  die Quantenausbeute der Energiespeicherung und  $E_s$  die molare Energie des speichernden Zustandes bedeuten. Gleichung 6.16 sagt nur etwas über das Produkt  $\varphi_s E_s$  aus. Um eine der darin enthaltenen Größen zu erhalten, muß die andere bekannt sein. Zur Interpretation der Ergebnisse werden die Primärprozesse in Abbildung 6.14 angenommen, denen die möglichen Reaktionen 2.19-2.25 (Seite 13) zugrunde liegen. Die Prozesse, die zu dem Anteil prompter Wärme  $\alpha$  führen, sind die strahlungslose Rekombination der Elektron-Loch-Paare (Gleichung 2.19) und die Bildung der Radikale  $\text{OH}\cdot$  und  $\text{HO}_2\cdot$  (Gleichung 2.21 und 2.23). Die gespeicherte Energie wird der Reaktionsenthalpie der Bildung dieser Radikale aus  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zugeordnet. Da pro Teilchen im Mittel nur ein Photon absorbiert wird (das heißt, es wird nur ein Elektron-Loch-Paar pro Kolloid gebildet), kann pro Teilchen nur ein  $\text{HO}_2\cdot$ -Radikal und nur ein  $\text{OH}\cdot$ -Radikal entstehen. Mit der Bildung von Wasserstoffperoxid (Gleichung 2.25) ist also nicht zu rechnen. Der pK-Wert für das Gleichgewicht 6.17



beträgt 4,4 [22], so daß bei pH=1 vorwiegend  $\text{HO}_2\cdot$ - und nicht  $\text{O}_2^{\cdot-}$ -Radikale vorliegen. Unter Verwendung des Modells der Wasseroxidation und der gleichzeitigen Sauerstoffreduktion läßt sich Gleichung 6.16 mit der Gleichung 6.18 ausdrücken,

$$E_a = \alpha E_a + \varphi_{\text{OH}\cdot} \cdot \Delta H_{\text{OH}\cdot} \quad (6.18)$$

in welcher  $\varphi_{\text{OH}\cdot}$  stellvertretend für die Quantenausbeute der gleichzeitigen Bildung der Radikale  $\text{OH}\cdot$  und  $\text{HO}_2\cdot$  steht und  $\Delta H_{\text{OH}\cdot}$  für die Standardreaktionsenthalpie. Die Anregungswellenlänge betrug im Experiment 349 nm. Aus Gleichung 6.19

$$E_a = N_A h c / \lambda \quad (6.19)$$

$N_A$  : Avogadro-Konstante ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

---

<sup>3</sup>Fluoreszenz ist an  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden bisher nur mit einer sehr kleinen Quantenausbeute beobachtet worden [80, 81].

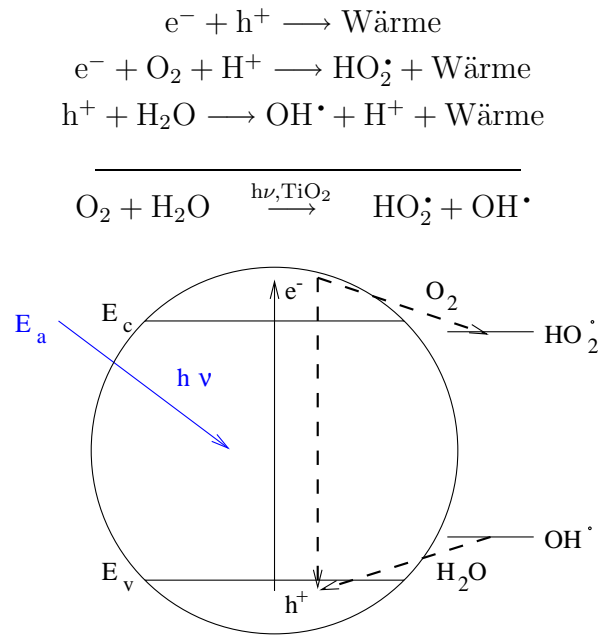


Abbildung 6.14: Schema der Prim\u00e4rprozesse nach der Lichtabsorption in 2nm  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden im System  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+$ . Die strahlungslose Rekombination der Elektron-Loch-Paare steht in Konkurrenz zur Radikalbildung. Beide Prozesse leisten einen Beitrag zum Anteil prompter W\u00e4rme  $\alpha$ . In Gegenwart von Sauerstoff werden die Radikale  $\text{HO}_2^\bullet$  und  $\text{OH}^\bullet$  gebildet, die auf der Zeitskala des Experiments ( $2 \mu\text{s}$ ) langlebig sind. Der im Experiment fehlende Anteil  $(1 - \alpha)E_a$  der absorbierten optischen Anregungsenergie wird der Energiespeicherung in diesen Radikalen zugeordnet.

$h$  : Plancksche Konstante ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ )

$c$  : Lichtgeschwindigkeit ( $2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ )

berechnet sich die absorbierte molare Energie zu  $E_a = 343 \text{ kJ/mol}$ . Die Standardreaktionsenthalpie kann bei Vernachl\u00e4ssigung der Entropieanteile durch die Standardpotentiale (vgl. Abbildung 2.2) abgesch\u00e4tzt werden:

$$\Delta H_{\text{OH}^\bullet} = \left( E(\cdot\text{OH}, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) - E(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{HO}_2^\bullet) \right) eN_A \quad (6.20)$$

$$\Delta H_{\text{OH}^\bullet} = (2,73 - (-0,05)) \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ VCmol}^{-1} = 268 \text{ kJ/mol}$$

In Gleichung 6.20 ist  $e$  die Elementarladung und  $N_A$  die Avogadrozahl. Mit  $\alpha = 0,88 \pm 0,017$  berechnet sich die Quantenausbeute f\u00fcr die Radikalbildung nach

Gleichung 6.18 zu  $\varphi_{\text{OH}\cdot} = 0,15 \pm 0,017$ .

$$\alpha = 0,88 \pm 0,017 \longrightarrow \varphi_{\text{OH}\cdot} = 0,15 \pm 0,017$$

Das Modell in Abbildung 6.14 stellt einen möglichen Erklärungsversuch dar. Der im photoakustischen Experiment fehlende Teil der absorbierten Energie könnte auch in Form von getrappten Ladungsträgern gespeichert sein. Wäre die Quantenausbeute für getrappte Ladungsträger bekannt, könnte nach Gleichung 6.16 die energetische Lage dieser Zustände abgeschätzt werden. Wäre umgekehrt die energetische Lage der getrappten Ladungsträger bekannt, könnte die Quantenausbeute bestimmt werden. Da jedoch weder die energetische Lage der getrappten Ladungsträger noch die Quantenausbeute bekannt sind, liefert ein Modell, das getrappte Ladungsträger beinhaltet, keine quantitativen Ergebnisse. In Kapitel 6.4.3 werden alternative Modelle diskutiert, die in Zusammenhang mit diesen und den nachfolgenden Ergebnissen stehen.

Abbildung 6.13 zeigt, daß die Primärprozesse mit einer Änderung der molekularen Struktur verbunden sind. Die Geradensteigung zeigt ein positives Reaktionsvolumen an. Derartige Phänomene wurden bislang nur an Molekülen, nicht jedoch an  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden untersucht. Zur Berechnung des molaren Reaktionsvolumens  $\Delta V_c$  wird die Quantenausbeute  $\varphi_c$  benötigt. Unter der Annahme, daß  $\Delta V_c$  mit der Radikalbildung korreliert ist ( $\varphi_c = \varphi_{\text{OH}\cdot}$ ), ergibt sich aus Gleichung 6.15 und Abbildung 6.13  $\Delta V_c = 6,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Eine intrinsische Volumenänderung der  $\text{TiO}_2$ -Kolloide ist nicht zu erwarten, vielmehr könnte  $\Delta V_c$  auf ein relativ kleines partielles Molvolumen des Wassers in der Umgebung des  $\text{TiO}_2$ -Teilchens zurückgeführt werden.  $\Delta V_c$  sollte der Reaktion



entsprechen gemäß  $\Delta V_c = \sum_i \nu_i V_i$ , wo  $V_i$  die partiellen Molvolumina der Reaktionsteilnehmer sind. Vermutlich wird dicht gepacktes Wasser in der Hydrathülle der  $\text{TiO}_2$ -Partikel zu  $\text{OH}\cdot$  oxidiert. Dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül in der Bruttoreaktion wäre dann ein kleineres partielles Molvolumen zuzuordnen als den übrigen Reaktionspartnern. Dies würde das hier gefundene positive molare Reaktionsvolumen plausibel machen. Da solche Volumeneffekte an  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden bislang nicht untersucht wurden, liegt kein Vergleich mit Literaturdaten vor. Zum Vergleich werden deshalb einige Daten genannt, die an anderen Systemen gemessen wurden. Bei der Bildung chemischer Bindungen ist  $\Delta V_c \approx -(10 - 30) \text{ cm}^3/\text{mol}$  [94].

Schmidt und Schütz [78] geben für die Dissoziation von Diphenylcyclopropenon  $(22 \pm 2, 5) \text{ cm}^3/\text{mol}$  an. Bei der Photoisomerisation von Cyaninfarbstoffen wird eine Volumenänderung von  $(29 \pm 17) \text{ cm}^3/\text{mol}$  gemessen, die im wesentlichen auf Lösungsmittelleffekte zurückgeführt wird [16]. Die Zahlenwerte sollen lediglich zeigen, daß das hier gemessene molare Reaktionsvolumen deutlich kleiner ist als die für andere Systeme publizierten Werte.

Der beobachtete nichtthermische Volumenbeitrag  $\Delta V_c$  führt dazu, daß die Amplitude des Schallsignals der Untersuchungssubstanz ( $\text{TiO}_2$ ), abhängig von der Temperatur, größer ist als diejenige der Referenzsubstanz (Natriumchromat). Das heißt, daß sich bei Schallanalysen  $\sum_i \Phi_i > 1$  ergeben kann, ohne daß dies eine Verletzung des Energieerhaltungssatzes bedeutet. Wird anstatt des Verhält-

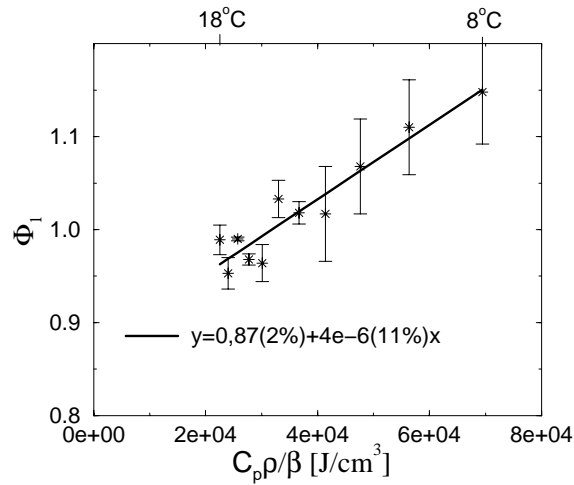


Abbildung 6.15: Amplitude  $\Phi_1$  einer einkomponentigen Signalanalyse gegen  $C_p \rho / \beta$  für das System  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+$  (2 nm, 1 g/l, pH1) vs. Natriumchromat.  $C_p \rho / \beta$  für reines Wasser wurde [93] entnommen.

nisses der Amplitudenmaxima  $((S_{max}/n^S)/(R_{max}/nR))$  der Parameter  $\Phi_1$  einer einkomponentigen Analyse über  $C_p \rho / \beta$  aufgetragen (Abbildung 6.15), erhält man nahezu das gleiche Ergebnis wie aus Abbildung 6.13. Offenbar ist  $\Phi_1(C_p \rho / \beta = 0)$  identisch mit dem Anteil prompter Wärme  $\alpha$ . Die Amplitude  $\Phi_1$  setzt sich demzufolge aus einem thermischen Anteil  $\Phi_1^{th}$  und einem nicht-thermischen Anteil  $\Phi_1^{con}$  zusammen:

$$\Phi_1 = \Phi_1^{th} + \Phi_1^{con} \quad (6.22)$$

$\Phi_1^{th}$  ist dabei identisch mit dem prompten Wärmeanteil  $\alpha$ . Abbildung 6.15 zeigt



ein positives Reaktionsvolumen an, so daß gilt

$$\Phi_1^{con} \geq 0 \quad (6.23)$$

Aus Gleichung 6.22 und Gleichung 6.23 folgt

$$\Phi_1 \geq \Phi_1^{th} \equiv \alpha \quad (6.24)$$

Gleichung 6.24 ergibt eine untere Grenze für die Quantenausbeute der Energiespeicherung. Zusammen mit Gleichung 6.16 folgt

$$\varphi_s \geq \frac{(1 - \Phi_1)E_a}{E_s} \quad (6.25)$$

Falls sich bei Schallanalysen  $\Phi_1 > 1$  ergibt, was beispielweise bei niedrigen Temperaturen um  $10^\circ\text{C}$  der Fall ist, verliert Gleichung 6.25 an Informationsgehalt. Sie besagt dann lediglich, daß die Quantenausbeute für die Energiespeicherung größer ist als ein negativer Wert. Werden jedoch Messungen analysiert, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, ergeben sich qualitativ gute Abschätzungen. Beispielsweise erhält man bei  $T=25^\circ\text{C}$  in Schallanalysen (Abbildung 6.12)  $\Phi_1 = 0,94$ . Die Abschätzung nach Gleichung 6.25 ergibt

$$\varphi_{\text{OH}\cdot} \geq \frac{(1 - \Phi_1)E_a}{\Delta H_{\text{OH}\cdot}}$$

$$\Phi_1 = 0,94 \longrightarrow \varphi_{\text{OH}\cdot} \geq 0,08$$

Im Vergleich dazu liefert die vollständige Analyse nach Gleichung 6.18 mit  $\alpha = 0,88$  die Quantenausbeute  $\varphi_{\text{OH}\cdot} = 0,15$ .

#### 6.4.1.4 $\text{TiO}_2/\text{Br}^-$

Nach Moser [64] werden an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche adsorbierte Bromidionen durch Löcher oxidiert:



Die gebildeten Bromatome reagieren anschließend sehr schnell mit Bromidionen aus der Lösung zum Dibromradikalanion:



Um die lichtinduzierte Bromidoxidation an  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden mittels der photoakustischen Kalorimetrie studieren zu können, muß man der Referenzsubstanz die

gleiche Menge an Bromid zusetzen wie der Testlösung. Nur dann sind die jeweiligen Transienten miteinander vergleichbar (Abschnitt 6.3). Diese Vorgehensweise setzt voraus, daß durch Zugabe von Bromid keine chemischen Reaktionen ablaufen und sich die optischen Eigenschaften der Referenzsubstanz nicht ändern. Für die Referenzsubstanz Natriumchromat/Natriumbromid ist diese Bedingung erfüllt (Abschnitt 6.3). Um den Einfluß von nichtthermischen Volumenänderungen auf das photoakustische Signal untersuchen zu können, muß die Größe  $\beta/C_p\rho$  für das bromidhaltige Wasser bekannt sein. Diese wurde in Abschnitt 6.3 bestimmt, so daß die Verhältnisse der Signalamplituden analog zu Abbildung 6.13 aufgetragen werden können. In Abbildung 6.16 ist das Ergebnis zusammen mit dem Ergebnis aus Abbildung 6.13 dargestellt. Da der Quotient  $\beta/C_p\rho$  von bro-

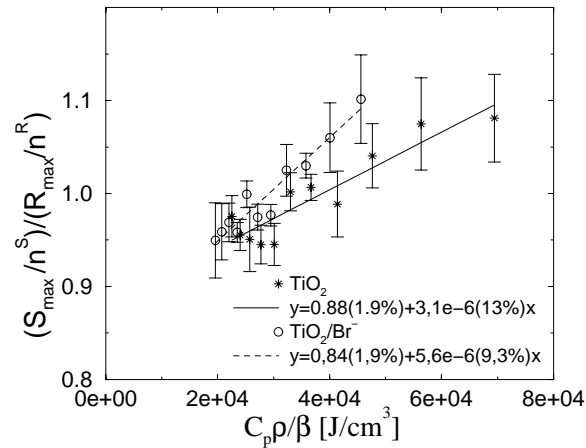
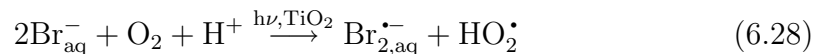


Abbildung 6.16: Auftragung von  $(S_{max}/n^S)/(R_{max}/n^R)$  gegen  $C_p\rho/\beta$  für das System  $\text{TiO}_2$  (2 nm, 1 g/l, pH1) ohne und mit  $\text{Br}^-$  (0,2 M),  $E_{abs} \approx 60 \mu\text{J}$ , Referenzsubstanz: Natriumchromat.  $C_p\rho/\beta$  für reines Wasser wurde [93] entnommen bzw. nach Gleichung 6.8 berechnet.

midhaltigem Wasser (0,2M NaBr) größer als von reinem Wasser ist (Abbildung 6.8), sind die Meßwerte von  $\text{TiO}_2/\text{Br}^-$  in Abbildung 6.16 zu kleineren Werten von  $C_p\rho/\beta$  verschoben.

Auch in Anwesenheit von Bromid wird ein positives Reaktionsvolumen gemessen. Für



ist  $\Delta V_c > 0$  zu erwarten, da  $\text{Br}_{\text{aq}}^-$  stärker hydratisiert ist als das größere  $\text{Br}_{2,\text{aq}}^{\bullet-}$  und

der Verbrauch von  $H_{aq}^+$  ebenfalls einen positiven Beitrag zu  $\Delta V_c$  leistet. Bei der Reaktion würde also ein Anteil dicht gepacktes Wasser der Hydrathülle als locker gepacktes Volumenwasser freigesetzt werden. Die Werte für den Anteil prompter Wärme  $\alpha$  und die Volumenänderung  $\varphi_c \Delta V_c$  sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Beim

System	$\alpha$	$\varphi_c \Delta V_c / E_a$ [cm <sup>3</sup> /μJ]	$\varphi_c \Delta V_c$ [cm <sup>3</sup> /mol]
TiO <sub>2</sub>	0,88 ± 1,9%	3,1 ± 13%	1,05 ± 0,4
TiO <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	0,84 ± 1,9%	5,6 ± 13%	1,9 ± 0,7

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Auftragung von  $(S_{max}/n^S)/(R_{max}/n^R)$  gegen  $C_p \rho / \beta$  für die Systeme TiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>/0,2M NaBr.  $\lambda_{exc} = 349$  nm, d=2 nm, pH1, 1 g/l. Referenzsubstanz: Natriumchromat.

reinen TiO<sub>2</sub>-Kolloid werden 88% der absorbierten Energie sofort in Wärme umgesetzt. In Anwesenheit von Bromid sinkt der prompte Wärmebeitrag auf 84%.

In [3] wird berichtet, daß das transiente optische Absorptionssignal der Löcher bei 475 nm in Gegenwart von Bromid kleiner wird, während das transiente Absorptionssignal von  $Br_2 \cdot^-$  bei 365 nm mit zunehmender Bromidkonzentration steigt. Dieser Befund läßt allerdings keine Rückschlüsse auf den Entstehungsweg zu. Im Fall eines direkten Lochtransfers an die adsorbierten Bromidionen stünden weniger Löcher für die Bildung von OH-Radikalen zur Verfügung; die Quantenausbeute für die OH-Radikalbildung würde also in Gegenwart von Bromid abnehmen. Für den Fall, daß Br<sup>-</sup> durch OH-Radikale oxidiert wird, würde deren transientes Absorptionssignal ebenfalls abnehmen.

Im photoakustischen Experiment ist für den Fall, daß die Bromidoxidation ausschließlich über OH-Radikale erfolgt (und diese mit der gleichen Quantenausbeute gebildet werden wie in Abwesenheit von Bromid), eine Zunahme des prompten Wärmeanteils  $\alpha$  gegenüber dem reinen Kolloid zu erwarten, da nach Abbildung 6.17 zusätzlich ein Teil von 1,05 eV ( $E(Br_2 \cdot^- / 2Br^-) - E(OH \cdot, H^+ / H_2O)$ ) in Form von Wärme freigesetzt wird. Die Ergebnisse in Tabelle 6.3 zeigen jedoch, daß  $\alpha$  in Gegenwart von Bromid kleiner ist als beim reinen Kolloid. Dieser Befund zeigt, daß ein direkter Lochtransfer vom Kolloid zum Bromid beteiligt sein muß. Die Bromidoxidation kann nicht ausschließlich über OH-Radikale erfolgen. Wird ein direkter Lochtransfer zugelassen, kann  $\alpha(TiO_2/Br^-) < \alpha(TiO_2)$  erklärt werden, da die Bromidoxidation in Konkurrenz zur strahlungslosen Rekombina-

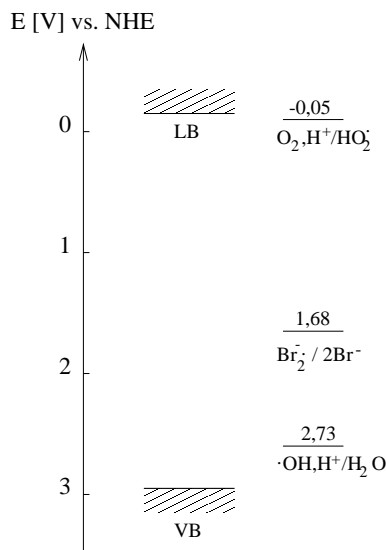


Abbildung 6.17: Ein-Elektronen-Redoxpotentiale bei pH=0 im Vergleich zu den Energiebändern von TiO<sub>2</sub> [91].

tion der Elektron-Loch-Paare und der OH-Radikalbildung steht. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß die Bromidoxidation auch über OH-Radikale erfolgt. Deshalb werden bei der nachfolgenden Interpretation sowohl die Reaktionen 6.26 und 6.27 als auch die in Gleichung 2.20 angenommen. Diese Aussagen stimmen mit den Ergebnissen von Gray und Stafford [35] überein, die bei der Oxidation von 4-Chlorphenol ebenfalls einen direkten Lochtransfer beobachten. Auch Bahnemann et al. [4] kommen bei der Untersuchung der Oxidation von Dichloressigsäure und Rhodanid zu dem Schluß, daß es einen direkten Lochtransfer gibt.

Zur Interpretation der Ergebnisse wird das Modell aus Abbildung 6.14 durch die Bromidoxidation ergänzt (Abbildung 6.18). Im Falle der parallelen Bildung von OH<sup>•</sup>- und Br<sub>2</sub><sup>•-</sup> Radikalen gilt Gleichung 6.29

$$E_a = \alpha E_a + \varphi_{\text{OH}^\cdot} \cdot \Delta H_{\text{OH}^\cdot} + \varphi_{\text{Br}_2^{\cdot-}} \cdot \Delta H_{\text{Br}_2^{\cdot-}}, \quad (6.29)$$

in der die Quantenausbeute  $\varphi_{\text{OH}^\cdot}$  und die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H_{\text{OH}^\cdot}$  analog zu Gleichung 6.18 definiert sind ( $E_a = 343 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{OH}^\cdot} = 268 \text{ kJ/mol}$ ).  $\varphi_{\text{Br}_2^{\cdot-}}$  ist die Quantenausbeute für die Bromidoxidation.  $\Delta H_{\text{Br}_2^{\cdot-}}$  wird mit einer zu Gleichung 6.20 analogen Beziehung zu  $173 \text{ kJ/mol}$  berechnet. Aus Gleichung 6.29 sind  $\varphi_{\text{OH}^\cdot}$  und  $\varphi_{\text{Br}_2^{\cdot-}}$  nicht ohne weitere Annahmen berechenbar (eine Gleichung für zwei Unbekannte). Zunächst werden die Quantenausbeuten grob geschätzt:

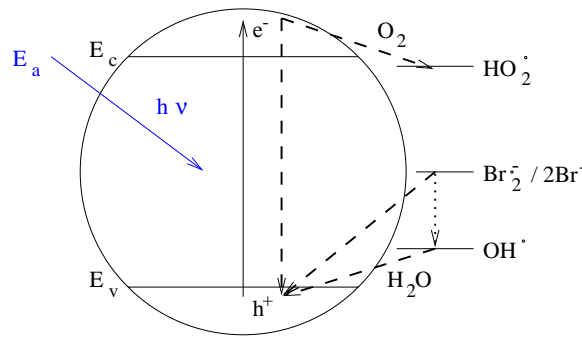


Abbildung 6.18: Schema der Primärprozesse nach der Lichtabsorption in 2 nm  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden im System  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+, \text{Br}^-$ . Die strahlungslose Rekombination der Elektron-Loch-Paare steht in Konkurrenz zur Radikalbildung. In Gegenwart von Sauerstoff werden die Radikale  $\text{HO}_2^\bullet$  und  $\text{OH}^\bullet$  gebildet. Bromidionen können in Konkurrenz zur strahlungslosen Rekombination durch Valenzbandlöcher oxidiert werden und reagieren nach Gleichung 6.27 sehr schnell zum Dibromradikalanion.

Aus  $\varphi_{\text{OH}^\bullet} \cdot \Delta H_{\text{OH}^\bullet} \geq 0$  und Gleichung 6.29 folgt

$$\varphi_{\text{Br}_2^{\bullet-}} \leq \frac{(1 - \alpha) E_a}{\Delta H_{\text{Br}_2^{\bullet-}}}$$

$$\alpha = 0,84 \pm 0,016 \longrightarrow \varphi_{\text{Br}_2^{\bullet-}} \leq 0,32 \pm 0,016,$$

Es sind in der Literatur Quantenausbeuten für das System  $\text{TiO}_2/\text{Br}^-$  veröffentlicht, die kleiner als 0,32 sind [64]. Das Gleichheitszeichen ist also sicher nicht richtig. Das spricht dafür, daß die Wasseroxidation auch in Anwesenheit von Bromid abläuft. Aus  $\varphi_{\text{Br}_2^{\bullet-}} \cdot \Delta H_{\text{Br}_2^{\bullet-}} \geq 0$  und Gleichung 6.29 folgt

$$\varphi_{\text{OH}^\bullet} \leq \frac{(1 - \alpha) E_a}{\Delta H_{\text{OH}^\bullet}}$$

$$\alpha = 0,84 \pm 0,016 \longrightarrow \varphi_{\text{OH}^\bullet} \leq 0,2 \pm 0,016.$$

Da die Quantenausbeute für die Wasseroxidation an  $\text{TiO}_2$  in Anwesenheit von Bromid sicher nicht größer ist als in reinem Wasser, ist der Fall  $0,15 \leq \varphi_{\text{OH}^\bullet} \leq 0,2$  auszuschließen. Nach Moser und Grätzel [64] beträgt die Quantenausbeute für die Bromidoxidation bei 5 nm Partikeln,  $\text{pH}=1$  und einer Bromidkonzentration von 0,2 M etwa 0,2. Wird dieser Literaturwert übernommen, berechnet sich die Quantenausbeute für die OH-Radikalbildung aus Gleichung 6.29 zu 8%.

$$\alpha = 0,84 \pm 0,016 \xrightarrow{\varphi_{\text{Br}_2^{\bullet-}}=0,2} \varphi_{\text{OH}^\bullet} = 0,08 \pm 0,016$$

Unter Verwendung des angegebenen Literaturwertes ergibt sich also, daß sowohl die Wasseroxidation (Gleichung 2.20) als auch die Bromidoxidation (Gleichung 6.26 und 6.27) an den untersuchten 2 nm  $\text{TiO}_2$  Partikeln abläuft. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, daß ein direkter Lochtransfer an der Bromidoxidation beteiligt ist.

#### 6.4.1.5 pH-Abhängigkeit

Die photoakustischen Transienten von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln ( $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+$ ) mit einem Durchmesser von 2 nm können im Bereich  $\text{pH}=1$  bis 3 mit einer ein-komponentigen Analyse ( $\Phi_1, \tau_1$ ) gut angepaßt werden. In Abbildung 6.12 wurde eine Analyse bei  $\text{pH}=1$  gezeigt und in Abbildung 6.19 ist ein weiteres Beispiel bei  $\text{pH}=2,5$  dargestellt. Die Mittelwerte von  $\Phi_1$ , die sich aus je 5 Transienten ergeben,

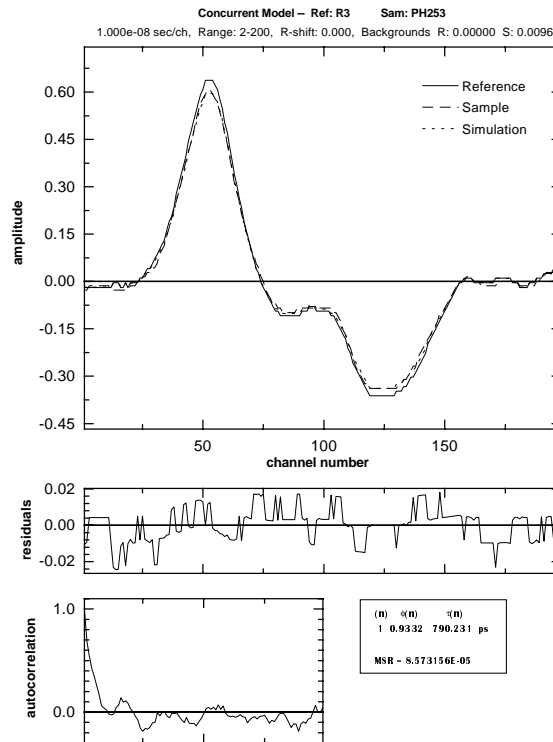


Abbildung 6.19: Analysebeispiel für eine Komponente ( $\Phi_1, \tau_1$ ). Reference: Natriumchromat, Sample:  $\text{TiO}_2$  ( $d=2\text{nm}$ ,  $1\text{ g/l}$ ), luftgesättigtes Wasser bei  $\text{pH}=2,5$  ( $\text{HClO}_4$ ) und  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{exc} = 349\text{ nm}$ ,  $E_{abs} = 60\ \mu\text{J}$

zeigt Abbildung 6.20. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen  $\Phi_1$  und dem pH-

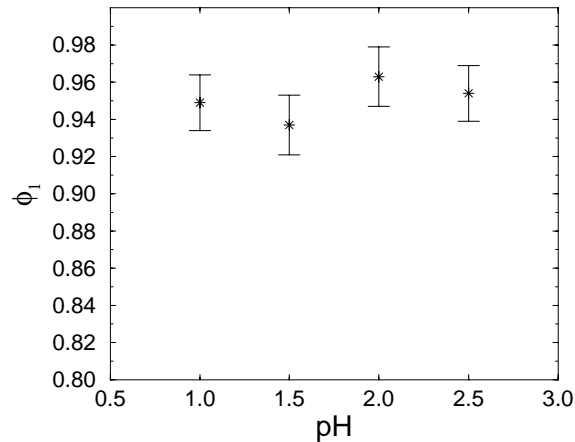


Abbildung 6.20: Amplitude  $\Phi_1$  einer einkomponentigen Schallanalyse ( $\text{TiO}_2$  ( $d=2\text{nm}$ ,  $1\text{ g/l}$ ), luftgesättigtes Wasser,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{exc} = 349\text{ nm}$ ,  $E_{abs} = 60\ \mu\text{J}$  vs. Natriumchromat) bei verschiedenen pH-Werten. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen  $\Phi_1$  und dem pH-Wert ist nicht zu erkennen. Im Mittel ergibt sich  $\Phi_1 = 0,95 \pm 0,01$ .

Wert ist nicht festzustellen. Im Mittel ergibt sich bei  $T=25^\circ\text{C}$ :  $\Phi_1 = 0,95 \pm 0,01$ . Die Abschätzung der Quantenausbeute für die Radikalbildung ergibt nach Gleichung 6.25

$$\varphi_{\text{OH}\cdot} \geq \frac{(1 - \Phi_1)E_a}{\Delta H_{\text{OH}\cdot}}$$

$$\Phi_1 = 0,95 \pm 0,01 \longrightarrow \varphi_{\text{OH}\cdot} \geq 0,06 \pm 0,01$$

Aus  $\alpha = 0,88$  bei  $\text{pH}=1$  wurde im Abschnitt 6.4.1.4  $\varphi_{\text{OH}\cdot} = 0,15 \pm 0,017$  ermittelt. Da sich bei konstanter Temperatur ( $25^\circ\text{C}$ ) kein Einfluß des pH-Wertes in den Analysen bemerkbar machte, ist nicht zu erwarten, daß die Variation von  $C_p \varrho / \beta$  zu einem anderen Wert für  $\alpha$  führt. Ein Einfluß des pH-Wertes auf die Quantenausbeute der Wasseroxidation (Gleichung 2.21) ist auch nicht zu erwarten, da das Standardpotential von  $2,73\text{ V}$  vs. NHE (vgl. Abbildung 2.2) die gleiche pH-Abhängigkeit wie das Potential des Valenzbands von  $\text{TiO}_2$  (Gleichung 2.2) zeigt. Hingegen ist das Redoxpotential  $E(\text{Br}_2\cdot^-/2\text{Br}^-)$  pH-unabhängig, so daß die Quantenausbeute für die Bromidoxidation wegen der stärker werdenden Konkurrenz der Wasseroxidation mit steigendem pH-Wert abnimmt [64]. Die Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Bromidoxidation war technisch nicht zu realisieren, da die Kolloidlösungen bei  $\text{pH} > 1$  ausfielen oder zumindest eine

merkliche Änderung der Absorptions- bzw. Streueigenschaften zeigten, ähnlich zu der Spektrenveränderung beim Durchleiten von Gasen (Abbildung 6.21 weiter unten).

#### 6.4.1.6 $\text{TiO}_2/\text{O}_2$

Nach Gleichung 2.23 sollte die Geschwindigkeit der Sauerstoffreduktion von der Sauerstoffkonzentration abhängen. Eine Erhöhung von  $c(\text{O}_2)$  hätte eine Zunahme der  $\text{HO}_2$ -Radikalbildung zur Folge. Die Zunahme der Quantenausbeute für die Radikalbildung sollte sich im photoakustischen Experiment durch eine Abnahme der Signalamplitude mit steigender Sauerstoffkonzentration bemerkbar machen. Alle bisher gezeigten Ergebnisse bezogen sich auf luftgesättigte  $\text{TiO}_2$ -Lösungen die zwar Sauerstoff enthielten, dessen Konzentration aber nicht variiert wurde. Üblicherweise kann die Sauerstoffkonzentration in Lösungen durch das Durchleiten von Gasen geregelt werden. Wird eine Lösung mit inerten Gasen wie Stickstoff oder Argon gespült, erhöht sich deren Partialdruck. Da der Gesamtdruck konstant ist, erniedrigt sich der Partialdruck von Sauerstoff, was eine Abnahme der Sauerstoffkonzentration zur Folge hat. Dieses Verfahren konnte beim System Benzophenon in Acetonitril (Kapitel 6.2) auch erfolgreich zur Minimierung der Sauerstoffkonzentration angewandt werden. Umgekehrt kann die Sauerstoffkonzentration in der Lösung erhöht werden, wenn diese mit Sauerstoff gespült wird. Durch Gasgemische (zB.  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ) können verschiedene Sauerstoffkonzentrationen eingestellt werden. Bei den kolloidalen Titandioxid-Lösungen führt diese Methode jedoch zu Schwierigkeiten. Sowohl die 2 nm  $\text{TiO}_2$ -Lösungen als auch die 20 nm  $\text{TiO}_2$ -Lösungen (Abschnitt 6.4.2) zeigten beim Durchleiten von Gasen wie Sauerstoff oder Argon eine Änderung der Absorptions- bzw. Streueigenschaften. Abbildung 6.21 zeigt, daß sich der Streuanteil der Extinktion nach dem Durchleiten von Sauerstoff bzw. Argon deutlich erhöht. Dies läßt darauf schließen, daß die Kolloide agglomerieren, wenn durch die kolloidale  $\text{TiO}_2$ -Lösung Gase geleitet werden. Da das Spülen mit Gasen zu unerwünschten Systemveränderungen führt, ist es keine geeignete Methode, um beispielweise die Abhängigkeit des photoakustischen Signals von der Sauerstoffkonzentration zu untersuchen. Die Sauerstoffkonzentration der kolloidalen  $\text{TiO}_2$ -Lösungen wurde deshalb mittels  $\text{O}_2$ -Überdruck eingestellt. Dazu wurden die Lösungen in einer Kalorimeterbombe 3 Stunden unter einen Sauerstoffdruck von 25 atm gebracht. Dabei diffundiert Sauerstoff in die Lösung, so daß diese stark mit Sauerstoff angereichert ist. Dieses Verfahren führt



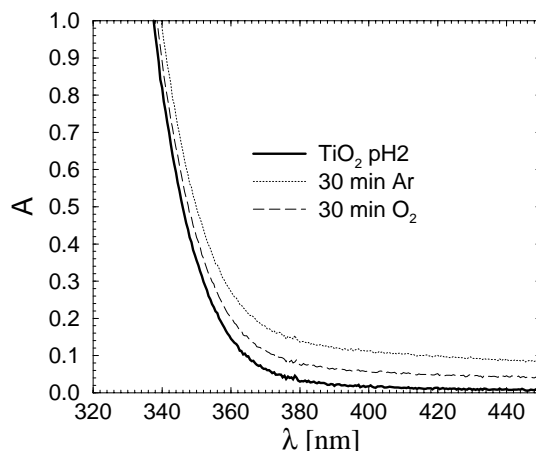


Abbildung 6.21: Absorptionsspektren einer  $\text{TiO}_2$ -Lösung (2 nm Partikel, 1 g/l) mit  $\text{pH}=2$  vor und nach dem Durchleiten von Sauerstoff bzw. Argon. Nach der Gaspülung ist eine deutliche Extinktionszunahme zu beobachten. Da die Extinktion vorwiegend im Bereich  $\lambda > 380$  nm größer wird, ist die Zunahme dem Streuanteil zuzuschreiben.

zu keinerlei Trübung der Lösungen. Die Absorptionsspektren sind vor und nach der  $\text{O}_2$ -Anreicherung identisch. Die Agglomeration beim Durchleiten von Gasen muß deshalb physikalischen Ursprungs sein. Denkbar ist, daß die Kolloide in der turbulenten Lösung zusammenstoßen und sich dadurch größere  $\text{TiO}_2$ -Partikel bilden. Unter Normaldruck diffundiert der Sauerstoff wieder aus der Lösung heraus. Die Sauerstoffkonzentration in der Lösung nimmt nach dem Öffnen der Kalorimeterbombe langsam mit der Zeit ab. Der Einfluß der Sauerstoffkonzentration kann also durch zeitabhängige Messungen verfolgt werden. Nach [93] ist die Größe  $\beta/C_p\rho$  für sauerstoffreies Wasser tabelliert. Es muß davon ausgegangen werden, daß die thermoelastischen Eigenschaften von Wasser sich mit der Sauerstoffkonzentration ändern. Deshalb wurde mit der Referenzlösung gleich verfahren wie mit der  $\text{TiO}_2$ -Lösung.

Die Amplitude  $\Phi_1$  einer einkomponentigen Analyse der  $\text{TiO}_2$ -Lösung, die Sauerstoff unter Normaldruck enthält, ergibt sich zu  $\Phi_1 = 0,98 \pm 0,01$ . Die Amplitude  $\Phi_1$  einer einkomponentigen Analyse der stark mit Sauerstoff angereicherten  $\text{TiO}_2$ -Lösung ist  $\Phi_1 = 0,97 \pm 0,02$ . Die Abschätzung der Quantenausbeute für die Radikalbildung ergibt nach Gleichung 6.25

$$\Phi_1 = 0,98 \pm 0,01 \longrightarrow \varphi_{\text{OH}\cdot} \geq 0,03 \pm 0,01$$

$$\Phi_1(O_2) = 0,97 \pm 0,02 \longrightarrow \varphi_{OH\cdot} \geq 0,04 \pm 0,02.$$

Es ist also keine signifikante Zunahme der Quantenausbeute  $\varphi_{OH\cdot}$  der Wasseroxidation, die gleichbedeutend ist mit der Quantenausbeute der Sauerstoffreduktion  $\varphi_{HO_2\cdot}$  (Abbildung 6.14, Seite 78), nachzuweisen. Unmittelbar nach dem Öffnen der Kalorimeterbombe ist die Sauerstoffkonzentration der Lösung am größten. Bei späteren Messungen, bei denen eine kleinere  $O_2$ -Konzentration vorliegt, ergeben sich praktisch noch die gleichen Amplituden  $\Phi_1$ . Eine Änderung der Quantenausbeute für die Sauerstoffreduktion ist somit nicht nachweisbar. In den einkomponentigen Schallanalysen der  $TiO_2/O_2$ -Transienten ist die mittlere quadratische Abweichung  $MSR=1,6\cdot 10^{-4}$  etwa doppelt so groß wie bei den Messungen unter Luft-Sauerstoff-Atmosphäre. Die Transienten in Gegenwart von Sauerstoff lassen sich also mit einer Komponente schlecht anpassen, was bedeuten könnte, daß die Konzentration von  $O_2$  doch einen Einfluß auf die Quantenausbeuten der Radikalbildung hat. Eine wesentlich bessere Anpassung der Transienten ergibt eine 2-komponentige Analyse, bei der teilweise eine negative 2. Komponente berechnet wird (Abbildung 6.22). Nach dem Öffnen der Kalorimeterbombe

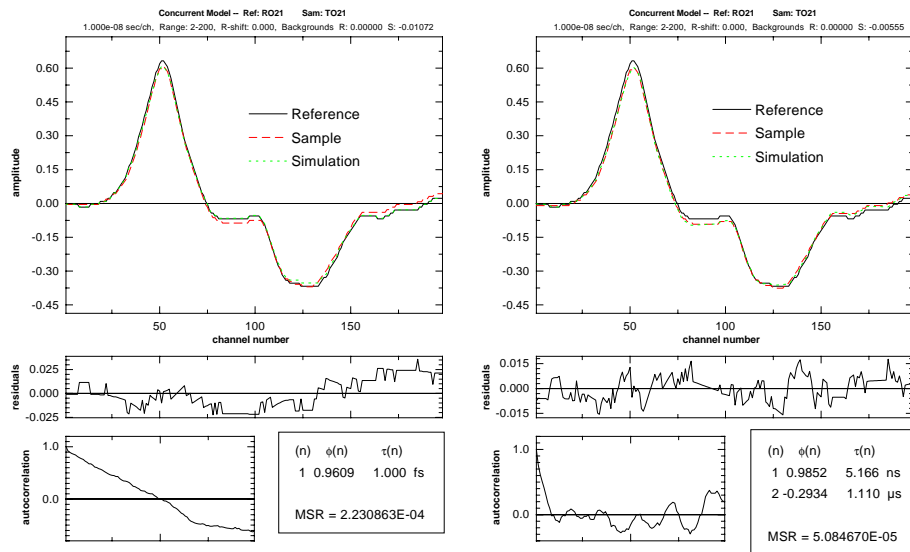


Abbildung 6.22: Vergleich einer einkomponentigen Analyse mit einer zwei-komponentigen Analyse des Systems  $TiO_2/O_2$  (2 nm Partikel, 1 g/l, pH=2,4,  $E_{abs} = 56 \mu J$   $\lambda_{exc} = 348,8 \text{ nm}$ ) vs. Kaliumdichromat.

wurden im Abstand von einigen Minuten Schallsignale aufgezeichnet. In Tabelle

t [min]	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\tau_2 \mu\text{s}$
0	0,99	-0,29	1,1
1	0,96	-0,22	1,0
5	0,97	0,02	1,6
6	0,95	0,35	1,7

Tabelle 6.4: Ergebnisse einer zweikomponentigen Schallanalyse des Systems  $\text{TiO}_2/\text{O}_2$  (2 nm Partikel, 1 g/l, pH=2,4,  $E_{abs} = 56 \mu\text{J}$ ,  $\lambda_{exc} = 348,8 \text{ nm}$ ) vs. Kaliumdichromat. Nach dem Öffnen der Kalorimeterbombe wurden im Abstand von einigen Minuten Schallsignale aufgezeichnet. Im Mittel ergibt sich  $\Phi_1 = 0,96 \pm 0,01$ ,  $\Phi_2 = -0,04 \pm 0,25$ .

6.4 sind zweikomponentige Analyseergebnisse dieser Transienten aufgelistet. Die zweite Komponente hat vermutlich nicht die Bedeutung einer thermischen Volumenänderung oder eines Reaktionsvolumens. Wahrscheinlicher ist, daß die Schallsignale durch Sauerstoffbläschen beeinflusst werden und die Komponente  $\Phi_2$ ,  $\tau_2$  versucht, diese Artefakte zu eliminieren. Die Abnahme der Amplitude  $\Phi_1$  mit abnehmender Sauerstoffkonzentration kann ebenfalls ein Artefakt sein, der durch Sauerstoffbläschen zustandekommt. Im Mittel ergibt sich für  $\Phi_1 = 0.96 \pm 0,01$ , was sich nicht wesentlich von dem Wert einer einkomponentigen Analyse ohne Sauerstoff unterscheidet. Bei der Untersuchung der pH-Abhängigkeit hat sich praktisch der gleiche Wert für  $\Phi_1$  ergeben. Dieses Ergebnis bedeutet nicht, daß die Sauerstoffkonzentration keinen Einfluß auf die Reaktivität von  $\text{TiO}_2$  hat. Nach Gleichung 2.23 wird eine Abnahme des *thermischen* Signals bei erhöhter Sauerstoffkonzentration erwartet, da die Quantenausbeute für die Sauerstoffreduktion steigt, dadurch mehr Energie gespeichert wird und weniger in Form von Wärme an das Lösungsmittel abgegeben wird. In den Abschnitten 6.4.1.3 und 6.4.1.4 hat sich jedoch gezeigt, daß die Radikalbildung mit einem positiven Reaktionsvolumen verbunden ist. Das heißt, daß mit zunehmender Quantenausbeute auch eine größere Schallamplitude verknüpft ist. Die Abnahme des thermischen Signals kann deshalb nicht beobachtet werden, weil gleichzeitig das Signal aufgrund von nicht-thermischen Volumenänderungen zunimmt. Um aus photoakustischen Experimenten etwas über den Einfluß der Sauerstoffkonzentration erfahren zu können, müßten wie bei der Bromidoxidation (Abschnitt 6.4.1.4) temperaturabhängige Messungen gemacht werden. Mit dem beschriebenen Versuchsaufbau

sind derartige Untersuchungen noch nicht möglich.

#### 6.4.1.7 Fazit

Die photoakustischen Transienten der 2 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikel ( $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+$ ) lassen sich gut durch einkomponentige Analysen anpassen. Die Schallanalysen belegen, daß ein Teil der absorbierten molaren Energie,  $\alpha = 0,88$ , sehr schnell ( $\tau_1 \ll 100$  ns) in Form von Wärme an das Lösungsmittel abgegeben wird. Die restlichen 12% liegen außerhalb des Beobachtungsfensters von etwa  $2 \mu\text{s}$  und werden demnach auf dieser Zeitskala gespeichert. Dieser Befund zeigt, daß bei reinen  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden in wäßriger, luftgesättigter Lösung lichtinduzierte Redoxreaktionen ablaufen. Die quantitative Interpretation der Ergebnisse erfordert ein Modell. Unter der Annahme, daß die gespeicherte Energie in den Radikalen  $\text{HO}_2^\bullet$  und  $\text{OH}^\bullet$  steckt, wird die Quantenausbeute für ihre Bildung zu 15% berechnet.

Wird das gleiche Modell zugrunde gelegt, kann die lichtinduzierte Bromidoxidation an  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden interpretiert werden. Die Ergebnisse der photoakustischen Experimente zeigen, daß die Bromidoxidation in Konkurrenz zur strahlungslosen Rekombination und in Konkurrenz zur Wasseroxidation steht. Unter Verwendung eines Literaturwertes für die Quantenausbeute der Bromidoxidation von 20% [64] wird die Quantenausbeute für die Wasseroxidation im System  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+, \text{Br}^-$  zu 8% berechnet. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß ein direkter Lochtransfer an der Bromidoxidation beteiligt ist.

Bei allen photoakustischen Studien der 2 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikel zeigte sich, daß Volumeneffekte auftreten, die nicht thermischer Herkunft sind. Diese nichtthermischen Volumenänderungen resultieren vermutlich aus einer Änderung der Bindungsverhältnisse von Wassermolekülen an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit (1-2%) wurde kein Einfluß des pH-Wertes und der Sauerstoffkonzentration auf die lichtinduzierten Primärreaktionen an den 2 nm  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden beobachtet.

## 6.4.2 20 nm Partikel

Die 20 nm TiO<sub>2</sub>-Kolloidlösung wurde am Hahn-Meitner-Institut Berlin durch Hydrolyse von Titan-tetraisopropoxid hergestellt (Gleichung 6.30).



Der entstandene Isopropylalkohol wird verdampft und es bleibt eine wäßrige kolloidale TiO<sub>2</sub>-Lösung zurück. Die Konzentration an monomerem TiO<sub>2</sub> der Stammlösung betrug  $c_{\text{TiO}_2} = 0,3 \text{ mol/l}$ . Der pH-Wert von Eins diente zur Stabilisierung der Kolloide (vgl. Kapitel 2.2) und wurde mit Perchlorsäure eingestellt. Kühl und dunkel gelagert, war die Stammlösung über mehrere Wochen stabil.

### 6.4.2.1 Charakterisierung

In einem typischen Experiment wurde 1 ml der Stammlösung mit tridestilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt, wobei pH=3 resultierte. Niedrigere pH-Werte wurden durch Zugabe weniger Tropfen Perchlorsäure eingestellt.

Mittels Dynamischer Lichtstreuung wurde ein mittlerer Teilchendurchmesser von 20 nm ermittelt (Abbildung 6.23).<sup>4</sup> Bei der Dynamischen Lichtstreuung wird das von der kolloidalen TiO<sub>2</sub>-Lösung gestreute Licht in der Zeitdomäne registriert. Die Kolloide führen eine *Brownsche Molekularbewegung* in der Lösung aus, so daß die Intensität des gestreuten Lichts in einem festen Raumwinkel zeitlich schwankt. Aus der zeitlichen Fluktuation des gestreuten Lichtes kann mittels des *Stokeschen Reibungsgesetzes* (in das neben der Viskosität des Lösungsmittels und der Geschwindigkeit auch die Teilchengröße eingeht) auf den Radius der lichtstreuenden Teilchen geschlossen werden [25]. Neben den kleinen 20 nm Partikeln wurden Agglomerate mit einem Durchmesser von 800 nm detektiert, deren Häufigkeit jedoch unter einem Prozent ist.

Nach Gleichung 2.3 berechnet sich die Anzahl von TiO<sub>2</sub>-Molekülen pro Teilchen mit  $R = 10 \text{ nm}$  zu 154000. (Eine etwas kleinere Anzahl ergibt Gleichung 2.6:  $N^P = 123000$ ). Eine Konzentration von  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  an monomerem TiO<sub>2</sub> entspricht daher einer Partikelkonzentration von

$$c^P = 1,95 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}. \quad (6.31)$$

---

<sup>4</sup>Die Messungen wurden am Institut für Kristallographie der FU-Berlin (Dr. Georgalis) durchgeführt.

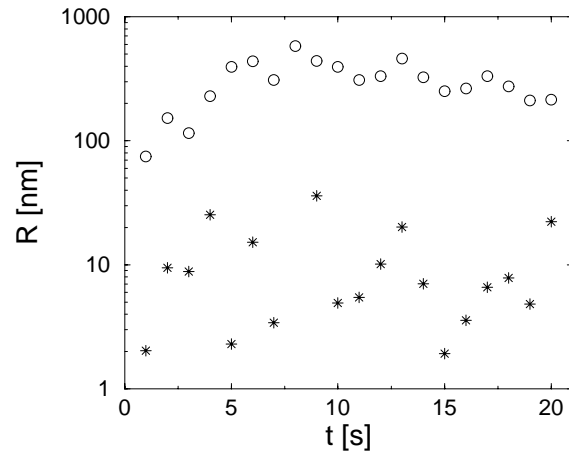


Abbildung 6.23: Radius von  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden bestimmt mittels Dynamischer Lichtstreuung. Detektiert werden zwei Größenspezies: Teilchen mit einem mittleren Radius von 10 nm (\*) und Teilchen mit einem Radius von etwa 400 nm (o). Die größeren Teilchen sind Agglomeraten zuzuordnen, deren Häufigkeit jedoch unter einem Prozent der kleinen Partikel liegt.

(Mit  $N^P = 123000$  ergibt sich  $c^P = 2,44 \cdot 10^{-8}$  mol/l). Unter der Annahme sphärischer Partikel beträgt die Oberfläche  $O = 4\pi R^2 = 1257 \text{ nm}^2$  und das Verhältnis Oberfläche zu Volumen  $O/V = 0,3 \text{ nm}^{-1}$ . Im sauren Medium tragen die Kolloide eine positive Ladung, die das Zusammenwachsen der Kolloide verhindert. Oberhalb von pH 3,5 lagern sich die Kolloide zusammen und fallen aus. Die Agglomeratbildung führt zur Trübung der Lösung. Aus diesem Grund wurden nur Experimente im Bereich pH 1-3 durchgeführt. Ein typisches Absorptionsspektrum zeigt Abbildung 6.24. Wie bei den 2 nm Partikeln (Abbildung 6.9, Seite 70) kommt auch bei diesen 20 nm Partikeln die für  $\text{TiO}_2$  charakteristische Absorptionskante zum Ausdruck. Bei Wellenlängen kleiner als 380 nm nimmt die Extinktion rapide zu. Oberhalb von 400 nm ist lediglich eine geringe Extinktion zu beobachten, die durch den Streuanteil erklärt werden kann. Auf die Problematik der Streuung wird in Abschnitt 6.4.2.2 näher eingegangen. Wie in Abbildung 6.11 (Seite 73) kann die Bandlücke der  $\text{TiO}_2$ -Kolloide dadurch bestimmt werden, daß der Logarithmus des Absorptionskoeffizienten über der Photonenenergie aufgetragen wird und der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Geraden  $\ln \gamma = 6,5$  als Bandlücke dient. In Abbildung 6.25 wird mit dieser Methode eine Bandlückenenergie von  $(3,24 \pm 0,06)$  eV ermittelt. Die Bandlücke scheint leicht von dem

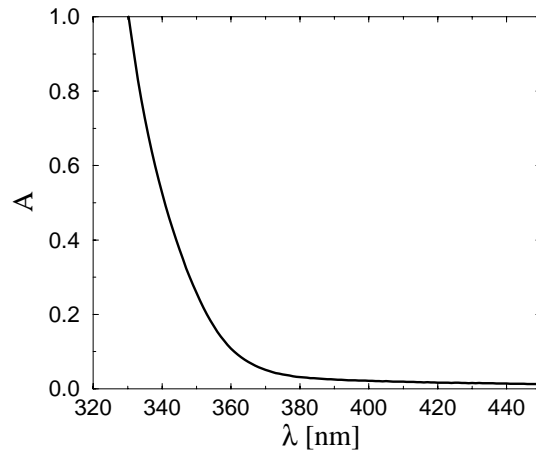


Abbildung 6.24: Absorptionsspektrum einer 20 nm Titandioxid-Kolloidlösung mit einer Konzentration von  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/l an monomerem  $\text{TiO}_2$ , pH=1.

pH Wert der Lösungen abzuhängen. Beispielweise wird bei pH=3 lediglich eine Bandlücke von  $(3,21 \pm 0,06)$  eV ermittelt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmt jedoch die Bandlücke der 20 nm  $\text{TiO}_2$ -Kolloide mit der von Anatas-Einkristallen überein. Eine Vergrößerung von  $E_g$  aufgrund von Quantisierungseffekten ist nicht nachzuweisen. Bei den kleineren 2 nm  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden wurde eine Bandlücke von  $(3,36 \pm 0,07)$  eV ermittelt (Abbildung 6.11, Seite 73). Die Bandlücke der 2 nm  $\text{TiO}_2$ -Kolloide ist also um 120 meV größer als die der 20 nm  $\text{TiO}_2$ -Kolloide.

#### 6.4.2.2 Lichtstreuung

Die Extinktion setzt sich aus der Absorption und dem Streuanteil zusammen.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l + \mu c l \quad (6.32)$$

$A$ : Extinktion

$I_0$ : Einfallende Lichtintensität

$I$ : Transmittierte Lichtintensität

$\epsilon$ : Extinktionskoeffizient

$c$ : Konzentration

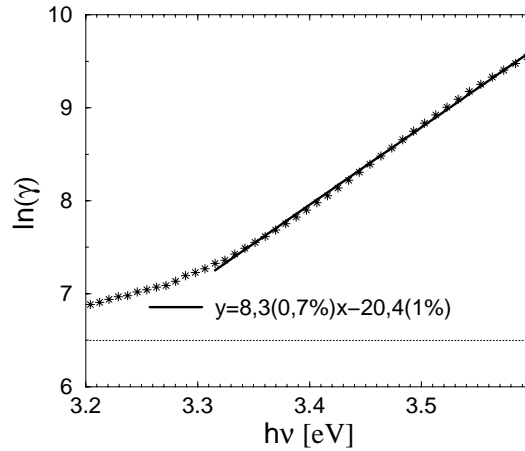


Abbildung 6.25: Ermittlung der Bandlückenenergie von  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm bei  $\text{pH}=1$ . Der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Geraden  $\ln \gamma = 6,5$  ergibt eine Bandlückenenergie von  $3,24 \pm 0,06$  eV.  $\gamma$ : Absorptionskoeffizient (Gleichung 6.11).

$l$ : Schichtdicke

$\mu$ : Streukoeffizient

Für eine Eichsubstanz wie Kaliumdichromat oder Natriumchromat ist  $\mu = 0$ , und die gemessene Extinktion entspricht der absorbierten Lichtintensität. Zwar kann bei lichtstreuenden Lösungen ebenfalls das Lambert-Beer-Gesetz angewendet werden, es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Extinktion sich aus den Absorptions- und Streueigenschaften zusammensetzt. Bei Partikelgrößen, die klein gegenüber der Wellenlänge sind, tritt *Rayleigh-Streuung* auf. Die Intensität des Streulichtes hängt von  $1/\lambda^4$  ab [66, 25].

$$I_S = \frac{k}{\lambda^4} \quad (6.33)$$

$k$ : Proportionalitätsfaktor

$I_S$ : gestreute Lichtintensität

Im Wellenlängenbereich 400 nm - 450 nm ist die Extinktion allein auf Streuung zurückzuführen, da  $\text{TiO}_2$  erst bei Wellenlängen unterhalb von 380 nm absorbiert. In diesem Wellenlängenbereich ist  $\epsilon = 0$  und Gleichung 6.32 reduziert sich auf

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \mu cl. \quad (6.34)$$



Die einfallende Lichtintensität setzt sich dann zusammen aus der transmittierten und der gestreuten Lichtintensität:

$$I_0 = I + I_S \quad (6.35)$$

Aus den Gleichungen 6.33, 6.34 und 6.35 folgt

$$(1 - 10^{-A}) \cdot \lambda^4 = k/I_0 \quad (6.36)$$

Mit der Annahme, daß die einfallende Lichtintensität  $I_0$  konstant ist, sollte die Auftragung  $(1 - 10^{-A}) \cdot \lambda^4$  im Bereich 400 nm - 450 nm eine Konstante ( $k/I_0$ ) ergeben. Abbildung 6.26 zeigt, daß dies annähernd der Fall ist. Die leichte Zunahme

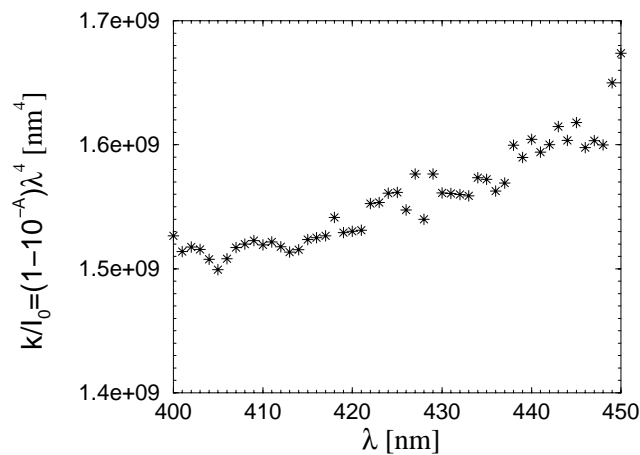


Abbildung 6.26: Zur Ermittlung des Streuanteils aufgrund von Rayleigh-Streuung. Aufgetragen ist die Größe  $(1 - 10^{-A}) \cdot \lambda^4$  über der Wellenlänge. Diese Größe ist identisch mit dem Faktor  $k/I_0$  (vgl. Gleichung 6.36). Wird der Mittelwert als Maß für den Streuanteil genommen, läßt sich die Extinktion aufgrund von Rayleighstreuung auf Wellenlängen kleiner als 400 nm extrapolieren. Auf diese Weise kann eine Extinktionskorrektur vorgenommen werden (Abbildung 6.27).

von  $(k/I_0)$  mit zunehmender Wellenlänge könnte daran liegen, daß die einfallende Lichtintensität nicht konstant ist. Dieser Fall kann ausgeschlossen werden, da ein analoges Vorgehen mit dem Absorptionsspektrum der 2 nm Partikel aus Abbildung 6.9 die Konstanz der Größe  $(1 - 10^{-A}) \cdot \lambda^4$  zeigte. Die Zunahme von  $k/I_0$  resultiert deshalb aus einem anderen Streumechanismus. Bei Partikeln, die einen

vergleichbar großen Durchmesser wie die Wellenlänge haben, wird *Mie-Streuung* beobachtet [25]. Da die  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen aus einem Gemisch von Teilchen verschiedener Größe bestehen (Abbildung 6.23), ist eine Korrektur der Absorptionsspektren durch Abzug der Rayleighstreuung nur eingeschränkt möglich.

Wird der Mittelwert ( $k/I_0 = 1,55 \cdot 10^9 \text{ nm}^4 \pm 2\%$ ) im dargestellten Wellenlängenbereich als Maß für den Streuanteil verwendet, lassen sich die Absorptionsspektren korrigieren. Abbildung 6.27 zeigt ein auf diese Weise korrigiertes Absorptionsspektrum, wobei der Streuanteil der Extinktion mit der Beziehung  $A_S = -\log(1 - 1,55 \cdot 10^9 \text{ nm}^4 / \lambda^4)$  berechnet wurde. Nach Abzug der Rayleigh-

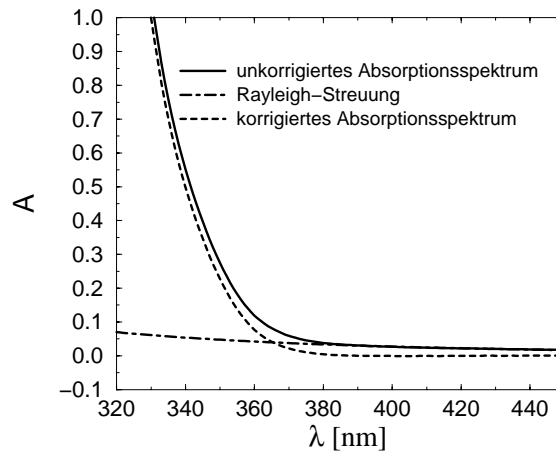


Abbildung 6.27: Korrektur des Absorptionsspektrums aus Abbildung 6.24 mittels der Rayleigh-Streuformel 6.33.

streuung zeigt das Absorptionsspektrum immer noch die für  $\text{TiO}_2$  charakteristische Absorptionskante. Eine nähere Betrachtung des korrigierten Absorptionsspektrums (Abbildung 6.28) zeigt, daß bei einer derartigen Korrektur für  $\lambda < 400$  nm etwas zuviel vom Spektrum abgezogen wird. Durch Extrapolation des linearen Bereichs oberhalb von 400 nm kann der entstandene Fehler abgeschätzt werden. Beispielsweise wird bei der Wellenlänge  $\lambda = 350$  nm etwa  $A = 0,003$  zuviel vom gemessenen Absorptionsspektrum subtrahiert.

Durch Abzug der Extinktion aufgrund von Rayleighstreuung ist die tatsächliche Absorption  $A$  kleiner. Bei einer Entfaltungsanalyse würden sich für die Signalamplituden  $\Phi_i$  dadurch andere Werte ergeben, da die photoakustischen Signale auf die absorbierte Lichtenergie normiert werden. Im Beispiel der Abbildung

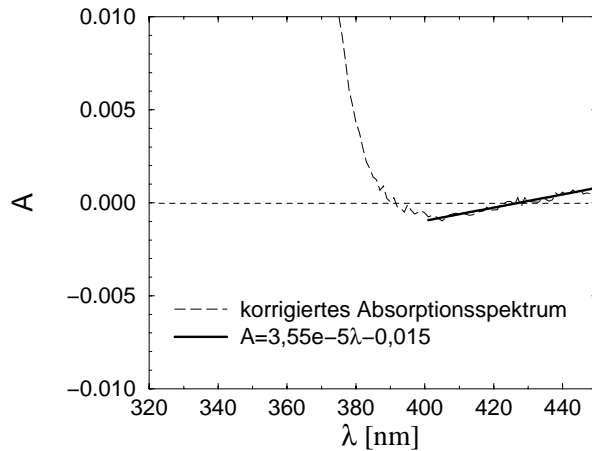


Abbildung 6.28: Korrigiertes Absorptionsspektrum aus Abbildung 6.27. Durch die Rayleigh-Streufornel 6.33 wird für  $\lambda < 400\text{ nm}$  etwas zu viel vom nicht korrigierten Absorptionsspektrum abgezogen. Durch Extrapolation des linearen Bereichs oberhalb von 400 nm kann der entstandene Fehler abgeschätzt werden.

6.27 beträgt die Extinktion bei der Wellenlänge 350 nm ohne Rayleighkorrektur  $A = 0,275$  und mit Rayleighkorrektur  $A = 0,228 + 0,003 = 0,231$ . Bestimmt man die absorbierte Lichtenergie mit Gleichung 5.3 aus der transmittierten Energie, so werden die photoakustischen Signalamplituden ohne Rayleighkorrektur durch den Faktor 0,884 und mit Rayleighkorrektur durch den Faktor 0,702 dividiert. Die Amplituden der Transienten wären demnach unter Berücksichtigung der Rayleighstreuung um den Faktor 1,26 größer. Entsprechend wären auch die Fitparameter  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  um diesen Faktor größer. Auf die Zeitkonstanten  $\tau_i$  wirkt sich ein Rayleighkorrekturfaktor nicht aus. Bei den Analysen und den daraus folgenden Ergebnissen in den Abschnitten 6.4.2.3 bis 6.4.2.5 wurde die Extinktion aufgrund von Rayleighstreuung berücksichtigt.

### 6.4.2.3 Schallanalysen

Abbildung 6.29 zeigt ein Beispiel für das transiente photoakustische Signal der Referenzsubstanz Kaliumdichromat und der Untersuchungslösung  $\text{TiO}_2$  (20 nm Partikel, 3 mM, luftgesättigtes Wasser bei  $\text{pH}=3$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ). Bei der Signalanalyse wurde lediglich eine Komponente ( $\Phi_1, \tau_1$ ) angesetzt, und es wurden keine

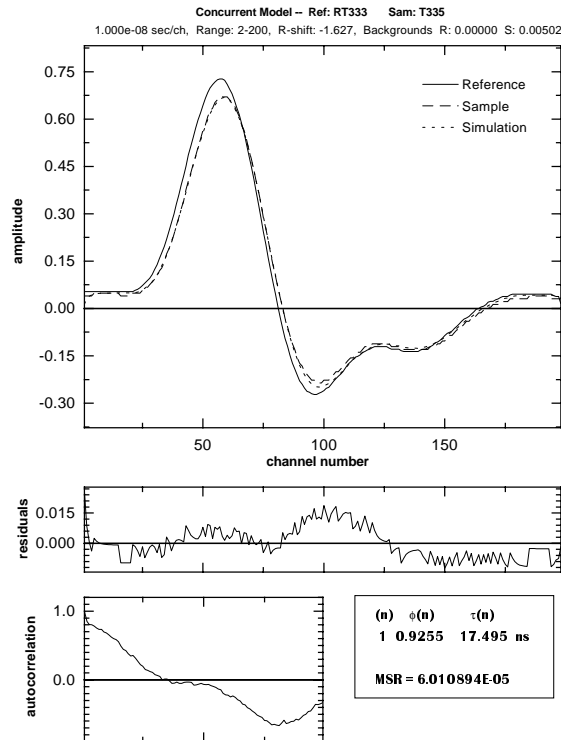


Abbildung 6.29: Beispiel für eine 1-komponentige Analyse. Reference:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , sample:  $\text{TiO}_2$ ,  $d=20$  nm, 3 mM,  $\text{pH}=3$ ,  $E_{abs} = 110 \mu\text{J}$ ,  $\lambda_{exc} = 345$  nm, (10 ns/channel), MSR: mean squared residuals.

Vorgaben gemacht. Das Analyseprogramm optimiert die Parameter  $\Phi_1$  und  $\tau_1$  so, daß die mittlere quadratische Abweichung der Residuen (MSR: mean squared residuals) minimiert wird. In Abbildung 6.29 wird dazu das Referenzsignal um 16 ns verschoben und für die Zeitkonstante  $\tau_1$  ein Wert von 17 ns ermittelt. Mit diesen Parametern ergibt sich  $\text{MSR}=6 \cdot 10^{-5}$ . Derart kleine Zeiten können zwar mit der Meßapparatur nicht aufgelöst werden, dennoch ist eine zeitliche Verschiebung der Transienten um 16 ns unwahrscheinlich, da beim Vergleich zweier Referenzsignale wesentlich kleinere zeitliche Verschiebungen der Transienten gegeneinander berechnet werden. In Abbildung 6.30 wird die Zeitkonstante  $\tau_1$  vorgegeben und auf 1 ns fixiert. Unter Vorgabe der Zeitkonstanten  $\tau_1=1$  ns verschlechtert sich die mittlere quadratische Abweichung der Residuen nur unwesentlich ( $\text{MSR}=6,4 \cdot 10^{-5}$ ), dafür wird die zeitliche Verschiebung der Transi-

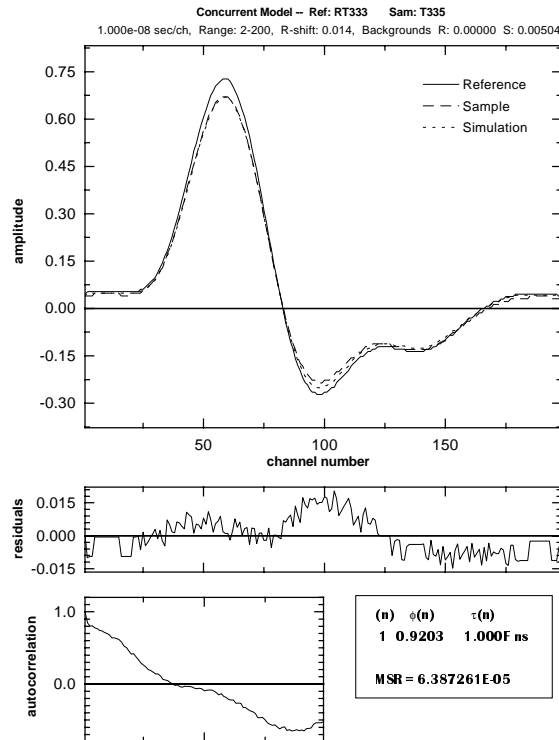


Abbildung 6.30: Beispiel für eine benutzerdefinierte 1-komponentige Analyse. Reference:  $K_2Cr_2O_7$ , sample:  $TiO_2$ , 20 nm, 3 mM, pH=3,  $E_{abs} = 110 \mu J$ ,  $\lambda_{exc} = 345$  nm, (10 ns/channel), MSR: mean squared residuals.

enten gegeneinander deutlich kleiner (0,1 ns). Beide Analyseansätze können das Experiment jedoch nur unbefriedigend simulieren. Die Residuen und deren Autokorrelation zeigen bei einer 1-komponentigen Analyse deutliche nicht-statistische Abweichungen vom Nullniveau. Die Ergebnisse einer 1-komponentigen Analyse erfüllen somit nicht die Kriterien, die in Kapitel 3.3 aufgestellt wurden.

Die Anpassung der Simulation an das Experiment läßt sich deutlich verbessern, wenn 2 Komponenten ( $\Phi_1, \tau_1, \Phi_2, \tau_2$ ) für die Wärmefunktion  $h(t)$  in Gleichung 3.14 (Seite 24) angenommen werden (Abbildung 6.31). Fixiert man die Zeitkonstante  $\tau_1$  auf 1 ns, so werden genauso gute Anpassungen erreicht (Abbildung 6.32). Bei einem 2-komponentigen Analyseansatz verbessert sich die mittlere quadratische Abweichung der Residuen in den gezeigten Beispielen um den Faktor 4,5.

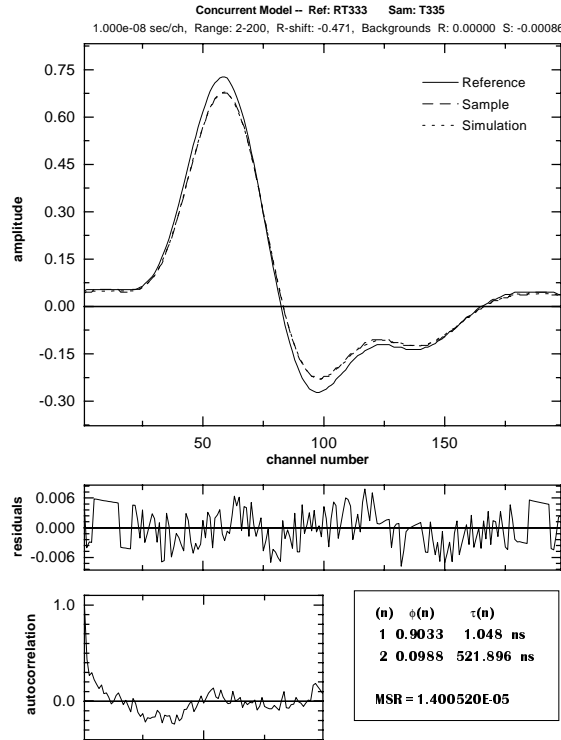


Abbildung 6.31: Beispiel für eine 2-komponentige Analyse. Reference:  $K_2Cr_2O_7$ , sample:  $TiO_2$ , 20 nm, 3mM, pH=3,  $E_{abs} = 110 \mu J$ ,  $\lambda_{exc} = 345$  nm, (10 ns/channel) MSR: mean squared residuals. Die Residuen sind im Vergleich zu den Abbildungen 6.30 und 6.29 kleiner und statistisch verteilt.

In Kapitel 4.3.2 wurde gezeigt, daß eine derartige Verbesserung in der Signalanalyse ernst zu nehmen ist. Es kann also davon ausgegangen werden, daß tatsächlich 2 Wärmekomponenten zum Schallsignal der  $TiO_2$ -Transienten beitragen. Die Simulationen (Kapitel 4.3.2) zeigen auch, daß es zulässig ist, die Zeitkonstante  $\tau_1$  auf einen kleinen Wert zu fixieren, sofern wenigstens ein sehr schneller Prozeß beteiligt ist. Bei benutzerdefinierten Analysen der  $TiO_2$ -Transienten, bei denen 2 Komponenten angesetzt werden und die Zeitkonstante  $\tau_1$  auf einen kleinen Wert (z.B. 1 ns) fixiert wird, erhält man reproduzierbare Ergebnisse in den Variablen  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  und  $\tau_2$ :  $\Phi_1 = 0,891 \pm 0,006$ ;  $\Phi_2 = 0,08 \pm 0,02$ ;  $\tau_2 = (435 \pm 91)$  ns.

Offensichtlich wird ein Teil  $\Phi_1$  der absorbierten Energie sehr schnell in Form

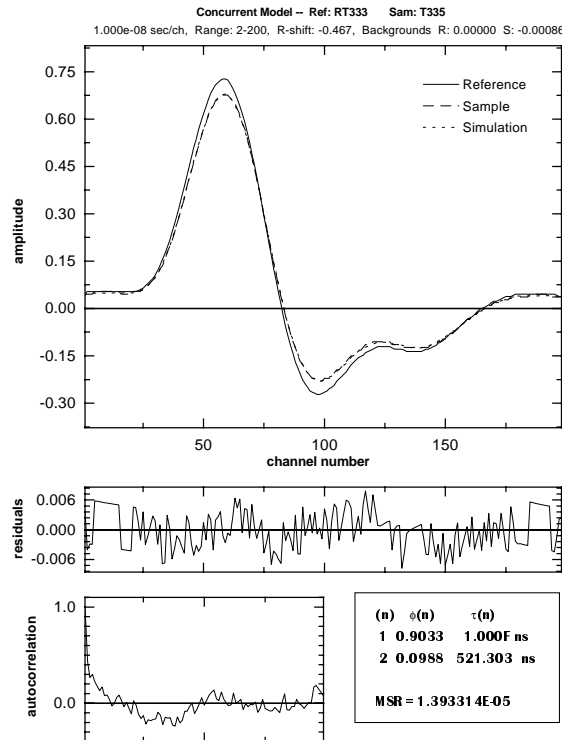


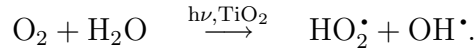
Abbildung 6.32: Beispiel für eine benutzerdefinierte 2-komponentige Analyse mit  $\tau_1=1\text{ns}$  fix. Reference:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , sample:  $\text{TiO}_2$ , 20 nm, 3 mM, pH=3,  $E_{abs} = 110 \mu\text{J}$ ,  $\lambda_{exc} = 345 \text{ nm}$ , (10 ns/channel) MSR: mean squared residuals. Die Residuen sind im Vergleich zu den Abbildungen 6.30 und 6.29 kleiner und statistisch verteilt.

von Wärme abgegeben. Ein Teil  $\Phi_2$  wird jedoch zeitweise gespeichert und innerhalb einer Zeit von etwa  $0,5 \mu\text{s}$  ebenfalls in Form von Wärme freigegeben. Aus den in Abbildung 6.29 angegebenen Eckdaten berechnet sich die Molzahl absorbierter Photonen nach Gleichung 4.3 zu  $n = 82 \mu\text{M}$ . Die Partikelkonzentration beträgt  $c^P = 1,95 \cdot 10^{-8}\text{M}$ , so daß pro Partikel etwa 4200 Photonen absorbiert werden, was zu der gleichen Anzahl von Elektron-Loch-Paaren führt.

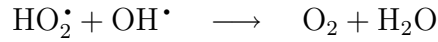
Eine mögliche Interpretation dieser Befunde ist es, die erste Komponente  $\Phi_1$  der schnellen strahlungslosen Rekombination der Elektron-Loch-Paare (Gleichung 2.19)



und der parallelen Bildung der Radikale  $\text{OH}^\bullet$  und  $\text{HO}_2^\bullet$  zuzuordnen (Gleichung 2.21 und Gleichung 2.23)



Das ist der gleiche Interpretationsansatz wie bei den 2 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in Abschnitt 6.4.1. Eine mögliche Erklärung für die zweite Komponente ( $\Phi_2$ ,  $\tau_2$ ) ist der Rückelektronentransfer (Gleichung 2.24):



Das Modell in Abbildung 6.14 (Seite 78) muß durch den Rückelektronentransfer ergänzt werden. Zur Interpretation der Meßergebnisse dient damit das Schema in Abbildung 6.33. Der Energieerhaltungssatz läßt sich bei zweistufigen Prozessen

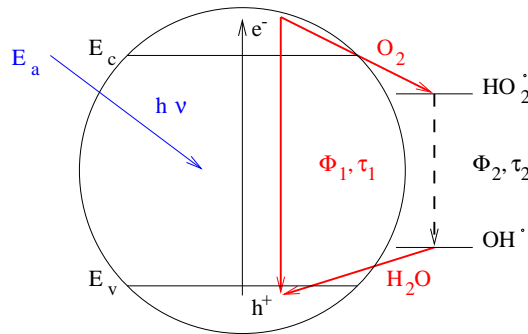


Abbildung 6.33: Schema der Primärprozesse nach der Lichtabsorption in 20 nm  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden im System  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+$ . Die strahlungslose Rekombination der Elektron-Loch-Paare steht in Konkurrenz zur Radikalbildung. In Gegenwart von Sauerstoff werden die Radikale  $\text{HO}_2^\bullet$  und  $\text{OH}^\bullet$  gebildet. Diese beiden Prozesse liefern einen Beitrag  $\Phi_1$  zum Schallsignal. Der Rückelektronentransfer nach Gleichung 2.24 liefert einen Beitrag  $\Phi_2$  zum Schallsignal.

durch die Gleichung

$$E_a = \alpha_1 E_a + \alpha_2 E_a + \varphi_s E_s \quad (6.37)$$

ausdrücken, die sich aus der Gleichung 6.16 mit  $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$  ergibt. Wird angenommen, daß die Langzeitenergiespeicherung  $\varphi_s E_s$  vernachlässigbar ist (in Abschnitt 6.4.2.6 wird gezeigt, daß diese Annahme gerechtfertigt ist), läßt sich mit Hilfe der Abbildung 6.33 folgendes Interpretationsschema formulieren: Für die erste Wärmekomponente gilt

$$\alpha_1 E_a = E_a - \varphi_{\text{OH}^\bullet} \cdot \Delta H_{\text{OH}^\bullet} \quad (6.38)$$



Entsprechend gilt für die zweite Wärmekomponente

$$\alpha_2 E_a = \varphi_{\text{OH}} \cdot \Delta H_{\text{OH}} \quad (6.39)$$

Gleichung 6.38 und 6.39 sind nicht unabhängig voneinander, da sie durch die Beziehung  $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 = 1$  miteinander verknüpft sind.

In Abschnitt 6.4.1.3 hatte sich gezeigt, daß bei den Redoxreaktionen nach Gleichung 2.21 und 2.23 Volumenänderungen auftreten können, die nicht thermischer Herkunft sind. Diese Volumenänderungen leisten ebenfalls einen Beitrag zum Schallsignal. Es ist deshalb im allgemeinen nicht zulässig, die Fitparameter  $\Phi_i$  allein den kalorischen Größen zuzuordnen. Zum Zeitpunkt der Untersuchung der 20 nm TiO<sub>2</sub>-Partikel war noch nicht bekannt, daß nach der Lichtabsorption eine Änderung der molekularen Struktur auftritt, die ebenfalls einen Beitrag zum Schallsignal liefert. Deshalb kann mit den Schallanalysen der 20 nm TiO<sub>2</sub>-Partikel lediglich eine Abschätzung der Quantenausbeute für die Wasseroxidation vorgenommen werden. Wenn die nicht-thermischen Volumenänderungen zeitlich mit den Redoxreaktionen einhergehen, setzten sich die Signalamplituden  $\Phi_i$  zusammen aus einem thermischen Anteil  $\Phi_i^{th}$  und aus einem nicht-thermischen Anteil  $\Phi_i^{con}$ :

$$\Phi_i = \Phi_i^{th} + \Phi_i^{con} \quad (6.40)$$

Gleichung 6.40 ist die Verallgemeinerung von Gleichung 6.22. Bei den zweikomponentigen Analysen sollte dann gelten:

$$\Phi_1 = \Phi_1^{th} + \Phi_1^{con} \quad (6.41)$$

$$\Phi_2 = \Phi_2^{th} + \Phi_2^{con} \quad (6.42)$$

Die Untersuchung von nicht-thermischen Volumenänderungen an 2 nm TiO<sub>2</sub>-Partikel ergab ein positives Reaktionsvolumen bei der Wasseroxidation  $\Delta V_{con} > 0$  (Abbildung 6.15, Seite 80). Deshalb kann angenommen werden, daß  $\Phi_1^{con} \geq 0$  gilt. Wenn die Komponente  $\Phi_1$  sich aus einem thermischen Anteil und einem nicht-thermischen Anteil mit positivem Reaktionsvolumen zusammensetzt und die Komponente  $\Phi_2$  dem Rückelektronentransfer (Gleichung 2.24) zugeordnet wird, sollten ebenfalls Reaktionsvolumina auftreten und zwar in gleicher Größe, jedoch mit negativem Vorzeichen. Das heißt,  $\Phi_1^{th}$  wird zu groß und  $\Phi_2^{th}$  zu klein gemessen. Wenn die Komponente  $\Phi_2$  dem Rückelektronentransfer zugeordnet wird, muß gelten

$$\Phi_1^{con} = -\Phi_2^{con}. \quad (6.43)$$

Mit dieser Argumentation folgt aus den Gleichungen 6.41, 6.42 und 6.43

$$\Phi_1 + \Phi_2 = \Phi_1^{th} + \Phi_2^{th} \equiv \alpha \quad (6.44)$$

Damit gilt Gleichung 3.16 auch, wenn nicht-thermische Volumenänderungen auftreten, sofern diese sich im Integrationszeitraum kompensieren.

Wird Gleichung 6.24 auch auf zweikomponentige Prozesse übertragen, sollte gelten

$$\Phi_1 \geq \Phi_1^{th} \equiv \alpha_1, \quad (6.45)$$

woraus mit Gleichung 6.38 eine untere Grenze für die Quantenausbeute der Was-seroxidation resultiert.

$$\varphi_{OH\cdot} \geq \frac{(1 - \Phi_1)E_a}{\Delta H_{OH\cdot}} \quad (6.46)$$

Bei Raumtemperatur ist der Anteil des nichtthermischen Beitrags zur Signalamplitude kleiner als 8% (entnommen aus Abbildung 6.15, Seite 80). Deshalb läßt sich die Quantenausbeute  $\varphi_{OH\cdot}$  mit Gleichung 6.47 eingrenzen.

$$\frac{(1 - \Phi_1)E_a}{\Delta H_{OH\cdot}} \leq \varphi_{OH\cdot} \leq \frac{(1 - 0,92\Phi_1)E_a}{\Delta H_{OH\cdot}} \quad (6.47)$$

In den gezeigten Analysen ergibt sich  $\Phi_1 = 0,9$ , woraus durch Gleichung 6.47 die Quantenausbeute in den Bereich  $0,13 \leq \varphi_{OH\cdot} \leq 0,22$  eingegrenzt wird.

In den folgenden Abschnitten wird der Einfluß des pH-Werts und der Photonendichte untersucht. Dabei wird der Interpretationsansatz, der in Abbildung 6.33 gemacht wird, und die daraus resultierenden Gleichungen für die Bestimmung der Quantenausbeute  $\varphi_{OH\cdot}$  benutzt.

## 6.4.2.4 pH-Abhängigkeit

Nach Gleichung 2.2 verschieben sich die Potentiale der Energiebänder von  $\text{TiO}_2$  pro pH-Einheit um 59 mV kathodisch. Die gleiche pH-Abhängigkeit trifft aber auch auf die Redoxpotentiale von  $\text{OH}^\bullet$  und  $\text{HO}_2^\bullet$  zu. Mit steigenden pH-Wert würden sich sämtliche Energieniveaus in Abbildung 6.33 zu negativeren Werten (nach oben) verschieben. An der relativen Lage der Energieniveaus zueinander würde sich jedoch nichts ändern, so daß bei diesem Modell keine pH-Abhängigkeit erwartet wird. Es wurden Messungen bei den Werten pH=1, 2, 3 durchgeführt und die Transienten durch 2-komponentige Wärmeamplituden angefitet. Zwei-komponentige Analysen (mit  $\tau_1 = 1$  ns fix) ergeben bei Raumtemperatur die in Tabelle 6.5 zusammengestellten Fitparameter  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\tau_2$ . Die Ergebnisse sind

	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Sigma\Phi_i$	$\tau_2[\text{ns}]$
pH1	$0,961 \pm 0,007$	$0,077 \pm 0,011$	$1,038 \pm 0,018$	$768 \pm 196$
pH2	$0,921 \pm 0,011$	$0,084 \pm 0,020$	$1,005 \pm 0,031$	$856 \pm 169$
pH3	$0,903 \pm 0,006$	$0,138 \pm 0,046$	$1,041 \pm 0,052$	$1119 \pm 295$

Tabelle 6.5: Analyseergebnisse von Titandioxid ( $d=20$  nm,  $c=3$  mM,  $E_{abs}=90 \mu\text{J}$ ,  $\lambda_{exc} = 343,5$  nm) bei Raumtemperatur unter Luftsauerstoff - Atmosphäre bei pH1-3 ( $\text{HClO}_4$ ). Mit steigendem pH-Wert ist tendenziell eine Abnahme von  $\Phi_1$  und eine Zunahme von  $\Phi_2$  sowie der Zeitkonstanten  $\tau_2$  zu erkennen. Die Ergebnisse für die Amplituden sind in Abbildung 6.34 grafisch dargestellt. Die grafische Darstellung der Zeitkonstanten  $\tau_2$  zeigt Abbildung 6.35.

grafisch in den Abbildungen 6.34 und 6.35 dargestellt. Mit steigendem pH-Wert ist eine Abnahme von  $\Phi_1$  und eine Zunahme von  $\Phi_2$  zu erkennen. Die Summe ist im Mittel  $\Sigma\Phi_i = 1,03 \pm 0,02$ . Das Ergebnis  $\Sigma\Phi_i = 1$  bedeutet, daß das System innerhalb der Meßzeit ( $2 \mu\text{s}$ ) in seinen Ausgangszustand zurückkehrt. Damit kann die Bildung von langlebigen Produkten der Photoreaktion - wie etwa  $\text{H}_2\text{O}_2$  - ausgeschlossen werden. Die Relaxationszeit  $\tau_2$  steigt tendenziell mit steigendem pH-Wert. Die Simulationen (Kapitel 4.3.2) zeigen, daß die Änderung von  $\Phi_1$  mit Hilfe des Analyseprogramms sehr gut aufgelöst werden kann. Auch die Änderung von  $\Phi_2$  ist detektierbar. Dagegen ist die Zeitkonstante  $\tau_2$  analysebedingt mit einem großen Fehler behaftet. Deshalb kann lediglich die Aussage gemacht werden, daß es einen Wärmeprozess im Mikrosekundenbereich gibt; eine quanti-

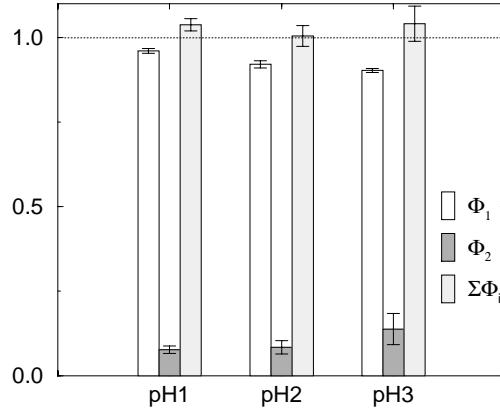


Abbildung 6.34: Aufgetragen sind die Fitparameter  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  einer 2-komponentigen Schallanalyse des Systems  $\text{TiO}_2$ ,  $d=20$  nm,  $c=3\text{mM}$ ,  $\lambda_{exc} = 343,5$  nm,  $E_{abs}=90\mu\text{J}$  bei den pH-Werten 1, 2 und 3. Mit steigendem pH-Wert ist eine Abnahme von  $\Phi_1$  und eine Zunahme von  $\Phi_2$  zu erkennen. Die Summe ist im Mittel  $\sum \Phi_i = 1,03 \pm 0,02$ . Die Abbildung stellt die Ergebnisse aus Tabelle 6.5 grafisch dar.

tative Aussage über die pH-Abhängigkeit von  $\tau_2$  kann nicht gemacht werden. Die Abschätzung der Quantenausbeute  $\varphi_{\text{OH}\cdot}$  aus  $\Phi_1$  und Gleichung 6.47 ist in Tabelle 6.6 dargestellt. Mit steigendem pH-Wert wird eine Zunahme der Quantenausbeu-

pH=1	$0,05 \leq \varphi_{\text{OH}\cdot} \leq 0,15$
pH=2	$0,10 \leq \varphi_{\text{OH}\cdot} \leq 0,20$
pH=3	$0,13 \leq \varphi_{\text{OH}\cdot} \leq 0,22$

Tabelle 6.6: Quantenausbeute der temporären Radikalbildung abgeschätzt nach Gleichung 6.47. Der Fehler beträgt etwa 0,01.

te der temporären Radikalbildung berechnet. Dies kann nicht durch die Änderung der Redoxpotentiale erklärt werden, da diese sich in der gleichen Weise ändern wie die Energiebänder von  $\text{TiO}_2$ . Möglicherweise trifft mit steigendem pH-Wert nicht mehr Gleichung 2.23 sondern Gleichung 2.22 (Seite 13) zu. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Konzentration von  $\text{HO}_2^{\cdot}$  ab.



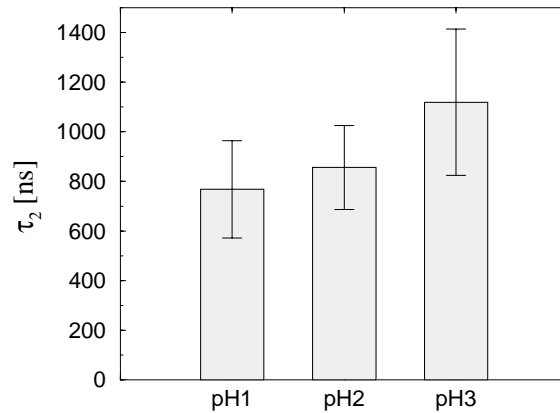


Abbildung 6.35: Aufgetragen ist die Zeitkonstante  $\tau_2$  einer 2-komponentigen Schallanalyse des Systems  $\text{TiO}_2$ ,  $d=20$  nm,  $c=3\text{mM}$ ,  $E_{abs} = 90 \mu\text{J}$  bei den pH-Werten 1, 2 und 3. Mit steigendem pH-Wert nimmt  $\tau_2$  tendenziell zu. Die Abbildung stellt das Ergebnis aus Tabelle 6.5 grafisch dar.

Der pK-Wert für Gleichung 6.48 beträgt 4,4 [22]. Bei  $\text{pH}=1$  ist damit das Konzentrationsverhältnis  $c(\text{HO}_2^\bullet)/c(\text{O}_2^{\bullet-})=2500$ , während es bei  $\text{pH}=3$  lediglich 25 ist.

Das Redoxpotential von  $\text{O}_2^-$  ist unabhängig vom pH-Wert und das Potential des Leitungsbands von  $\text{TiO}_2$  verschiebt sich kathodisch. Dadurch wird die Sauerstoffreduktion nach Gleichung 2.22 favorisiert. Denkbar ist auch, daß die abnehmende Oberflächenladung mit steigendem pH-Wert eine Ursache für die Zunahme der Quantenausbeute der Radikalbildung ist. Mit abnehmender Oberflächenladung müssen die Löcher gegen ein kleineres elektrisches Feld anlaufen.

#### 6.4.2.5 Fluenzabhängigkeit

Mit zunehmender Photonendichte erhöht sich die Anzahl von Elektron-Loch-Paaren pro Partikel. Die strahlungslose Rekombination der  $e^-/h^+$ -Paare ist eine Reaktion zweiter Ordnung, die von der Konzentration der Ladungsträger abhängt [17, 19, 32]. Demzufolge sollte das photoakustische Signal, das ja aus der Wärmeentwicklung bei der Rekombination resultiert, von der Fluenz abhängen.

Die Fluenzabhängigkeit der Fitparameter  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  und  $\tau_2$  ist in Tabelle 6.7 numerisch und in den Abbildungen 6.36 und 6.37 grafisch dargestellt, wobei die

letzte Zeile nicht aufgenommen wurde. Mit steigender Fluenz nimmt die Am-

$E_{abs} \mu J$	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Sigma\Phi_i$	$\tau_2 [ns]$
$62 \pm 0,1$	$0,885 \pm 0,011$	$0,124 \pm 0,059$	$1,009 \pm 0,069$	$504 \pm 233$
$126 \pm 0,1$	$0,905 \pm 0,014$	$0,118 \pm 0,047$	$1,023 \pm 0,061$	$965 \pm 412$
$164 \pm 0,4$	$0,929 \pm 0,007$	$0,090 \pm 0,017$	$1,019 \pm 0,024$	$932 \pm 153$
$142 \pm 0,3$	$0,908 \pm 0,013$	$0,072 \pm 0,004$	$0,98 \pm 0,017$	$493 \pm 99$

Tabelle 6.7: Schallanalysergebnisse von Titandioxid ( $d=20nm$ ,  $c=3$  mM,  $pH=3$ ) bei Raumtemperatur unter Luftsauerstoff - Atmosphäre in Abhängigkeit von der absorbierten Laserenergie. Mit steigender Fluenz ist tendenziell eine Zunahme von  $\Phi_1$  und eine Abnahme von  $\Phi_2$  zu erkennen. Die Summe ist im Mittel  $1,007 \pm 0,017$ . Die Ergebnisse (ohne die letzte Zeile) für die Amplituden sind in Abbildung 6.36 grafisch dargestellt. Die grafische Darstellung der Zeitkonstanten  $\tau_2$  zeigt Abbildung 6.37.

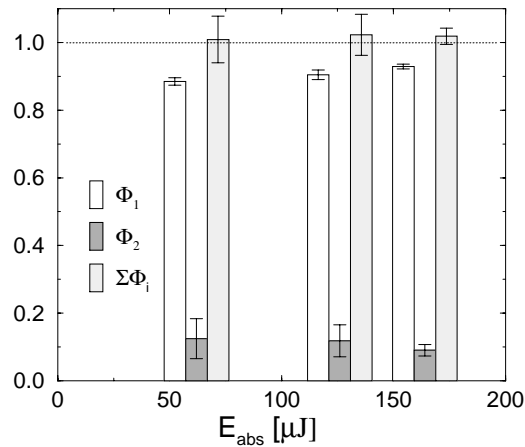


Abbildung 6.36: Aufgetragen sind die Fitparameter  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  einer 2-komponentigen Schallanalyse des Systems  $TiO_2$ ,  $d=20$  nm,  $c=3$  mM, luft-gesättigte Lösung,  $pH$  3 ( $HClO_4$ ). Mit steigender Fluenz ist tendenziell eine Zunahme von  $\Phi_1$  und eine Abnahme von  $\Phi_2$  zu erkennen. Die Summe ist im Mittel  $1,008 \pm 0,017$ . Die Abbildung stellt die Ergebnisse aus Tabelle 6.7 grafisch dar.

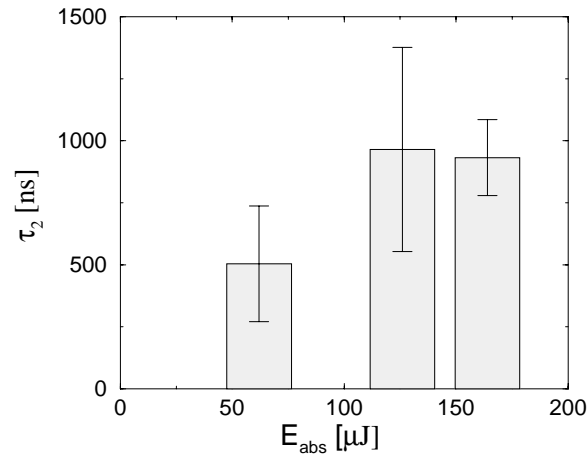


Abbildung 6.37: Aufgetragen ist die Zeitkonstante  $\tau_2$  für das System  $\text{TiO}_2$ ,  $d=20$  nm,  $c=3$  mM, luftgesättigte Lösung, pH 3 ( $\text{HClO}_4$ ) bei verschiedenen Fluenzen. Die Abbildung stellt das Ergebnis aus Tabelle 6.7 grafisch dar.

plitude  $\Phi_2$  ab, die Amplitude  $\Phi_1$  und die Zeitkonstante  $\tau_2$  zu. Die Summe der Amplituden ist im Mittel  $\Sigma\Phi = 1,008 \pm 0,017$ . Die Zunahme der Zeitkonstanten bei steigender Fluenz ist jedoch nicht eindeutig nachweisbar. In der letzten Zeile von Tabelle 6.7 ist ein Analyseergebnis aufgeführt, das von einer frisch angesetzten  $\text{TiO}_2$ -Lösung erhalten wurde. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen werden für die Fitparameter  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  vergleichbare Werte gemessen. Die Zeitkonstante  $\tau_2$  ist jedoch deutlich kleiner. Die Abschätzung der Quantenausbeute  $\varphi_{\text{OH}\cdot}$  aus  $\Phi_1$  und Gleichung 6.47 ist in Tabelle 6.8 dargestellt. Mit abnehmender

$E_{abs} = 62\mu\text{J}$	$0,15 \leq \varphi_{\text{OH}\cdot} \leq 0,24$
$E_{abs} = 126\mu\text{J}$	$0,12 \leq \varphi_{\text{OH}\cdot} \leq 0,22$
$E_{abs} = 142\mu\text{J}$	$0,12 \leq \varphi_{\text{OH}\cdot} \leq 0,21$
$E_{abs} = 164\mu\text{J}$	$0,09 \leq \varphi_{\text{OH}\cdot} \leq 0,19$

Tabelle 6.8: Quantenausbeute der temporären Radikalbildung ( $\text{TiO}_2$ ,  $d=20$  nm,  $c=3$ mM, luftgesättigte, wässrige Lösung, pH3( $\text{HClO}_4$ )) abgeschätzt nach Gleichung 6.47. Der Fehler beträgt etwa 0,01.

Fluenz wird eine Zunahme der Quantenausbeute der temporären Radikalbildung berechnet. Die Summe der Amplituden ist unabhängig vom pH-Wert und von der

Fluenz Eins (vgl. Abbildung 6.34 und Abbildung 6.36). Das heißt, daß die Überlegungen, die zu Gleichung 6.44 geführt haben, experimentell bestätigt werden können. Der experimentelle Befund  $\Sigma\Phi_i = 1$  spricht ebenfalls für die Gültigkeit von Gleichung 6.47. Das heißt, daß das Modell, das zur Interpretation der Ergebnisse angenommen wurde (Abbildung 6.33), in sich konsistent ist. Es kann jedoch nicht auf die Natur der Energiespeicherung geschlossen werden. Die temporär gespeicherte Energie kann entweder in den Radikalen  $\text{OH}^\bullet$  und  $\text{HO}_2^\bullet$  oder in getrappten Ladungsträgern stecken. Auch eine Überlagerung dieser Prozesse ist nicht auszuschließen. In diesem Fall kann die Komponente  $(\Phi_1, \tau_1)$  der strahlungslosen Rekombination der Elektron-Loch-Paare und der Bildung von getrappten Ladungsträgern und die Komponente  $(\Phi_2, \tau_2)$  der strahlungslosen Rekombination getrappter Elektronen und Löcher zugeordnet werden. Darüber hinausgehende quantitative Ergebnisse kann man nicht erhalten, da die energetische Lage der getrappten Ladungsträger nicht bekannt ist. Bei den 2 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikeln und ebenso bei den 20 nm Teilchen wurde bei der Interpretation der Meßergebnisse Fluoreszenz ausgeschlossen. Bei den 20 nm Kolloiden wurde außerdem angenommen, daß kein Wasserstoffperoxid nach Gleichung 2.25 gebildet wird;  $\Sigma\Phi_i = 1$  stützt diese Annahmen.

#### 6.4.2.6 Nicht-thermische Volumenänderungen: Gealterte Kolloide

Die 20 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikel zeigten Alterungserscheinungen. Nach einem halben Jahr konnten die Transienten meist durch eine einkomponentige Analyse gut angepaßt werden. Eine zweite Wärmekomponente innerhalb einer Integrationszeit von wenigen  $\mu\text{s}$  war nur schwer ausfindig zu machen. In den Schallanalysen ergibt sich kaum eine Verbesserung der mittleren quadratischen Abweichung der Residuen, wenn mehr als eine Komponente angesetzt wird. Weiter unten werden einige Beispiele gezeigt. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde nicht mit nicht-thermischen Volumeneffekten gerechnet. Der Einfluß von nichtthermischen Volumenänderungen konnte deshalb nur an den gealterten Suspensionen untersucht werden. Gegenüber den Untersuchungen der nicht gealterten Suspensionen konnte der experimentelle Aufbau dahingehend verbessert werden, daß bei den gealterten Suspensionen eine Integrationskugel zur Aufnahme der Absorptionsspektren zur Verfügung stand. Die nachträglich in das Perkin Elmer Spektralphotometer integrierte *Ulbricht Kugel* hat den Vorteil, daß das in Vorwärtsrichtung gestreute Licht ebenfalls mit erfaßt und bei der Bildung der Extinktion  $A = \log I_0/I$



berücksichtigt wird [14, 85]. Ein mit einer Integrationskugel aufgezeichnetes Ex-tinktionsspektrum einer leicht streuenden Substanz kommt daher dem tatsächlichen Absorptionsspektrum sehr nahe.

Abbildung 6.38 zeigt, daß bei gealterten 20 nm TiO<sub>2</sub>-Suspensionen nicht-thermische Volumenänderungen zum Schallsignal beitragen. Eine eindeutige pH-

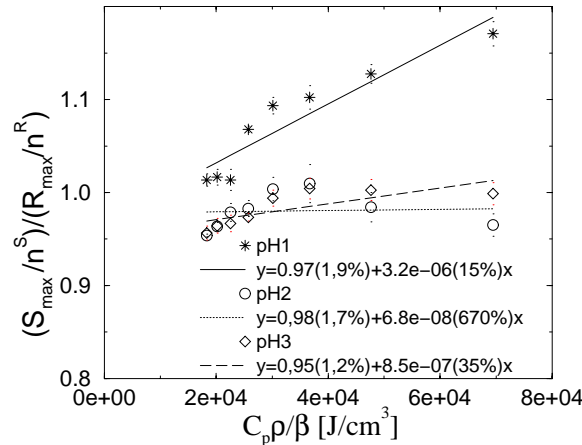


Abbildung 6.38: Nicht-thermische Volumenänderungen bei 20 nm Partikeln.

System TiO<sub>2</sub>, d = 20 nm, c = 3 mM,  $\lambda_{exc} = 344,5$  nm,  $E_{abs} = 100\mu\text{J}$ .

Abhängigkeit ist nur schwer nachweisbar. Die Ausgleichsgeraden bei pH=1 und pH=3 sehen vernünftig aus. Dagegen paßt diejenige von pH=2 nicht so recht ins Bild. Die Suspensionen bei pH=1 und pH=3 wurden am selben Tag unter gleichartigen Bedingungen untersucht. Werden die Ergebnisse dieser beiden Lösungen miteinander verglichen, zeigt sich, daß die prompte Wärme  $\alpha$  und die Steigungen bei pH=1 größer sind als bei pH=3. Bei pH=1 werden  $97\% \pm 1,9\%$  der absorbierten molaren Energie sofort in Wärme umgesetzt, bei pH=3 sind es  $95\% \pm 1,2\%$ . Innerhalb der Fehler von (1-2)% ist dieser Unterschied jedoch nicht signifikant. Die Quantenausbeuten für die Radikalbildung berechnen sich nach Gleichung 6.18 zu

$$\varphi_{\text{OH}}(\text{pH} = 1) = 0,040 \pm 0,018$$

$$\varphi_{\text{OH}}(\text{pH} = 2) = 0,026 \pm 0,016$$

$$\varphi_{\text{OH}}(\text{pH} = 3) = 0,066 \pm 0,011.$$

Die Steigungen der Geraden lassen eine Aussage über nicht-thermische Volumenänderungen zu. Die Werte für die prompte Wärme  $\alpha$  und Volumenänderung

$\varphi_c \Delta V_c$  sind in Tabelle 6.9 aufgelistet. Die Steigung der Geraden der Lösung mit

TiO <sub>2</sub>	$\alpha$	$\varphi_c \Delta V_c / E_a$ [cm <sup>3</sup> /μJ]	$\varphi_c \Delta V_c$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$\Delta V_c$ [cm <sup>3</sup> /mol]
pH=1	0,97 ± 1,9%	3,2 ± 15%	1,11 ± 0,48	28 ± 89%
pH=2	0,98 ± 1,7%	0,07 ± 670%	0,02 ± 0,47	0,8 ± > 100%
pH=3	0,95 ± 1,2%	0,85 ± 35%	0,29 ± 0,3	4,4 ± > 100%

Tabelle 6.9: Ergebnisse der Auftragung von S/R gegen  $C_p \rho / \beta$  nach Gleichung 3.7 für das System TiO<sub>2</sub>, pH=1-3, d=20 nm, 3 mM,  $\lambda_{exc} = 344,5$  nm,  $E_{abs} = 90$  μJ. Annahme:  $\varphi_c = \varphi_{OH}$ .

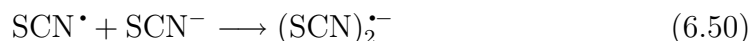
pH=1 ist genauso groß wie die der 2 nm TiO<sub>2</sub>-Lösungen. Sie ist etwa 3 mal so groß wie die Steigung der Lösung mit pH=3. Qualitativ zeigen die Ergebnisse also, daß die nicht-thermischen Volumenänderungen bei pH=1 größer sind als bei pH=3. Ein unmittelbarer Vergleich ist jedoch nur möglich, wenn die molaren Volumenänderungen miteinander verglichen werden. Allerdings sind die Fehler von  $\Delta V_c$  derart groß, daß keine quantitativen Aussagen über molare Reaktionsvolumina gemacht werden können.

#### 6.4.2.7 TiO<sub>2</sub>/SCN<sup>-</sup>

Rhodanid ist wie Bromid ein gut untersuchter Modellschadstoff [3, 18, 26, 28, 59]. Analog zur Bromidoxidation (Abschnitt 6.4.1.4) sollte auch SCN<sup>-</sup> an TiO<sub>2</sub>-Kolloiden nach der Lichtabsorption oxidiert werden. Gleichung 6.26 geht dann über in Gleichung 6.49



und entsprechend 6.27 in Gleichung 6.50



Das Dirhodanradikalanion absorbiert Licht bei 478 nm und kann damit photometrisch nachgewiesen werden [59]. Die SCN<sup>-</sup>-Oxidation sollte in Konkurrenz zur strahlungslosen Rekombination der Elektron-Loch-Paare stehen [18], was sich bei photoakustischen Messungen auswirken sollte.

Den kolloidalen TiO<sub>2</sub>-Lösungen konnte Rhodanid nur bis zu einer Konzentration von etwa 20 mM zugegeben werden, da die Kolloide bei größeren Konzentrationen ausfielen. Gegenüber den Untersuchungen der Bromidoxidation an 2 nm

Partikeln (Kapitel 6.4.1.4) ist die Salzkonzentration mindestens um einen Faktor 10 geringer. Eine Änderung der thermoelastischen Eigenschaften des Lösungsmittels ist deshalb vernachlässigbar. Allerdings ändern sich die optischen Eigenschaften der  $\text{TiO}_2$ -Lösungen in Anwesenheit von Rhodanid [48]. Im UV-Bereich ist die Extinktion des Systems  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+, \text{SCN}^-$  größer als die des Systems  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+$  (Abbildung 6.39). Die photoakustischen Transienten al-

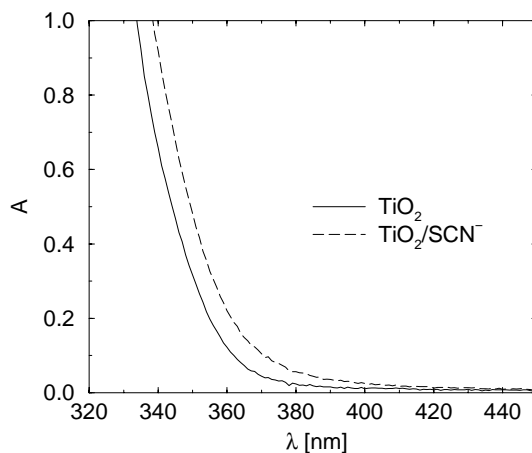


Abbildung 6.39: Absorptionsspektrum einer kolloidalen  $\text{TiO}_2$ -Lösung mit und ohne Rhodanid. Partikeldurchmesser 20 nm,  $c_{\text{TiO}_2}=3$  mM,  $c_{\text{SCN}^-}=10$  mM,  $\text{pH}=1(\text{HClO}_4)$ .

ler Lösungen wurden auf die absorbierte Energie normiert, so daß die unterschiedliche optische Dichte der Lösungen berücksichtigt ist. Die Tabelle 6.10 und die Abbildung 6.40 zeigen die Amplitude  $\Phi_1$  einer einkomponentigen Schallanalyse in Abhängigkeit von der Rhodanidkonzentration. Mit zunehmender Rhodanidkonzentration nimmt die Amplitude  $\Phi_1$  ab. In Abwesenheit von Rhodanid ist die Amplitude  $\Phi_1 = 0,97 \pm 0,03$  und mit 10 mM NaSCN ist  $\Phi_1 = 0,94 \pm 0,02$ . Zur Interpretation der Ergebnisse wird angenommen, daß das Reaktionsschema in Abbildung 6.18 zutrifft, wobei das Redoxpotential von Bromid durch dasjenige von Rhodanid zu ersetzen ist.

Der im Experiment fehlende Anteil ( $1-\Phi_1$ ) wird der Energiespeicherung in den Radikalen  $\text{HO}_2^\bullet$  und  $\text{OH}^\bullet$  zugeordnet. Gleichung 6.25 ergibt ohne Rhodanid  $\varphi_{\text{OH}^\bullet} \geq 0,04 \pm 0,03$ .

Werden Volumenänderungen, die nicht thermischer Natur sind, vernachlässigt, können die Ergebnisse analog zur Bromidoxidation interpretiert werden. Die An-

$c_{\text{SCN}^-}$ [mM]	$\Phi_1$
0	$0,97 \pm 0,03$
0,01	$0,97 \pm 0,01$
0,1	$0,97 \pm 0,03$
1	$0,96 \pm 0,01$
10	$0,94 \pm 0,02$

Tabelle 6.10: Einkomponentige Schallanalysen des Systems  $\text{TiO}_2/\text{SCN}^-$  (20 nm Partikel,  $c=3\text{mM}$ ,  $E_{\text{abs}} = 40\mu\text{J}$ ,  $T=25,5^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 346,5\text{nm}$ , wässrige luftgesättigte Lösung mit  $\text{pH}=1(\text{HClO}_4)$ ) vs. Natriumchromat in Abhängigkeit von der Rhodanidkonzentration.

nahme besteht darin, die prompte Wärme  $\alpha$  mit der Amplitude  $\Phi_1$  gleichzusetzen. Die Ergebnisse aus Abbildung 6.38 lassen diese Annahme zu.

In Anwesenheit von Rhodanid geht Gleichung 6.29 über in Gleichung 6.51. Im Falle der parallelen Bildung von  $\text{OH}\cdot$ - und  $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ -Radikalen gilt dann

$$E_a = \alpha E_a + \varphi_{\text{OH}\cdot} \Delta H_{\text{OH}\cdot} + \varphi_{(\text{SCN})_2^{\bullet-}} \Delta H_{(\text{SCN})_2^{\bullet-}} \quad (6.51)$$

Falls die Thiocyanatkonzentration klein ist, läuft nur die Reaktion nach Gleichung 6.49 ab, nicht jedoch Gleichung 6.50. In diesem Fall müsste in Gleichung 6.51  $\Delta H_{(\text{SCN})_2^{\bullet-}}$  durch  $\Delta H_{\text{SCN}\cdot}$  ersetzt werden. Die Redoxpotentiale von Rhodanid betragen  $E((\text{SCN})_2^{\bullet-}/2\text{SCN}^-)=1,33\text{ V}$  und  $E(\text{SCN}\cdot/\text{SCN}^-)=1,62\text{ V}$  vs. NHE [91]. Eine obere Grenze für die Quantenausbeute der Rhodanidoxidation kann angegeben werden, wenn die Reaktion 6.50 schnell und vollständig abläuft. Aus  $\Phi_1 = \alpha$ ,  $\varphi_{\text{OH}\cdot} \Delta H_{\text{OH}\cdot} \geq 0$  und Gleichung 6.51 folgt

$$\varphi_{(\text{SCN})_2^{\bullet-}} \leq \frac{(1 - \Phi_1) E_a}{\Delta H_{(\text{SCN})_2^{\bullet-}}} \quad (6.52)$$

Bei einer Rhodanidkonzentration von 10 mM ergibt sich

$$\Phi_1 = 0,94 \pm 0,02 \longrightarrow \varphi_{(\text{SCN})_2^{\bullet-}} \leq 0,16 \pm 0,02.$$

Falls nur die Thiocyanatoxidation (Gleichung 6.49) und nicht die Komplexbildung nach Gleichung 6.50 abläuft, ist  $\varphi_{\text{SCN}\cdot} \leq 0,13 \pm 0,02$ . Diese Quantenausbeute ist also um den Faktor 1,22 kleiner als  $\varphi_{(\text{SCN})_2^{\bullet-}}$ . Die in der Literatur veröffentlichten Quantenausbeuten für die Rhodanidoxidation ( $\varphi_{(\text{SCN})_2^{\bullet-}}$ ) sind deutlich

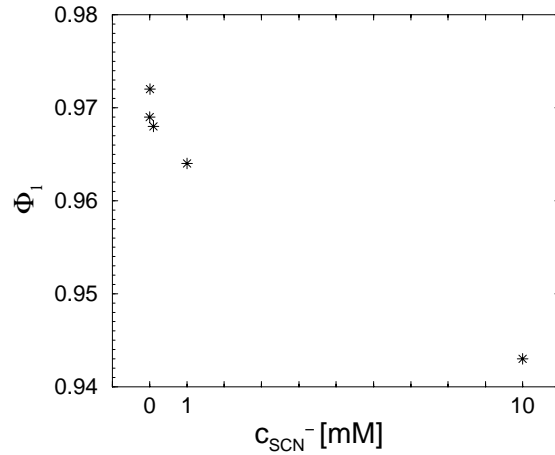


Abbildung 6.40: Einkomponentige Schallanalysen des Systems  $\text{TiO}_2/\text{SCN}^-$  (20 nm Partikel,  $c=3\text{mM}$ ,  $E_{\text{abs}} = 40\mu\text{J}$ ,  $T=25,5^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 346,5\text{nm}$ , wässrige luftgesättigte Lösung mit  $\text{pH}=1(\text{HClO}_4)$ ) vs. Natriumchromat in Abhängigkeit von der Rhodanidkonzentration.

kleiner als 0,16. Nach Bahnemann et al. [4] liegt bei einer Konzentration an Rhodanid von 0,7 mM und 2 nm großen Teilchen die Quantenausbeute unter einem Prozent. Das Gleichheitszeichen ist also sicher nicht anzunehmen. Das heißt, daß die Wasseroxidation auch in Anwesenheit von Rhodanid abläuft. Aus  $\Phi_1 = \alpha$ ,  $\varphi_{(\text{SCN})_2\cdot^-} - \Delta H_{(\text{SCN})_2\cdot^-} \geq 0$  und Gleichung 6.51 folgt

$$\varphi_{\text{OH}\cdot} \leq \frac{(1 - \Phi_1)E_a}{\Delta H_{\text{OH}\cdot}} \quad (6.53)$$

$$\Phi_1 = 0,94 \pm 0,02 \longrightarrow \varphi_{\text{OH}\cdot} \leq 0,08 \pm 0,02.$$

Mit der Annahme  $\varphi_{(\text{SCN})_2\cdot^-} = 0,01$  wird die Quantenausbeute für die Wasseroxidation zu 7% berechnet. Bis zu diesem Punkt ist die Interpretation der Ergebnisse weitgehend analog zur Bromidoxidation (Abschnitt 6.4.1.4). Aus dem Befund, daß die Wärmeamplitude  $\Phi_1$  in Anwesenheit von  $\text{SCN}^-$  kleiner ist als ohne Thiocyanat, kann gefolgert werden, daß ein direkter Lochtransfer stattfindet. Würde die Rhodanidoxidation allein über OH-Radikale erfolgen, müsste  $\Phi_1(\text{TiO}_2) < \Phi_1(\text{TiO}_2/\text{SCN}^-)$  gelten, da nach Abbildung 6.41 zusätzlich ein Teil von 1,4 eV in Form von Wärme freigesetzt werden.

Bei dem dargestellten System  $\text{TiO}_2/\text{SCN}^-$  läßt sich in den Signalanalysen eine zweite Wärmekomponente zeitlich auflösen. Die Ergebnisse und deren In-

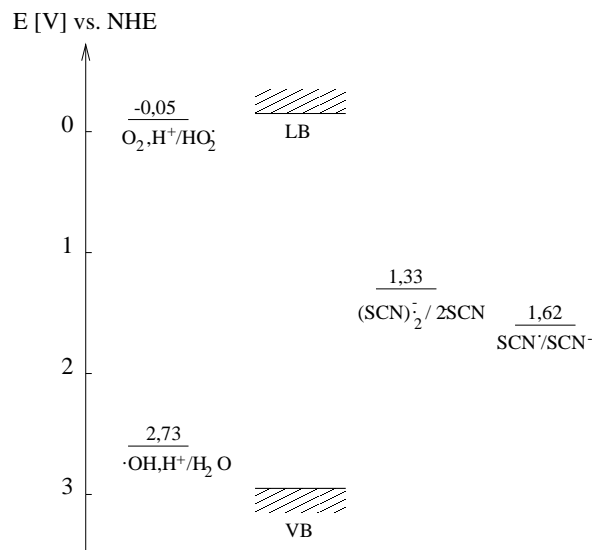


Abbildung 6.41: Ein-Elektronen-Redoxpotentiale bei pH=0 im Vergleich zu den Energiebändern von  $\text{TiO}_2$  [91].

terpretation wird nachfolgend dargestellt. Werden anstatt nur einer Komponente zwei Komponenten bei der Signalanalyse angesetzt, ergeben sich die Parameter in Tabelle 6.11. Bei 2-komponentigen Analysen verbessern sich die MSR im Mittel

$c_{\text{SCN}^-}$ [mM]	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Sigma\Phi_i$	$\tau_2$ [ns]
0	$0,84 \pm 0,18$	$0,14 \pm 0,20$	$0,98 \pm 0,38$	$82 \pm 33$
0,01	$0,87 \pm 0,09$	$0,12 \pm 0,07$	$0,99 \pm 0,16$	$102 \pm 76$
0,1	$0,74 \pm 0,26$	$0,24 \pm 0,25$	$0,98 \pm 0,51$	$72 \pm 57$
1	$0,94 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,05$	$156 \pm 70$
10	$0,90 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,03$	$0,96 \pm 0,05$	$142 \pm 60$

Tabelle 6.11: Ergebnisse von zweikomponentigen Schallanalysen des Systems  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+, \text{SCN}^-$  vs. Natriumchromat in Abhängigkeit von der Rhodanidkonzentration.  $\text{pH}=1(\text{HClO}_4)$ ,  $E_{\text{abs}} = 38 \mu\text{J}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 346 \text{ nm}$ .

um einen Faktor 1,4 gegenüber einkomponentigen Analysen. Zwei Komponenten können jedoch nur reproduzierbar aufgelöst werden, wenn die Startvorgaben hypothesenkonform gewählt werden. Die Ergebnisse in Tabelle 6.11 resultieren aus den Anfangsbedingungen  $\tau_1 = 1 \text{ ns}$  fix,  $\tau_2=300 \text{ ns}$ ,  $\Phi_1 = 0,9$  und  $\Phi_2 = 0,1$ . Bei anderen Startvorgaben können sich gänzlich andere Ergebnisse in den Schallana-

lysen ergeben. Zu beobachten ist, daß bei kleinen Zeitkonstanten  $\tau_2$  die Amplitude  $\Phi_2$  größer und die Amplitude  $\Phi_1$  kleiner ermittelt wird. Vereinzelt ergeben sich dann Kombinationen wie  $\Phi_1 = 0,8$ ,  $\Phi_2 = 0,2$  und  $\tau_2 = 30$  ns. Daher resultieren auch die sehr großen Fehler in den Amplituden bei den Rhodanidkonzentration bis 0,1 mM. Eine Abhängigkeit der einzelnen Amplituden von der Rhodanidkonzentration ist deshalb nicht festzustellen. Die Summe von  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  nimmt jedoch mit zunehmender Rhodanidkonzentration ab. Das heißt, daß mit zunehmender Rhodanidkonzentration weniger Energie in Wärme umgesetzt und dafür mehr Energie gespeichert wird.

Nachfolgend werden Reaktionsvolumenänderungen vernachlässigt und die Amplituden  $\Phi_i$  als Wärmeamplituden angesehen. Das heißt, es wird  $\Phi_i = \alpha_i$  angenommen. Bei der Rhodanidkonzentration 10 mM ist die Summe der Amplituden  $\sum_i \Phi_i = 0,96 \pm 0,05$ . Daraus ergibt sich

$$\varphi_{(\text{SCN})_2^{\bullet-}} \leq 0,11 \pm 0,05$$

und

$$\varphi_{\text{OH}^\bullet} \leq 0,05 \pm 0,05.$$

Wird die erste Komponente ( $\Phi_1, \tau_1$ ) der schnellen strahlungslosen Rekombination der Elektron-Loch-Paare, der Wasseroxidation und der Rhodanidoxidation zugeordnet, gilt Gleichung 6.54.

$$E_a = \Phi_1 E_a + \varphi_{\text{OH}^\bullet} \Delta H_{\text{OH}^\bullet} + \varphi_{(\text{SCN})_2^{\bullet-}} \Delta H_{(\text{SCN})_2^{\bullet-}} \quad (6.54)$$

Wird die zweite Komponente dem Rückelektronentransfer zugeordnet, gilt

$$\Phi_2 E_a = \varphi_{\text{OH}^\bullet} \Delta H_{\text{OH}^\bullet}. \quad (6.55)$$

Bei einer Konzentration von Rhodanid von 10 mM ist  $\Phi_2 = 0,06 \pm 0,03$ . Aus Gleichung 6.55 berechnet sich

$$\varphi_{\text{OH}^\bullet} = 0,08 \pm 0,03$$

Wird dieses Ergebnis in Gleichung 6.54 verwendet, ergibt sich

$$\varphi_{(\text{SCN})_2^{\bullet-}} = 0,1 \pm 0,05.$$

Die Simulationen in Kapitel 4.3.2 zeigen, daß die Amplitude  $\Phi_2$  mit einem größeren Fehler behaftet ist als  $\Phi_1$ . Die Berechnung der Quantenausbeute  $\varphi_{\text{OH}^\bullet}$  mit

Hilfe von  $\Phi_2$  ist deshalb ungenauer. Prinzipiell ist es aber möglich, aus der zweiten Wärmekomponente  $\varphi_{\text{OH}\cdot}$  zu bestimmen und das erhaltene Ergebnis zur Ermittlung der Quantenausbeute für die Rhodanidoxidation zu verwenden. Zur Auswertung der Gleichung 6.29 mußte ein Literaturwert für  $\varphi_{\text{Br}_2\cdot^-}$  herangezogen werden, da  $\varphi_{\text{OH}\cdot}$  nicht bekannt war. Mit Hilfe dieses Literaturwerts wurde dann  $\varphi_{\text{OH}\cdot}$  berechnet. Falls jedoch zwei Komponenten aufgelöst werden können, kann  $\varphi_{\text{OH}\cdot}$  und  $\varphi_{(\text{SCN})_2\cdot^-}$  bestimmt werden.

An dieser Stelle soll noch eine weitere Variante der Signalanalyse genannt werden: Die Idee besteht darin, das photoakustische Signal der reinen  $\text{TiO}_2$ -Lösung als Referenzsignal zu verwenden. Eine Signalanalyse mit diesem Referenzsignal gibt dann Auskunft über Wärme- bzw. Volumeneffekte relativ zum reinen Kolloid. Wenn  $\text{SCN}^-$  sehr schnell oxidiert wird, sollten bei dieser Art der Signalanalyse keine zwei Komponenten auflösbar sein. Werden dennoch weitere Komponenten gefunden, müssen diese in unmittelbarem Zusammenhang mit der Rhodanidoxidation stehen und können nicht von den Primärreaktionen am reinen Kolloid stammen. Diese Vorgehensweise ist jedoch nur praktikabel, wenn sich die thermoelastischen Eigenschaften des Lösungsmittels durch die Zugabe von Rhodanid nicht ändern. Sonst können die Transienten nicht unmittelbar miteinander verglichen werden. Da Thiocyanat nur in geringer Konzentration verwendet werden kann, ist diese Vorgehensweise (anders als bei der Untersuchung der Bromidoxidation, Kapitel 6.4.1.4) möglich. Abbildung 6.42 zeigt, daß diese Methode sehr gut funktioniert. Die Anpassung ist wesentlich besser als bei der externen Referenzsubstanz Kaliumdichromat. Die Ergebnisse einer einkomponentigen Analyse in Abhängigkeit von der Thiocyanatkonzentration sind in Tabelle 6.12 und Abbildung 6.43 dargestellt. Eine einkomponentige Signalanalyse ist völlig ausreichend. Das heißt, daß die zweite Komponente, die beim Vergleich mit einer externen Referenzsubstanz gefunden wird, von Primärprozessen am Kolloid stammt. Sie ist also nicht in Verbindung mit der Rhodanidoxidation zu bringen. Das spricht dafür, die zweite Komponente  $(\Phi_2, \tau_2)$  dem Rückelektronentransfer (Gleichung 6.55) zuzuordnen und nicht einer Reaktion zwischen Radikalen und Rhodanid.



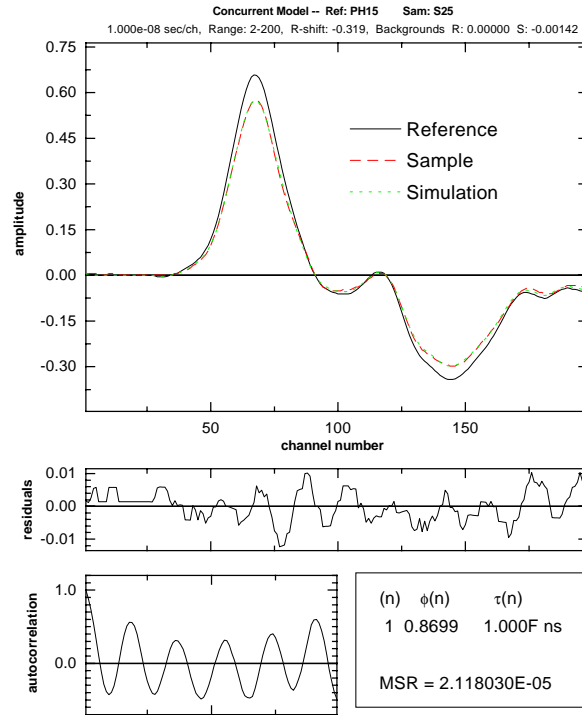


Abbildung 6.42: Einkomponentige Schallanalyse mit einer reinen  $\text{TiO}_2$ -Lösung als Referenzsubstanz. System:  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+, \text{SCN}^-$  (sample) vs.  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+$  (reference) bei einer Rhodanidkonzentration von 10 mM. 20 nm Partikel, 3 mM,  $\text{pH}=1(\text{HClO}_4)$ ,  $E_{abs} = 38 \mu\text{J}$ ,  $\lambda_{exc} = 346 \text{ nm}$ .

$c_{\text{SCN}^-}$ [mM]	$\Phi_1$
0	$1,001 \pm 0,005$
0,01	$0,976 \pm 0,003$
0,1	$0,958 \pm 0,033$
1	$0,944 \pm 0,019$
10	$0,862 \pm 0,012$

Tabelle 6.12: Amplitude  $\Phi_1$  einer einkomponentigen Schallanalyse des Systems  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+, \text{SCN}^-$  vs.  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+$  in Abhängigkeit von der Rhodanidkonzentration.  $\text{pH}=1(\text{HClO}_4)$ ,  $E_{abs} = 38 \mu\text{J}$ ,  $\lambda_{exc} = 346 \text{ nm}$ .

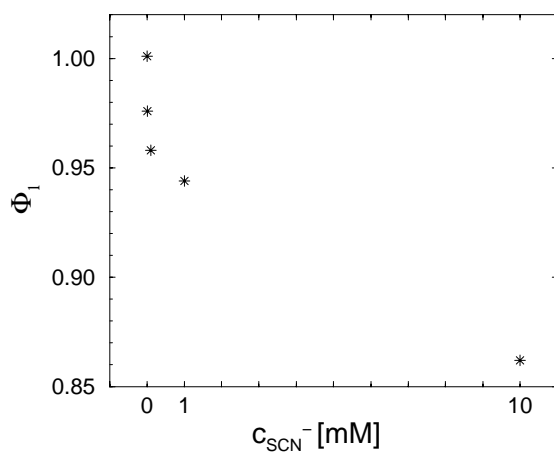


Abbildung 6.43: Amplitude  $\Phi_1$  einer einkomponentigen Schallanalyse des Systems  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+, \text{SCN}^-$  vs.  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+$  in Abhängigkeit von der Rhodanidkonzentration.  $\text{pH}=1(\text{HClO}_4)$ ,  $E_{\text{abs}} = 38 \mu\text{J}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 346 \text{ nm}$ .

6.4.2.8  $\text{TiO}_2/\text{MV}^{2+}$ 

Im Alkalischen ist das Kation  $\text{MV}^{2+}$  von Methylviologen (1,1'-Dimethyl-4,4'-Bipyridin Dichlorid) ein sehr effizienter Elektronenscavenger [3]. Das Abfangen von Leitungsbandelektronen durch  $\text{MV}^{2+}$ , das dabei zu  $\text{MV}^+$  reduziert wird, sollte die strahlungslose Rekombination der Elektron-Loch-Paare verhindern. Das Redoxpotential  $E(\text{MV}^{2+}/\text{MV}^+)$  beträgt -0,44 V vs. NHE unabhängig vom pH-Wert [28]. Bei  $\text{pH}=9$  beträgt das Potential des Leitungsbands von  $\text{TiO}_2$  nach Gleichung 2.2  $E_c(\text{pH}=9)=-0,65$  V vs. NHE. Das Redoxpotential für die Wasseroxidation beträgt bei diesem pH-Wert 2,2 V vs. NHE. Wenn die Quantenausbeute für die  $\text{MV}^{2+}$ -Reduktion Eins beträgt, werden von der molaren optischen Anregungsenergie  $E_a = 3,55$  eV etwa 2,64 eV gespeichert. Aus diesen Überlegungen ist zu erwarten, daß die photoakustische Signalamplitude in Gegenwart von Methylviologen auf etwa 1/4 sinken sollte. In Abbildung 6.44 sind die photoakustischen Transienten einer kolloidalen  $\text{TiO}_2$ -Lösung mit und ohne Methylviologen dargestellt. Überraschend ist, daß die Signalamplitude in Gegenwart von  $\text{MV}^{2+}$  (sam-

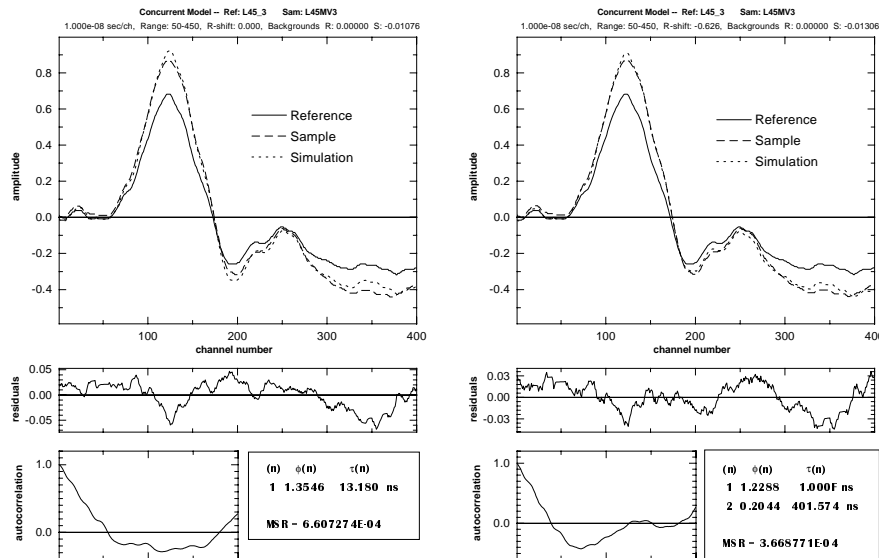


Abbildung 6.44: Vergleich einer einkomponentigen Signalanalyse mit einer zweikomponentigen Signalanalyse des Systems  $\text{TiO}_2$  (reference) vs.  $\text{TiO}_2/\text{MV}^{2+}$  (sample).  $c(\text{TiO}_2)=5$  mM,  $c(\text{MV}^{2+})=0,5$  mM,  $\lambda_{exc} = 355$  nm,  $\text{pH}=9$  (NaOH).

ple) etwa um einen Faktor 1,4 größer ist als in Abwesenheit von Methylviologen (reference). Dieser Befund hieße, daß in Anwesenheit von Methylviologen mehr Energie in Form von Wärme freigesetzt wird als Energie absorbiert wird. Prinzipiell ist das möglich, wenn ein echter photokatalytischer Prozeß initiiert wird. Wenn eine an sich freiwillig ablaufende Reaktion, die exotherm ist, kinetisch gehemmt ist und durch das  $\text{TiO}_2$  katalysiert wird, ist es möglich, daß mehr Energie freigesetzt wird, als vom Titandioxid absorbiert wurde. Das ist jedoch nicht die einzig mögliche Erklärung. Es kann auch sein, daß nach der Lichtabsorption stabile Produkte gebildet werden, die ihrerseits Licht absorbieren. Die von den Produkten absorbierte Lichtenergie kann teilweise in Form von Wärme freigesetzt werden, was auch erklären würde, weshalb die freiwerdende Energie größer ist als die vom  $\text{TiO}_2$ -Kolloid absorbierte Energie. Dieser zweite Fall könnte untersucht werden, wenn durch die gleichzeitige Messung der einfallenden und der transmittierten Lichtenergie die Extinktion der Lösung *in situ* bestimmt werden könnte. Eine Möglichkeit, die gebildeten Produkte vom Anregungsvolumen zu entfernen, wäre beispielweise mit einer Durchflußküvette gegeben. Mit dem beschriebenen Versuchsaufbau waren diese Möglichkeiten noch nicht realisierbar. Eine quantitative Auswertung der photoakustischen Transienten und eine Interpretation ist deshalb schwierig. Sehr wahrscheinlich ist die Produkthanreicherung beteiligt, da beim System  $\text{TiO}_2/\text{MV}^{2+}$  starke Fluoreszenz im grünen Spektralbereich beobachtet wurde. Die Fluoreszenz beim System  $\text{TiO}_2/\text{MV}^{2+}$  in alkalischer Lösung wurde ebenfalls von Bahnemann et al. [3] beobachtet und die Emissionswellenlänge zu  $\lambda_{max} = 517 \text{ nm}$  bestimmt. Aus dem Befund, daß die Fluoreszenz geringer wird, wenn der  $\text{TiO}_2/\text{MV}^{2+}$  Lösung Polyvinylalkohol zugesetzt wird (PVA ist ein effizienter Lochscavenger), schließen die Autoren, daß Methylviologen nicht nur reduziert, sondern auch oxidiert werden kann. Als Oxidationsprodukt geben sie 1',2'-Dihydro-1,1'-dimethyl-2'-oxo-4,4'-bipyridylchlorid an.

#### 6.4.2.9 Fazit

Die photoakustischen Transienten der 20 nm  $\text{TiO}_2$ -Partikel im System  $\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}^+$  lassen sich durch eine einkomponentige Analyse nur unzureichend anpassen. Eine wesentliche Verbesserung der Schallanalyse ergibt ein zweikomponentiger Ansatz. Die Simulationen in Kapitel 4.3.2 zeigen, daß eine zweikomponentige Signalanalyse berechtigt ist. Damit ist sichergestellt, daß bei den 20 nm Partikeln zwei primäre Relaxationsprozesse stattfinden. Bei diesen Partikeln wird

ein Teil der absorbierten Energie sehr schnell in Form von Wärme abgegeben. Ein Teil wird jedoch zeitweise (etwa  $0,5 \mu\text{s}$ ) gespeichert und dann ebenfalls in Form von Wärme wieder freigesetzt. Die erste Wärmekomponente wurde der strahlungslosen Rekombination der Elektron-Loch-Paare und der gleichzeitigen Bildung von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen zugeordnet; die zweite Wärmekomponente dem Rückelektronentransfer (Gleichung 2.24). Die Amplituden  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  dieser Wärmeprozesse zeigen eine Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Fluenz. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Amplitude  $\Phi_1$  ab und die Amplitude  $\Phi_2$  zu. Dieser Befund könnte durch eine abnehmende Oberflächenladung gedeutet werden oder dadurch, daß mit steigendem pH bevorzugt O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Radikale anstatt HO<sub>2</sub>-Radikale gebildet werden. Bei steigender Fluenz nimmt die Amplitude  $\Phi_1$  zu und die Amplitude  $\Phi_2$  ab, was durch eine Kinetik zweiter Ordnung erklärt werden kann. Unabhängig von den Parametern pH-Wert und Fluenz ist die Summe der Amplituden gleich Eins. Es wird also alle absorbierte Energie innerhalb von einer Mikrosekunde in Wärme umgesetzt und es entstehen keine langlebigen Produkte wie etwa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Die TiO<sub>2</sub>-Kolloide zeigten mit der Zeit eine Änderung in ihrer Reaktivität. Wie bei den 2 nm TiO<sub>2</sub>-Partikeln zeigte sich auch bei den größeren 20 nm Partikeln, daß Volumeneffekte nicht thermischer Natur zum Schallsignal beitragen. Vermutlich findet beim ersten Wärmeprozess eine Volumenzunahme und beim Rückelektronentransfer eine Volumenabnahme statt.

Bei der Untersuchung der Modellverunreinigung Rhodanid zeigt sich, daß wie bei der Bromidoxidation ein direkter Lochtransfer stattfinden muß. Die Rhodanidoxidation steht damit in Konkurrenz zur strahlungslosen Rekombination und zur Wasseroxidation. Da bei diesem System (TiO<sub>2</sub>|H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>, SCN<sup>-</sup>) zwei Wärmekomponenten zeitlich aufgelöst werden konnten, ist die Bestimmung der temporären Quantenausbeute für die Wasseroxidation und die Quantenausbeute der Rhodanidoxidation ohne Zuhilfenahme eines Literaturwertes möglich. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergibt sich  $\varphi_{\text{OH}\cdot} = 0,08 \pm 0,03$  und  $\varphi_{\text{SCN}_2^-} = 0,1 \pm 0,05$ .

Experimente mit dem Elektronenscavenger MV<sup>2+</sup> zeigen derzeitige Grenzen des Versuchsaufbaus zur photoakustischen Kalorimetrie. Auf den ersten Blick scheint der Energieerhaltungssatz verletzt zu sein, da scheinbar mehr Lichtenergie in Form von Wärme freigesetzt wird als absorbiert wurde. Vermutlich wird ein Produkt gebildet, das seinerseits Licht absorbiert und durch strahlungslose Deaktivierung einen zusätzlichen Beitrag zum Schallsignal liefert.

### 6.4.3 Diskussion der Quantenausbeuten

Die Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden unterscheiden sich zum Teil erheblich, wenn sie von unterschiedlichen Chargen stammen, auch wenn bei den einzelnen Chargen die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten wurden (persönliche Mitteilung von Dr. Bahnemann, Institut für Solarenergieforschung Hannover). Ein quantitativer Vergleich der hier bestimmten Quantenausbeuten mit bereits publizierten Werten ist deshalb nur bedingt sinnvoll. Vergleicht man aber dennoch und betrachtet die hier ermittelten Quantenausbeuten der Radikalbildung in ihrer Gesamtheit, so fällt auf, daß diese tendenziell über den in der Literatur publizierten Werten liegen. Serpone et al. [81] zum Beispiel untersuchten  $\text{TiO}_2$ -Kolloide mit einem Durchmesser von 2 nm, 13 nm und 27 nm. Sie kommen zu dem Schluß, daß bei den kleinen 2 nm Teilchen die Rekombination von Elektronen und Löchern nach 10 ns zu 100% abgeschlossen ist. Diese Aussage läßt sich mit einem photoakustischen Experiment sehr leicht nachprüfen. Bei den 2 nm  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden, die hier untersucht wurden, ergibt sich aber, daß nur 85% der Elektron-Loch-Paare sehr schnell rekombinieren. Für die größeren Teilchen geben Serpone et al. [81] eine Quantenausbeute für die Photooxidation von maximal 10% an. Das kommt schon eher in den Bereich der auch hier ermittelt wurde. Sun und Bolton [85] geben für die Quantenausbeute der OH-Radikalbildung 4% an und Noda et al. [67] 4, 6%. Im Vergleich zu den publizierten Werten von Sun und Bolton [85] und Noda et al. [67] sind die hier ermittelten Quantenausbeuten für die OH-Radikalbildung - außer den Werten an gealterten 20 nm  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden - um einen Faktor 3-4 größer.

Im folgenden werden mögliche Erklärungen für die unterschiedlichen Quantenausbeuten diskutiert. Sun und Bolton [85] untersuchten ganz andersartige  $\text{TiO}_2$ -Kolloide (100-210 nm Durchmesser, pH=7) und es wäre gut denkbar, daß die unterschiedlichen Ergebnisse allein darauf zurückzuführen sind. Es könnte aber auch sein, daß die Autoren die Quantenausbeute zu klein berechnen. Sie bestimmen  $\varphi_{\text{OH}\cdot}$  nämlich über eine Folge chemischer Reaktionen, bei der unter Umständen nicht alle OH-Radikale erfaßt werden. Ist dies der Fall, dann ist der von ihnen angegebene Wert als untere Grenze zu betrachten. Noda et al. [67] untersuchten ebenfalls ganz andersartige  $\text{TiO}_2$ -Kolloide und auch in dieser Untersuchung wäre es möglich, daß der bestimmte Wert für die Quantenausbeute der OH-Radikalbildung zu klein ist. Bei ihrer ESR-Studie werden spin-traps verwendet, die die OH-Radikale sehr effizient abfangen müssen. Werden weniger

OH-Radikale abgefangen als angenommen, so ist die von ihnen publizierte Quantenausbeute wie die von Sun und Bolton [85] als untere Grenze zu betrachten.

Andererseits könnte es auch sein, daß die hier ermittelten Quantenausbeuten zu groß berechnet werden. Bei der Berechnung von  $\varphi_{\text{OH}\cdot}$  wird  $\Delta H_{\text{OH}\cdot}$  benötigt. Die Standardreaktionsenthalpie wurde aus den Redoxpotentialen der freien Radikale abgeschätzt (Gleichung 6.20). Wenn  $\Delta H_{\text{OH}\cdot}$  zu klein geschätzt wird, wird nach Gleichung 6.18 die Quantenausbeute  $\varphi_{\text{OH}\cdot}$  zu groß berechnet. Eine mögliche Erklärung dafür, daß  $\Delta H_{\text{OH}\cdot}$  zu klein geschätzt wurde, ist, daß sich die Redoxpotentiale adsorbierter OH-Radikale von denjenigen freier OH-Radikale unterscheiden. Es könnte aber auch sein, daß die chemische Natur kein OH-Radikal sondern ein getrapptes Loch in einer flachen Haftstelle oder ein Valenzbandloch ist. Diese Deutung kann allerdings nicht den Faktor 3-4 erklären, da das Verhältnis des Redoxpotentials eines Valenzbandlochs  $E[\text{h}^+]$  (3,1 eV) zum Redoxpotential  $E[\cdot\text{OH}, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}]$  (2,73 eV) lediglich 1,1 beträgt. Allein aus einer falschen Abschätzung von  $\Delta H_{\text{OH}\cdot}$  lassen sich die Unterschiede in  $\varphi_{\text{OH}\cdot}$  also nicht hinreichend erklären. Nimmt man hingegen an, daß sowohl OH-Radikale als auch Valenzbandlöcher existieren, ergibt sich ein alternativer Interpretationsansatz, der auch von Bahnemann et al. [4] vertreten wird. Bahnemann et al. [4] untersuchten 2 nm  $\text{TiO}_2$ -Kolloide wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden. Die Autoren finden bei diesen Kolloiden ein langlebiges (mehrere  $\mu\text{s}$ ), transientes optisches Absorptionssignal. Die transienten optischen Signale bei 680 nm und 480 nm werden Elektronen und Löchern in tiefen Haftstellen zugeordnet. Bahnemann et al. [4] argumentieren, daß es auch Löcher geben muß, die keine solchen spektralen Eigenschaften besitzen und Valenzbandlöcher oder Löcher in flachen Haftstellen sind. Diese Interpretation paßt sehr gut zu den Ergebnissen in dieser Arbeit. Bei dieser Art der Interpretation müßte man mehrere Reaktionskanäle zulassen. Werden beispielsweise nach der Lichtabsorption  $\text{HO}_2$ -Radikale, OH-Radikale und eine weitere Spezies gebildet, könnte das Modell in Abbildung 6.45 zur Interpretation dienen. Die Energiebilanz für die Primärprozesse in Abbildung 6.45 lautet

$$\begin{aligned} \alpha E_a &= \varphi_{nr} E_a + \varphi_1 (E_a - \Delta H_1) + \varphi_2 (E_a - \Delta H_2) \\ (1 - \alpha) E_a &= \varphi_1 \Delta H_1 + \varphi_2 \Delta H_2 \end{aligned} \quad (6.56)$$

Wenn eine Messung im photoakustischen Experiment  $\alpha = 0,88$  bei  $E_a = 340$  kJ/mol ergibt und nach Sun und Bolton [85]  $\varphi_1 = \varphi_{\text{OH}\cdot} = 0,04$  ist, müßte eine zweite Spezies mit  $\varphi_2, \Delta H_2$  angenommen werden. Wenn es sich bei dieser Spezies um ein Loch mit einer Energie von 3 eV handelt, würde sich  $\varphi_2 = 10\%$

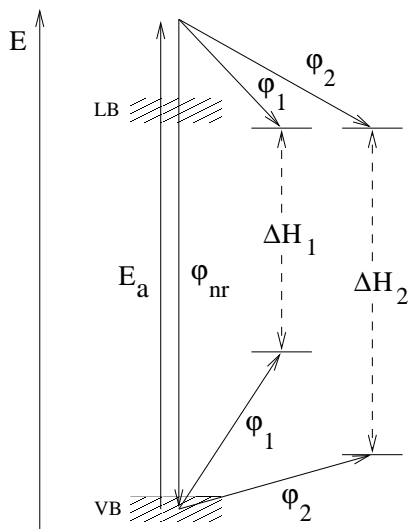


Abbildung 6.45: Alternative Deutung der Ergebnisse aus dem photoakustischen Experiment an  $\text{TiO}_2$ -Kolloiden in wässriger, luftgesättigter Lösung. Die Reaktion mit  $\varphi_1, \Delta H_1$  soll der Bildung von  $\text{HO}_2$  (oder  $e_{tr}^-$ ) und  $\text{OH}^\cdot$  entsprechen. Die Reaktion mit  $\varphi_2, \Delta H_2$  soll der Bildung von  $\text{HO}_2$  (oder  $e_{tr}^-$ ) und einem anderen getrappten Zustand des Lochs entsprechen.

ergeben. Berücksichtigt man eine mit der  $\text{OH}$ -Radikalbildung konkurrierende Reaktion nicht, so ergibt sich eine zu große Quantenausbeute  $\varphi_{\text{OH}^\cdot}$ . Mit der laserinduzierten opto-akustischen Kalorimetrie werden im Vergleich zu ESR-Studien oder chemischen Produktanalysen tatsächlich Primärreaktionen gemessen. Bei der transienten optischen Absorptionsspektroskopie werden nur Signale gemessen, wenn auch tatsächlich licht-absorbierende Spezies entstehen. Wenn deren Natur zweifelsfrei den Elektronen und Löchern zugeordnet werden kann, ist es erlaubt, auf die Rekombination der Elektron-Loch-Paare zu schließen wie dies auch Serpone et al. [81] tun. Wenn es aber Elektronen und Löcher gibt, die nicht sichtbar wohl aber hörbar sind, ist es nicht verwunderlich, wenn im photoakustischen Experiment eine höhere Quantenausbeute für die Radikalbildung gemessen wird. In diesem Sinn sind die Angaben in dieser Arbeit eine obere Grenze, und das Ergebnis von Sun und Bolton [85] oder Noda et al. [67] stellt eine untere Grenze dar.

Bei den 2 nm Partikeln wird nur eine sehr schnelle Wärmekomponente gefunden, und ein Teil der absorbierten Energie wird gespeichert. Bei diesen Partikeln wird pro Kolloid etwa ein Elektron-Loch-Paar gebildet. Das Elektron-Loch-Paar



kann entweder sehr schnell strahlungslos rekombinieren oder sehr schnell getrappt werden. Wenn die Ladungsträger in traps lokalisiert sind und dadurch räumlich getrennt sind, ist die Rekombinationswahrscheinlichkeit gering. Das könnte erklären, weshalb die getrappten Ladungsträger auf der Zeitskala des Experiments langlebig sind. Im Gegensatz dazu werden bei den 20 nm Partikeln mehrere tausend Elektron-Loch-Paare pro Partikel gebildet. Bei einer Quantenausbeute von  $\varphi_{\text{OH}\cdot} = 10\%$  werden entsprechend mehrere hundert Ladungsträger getrappt. Den getrappten Ladungsträgern stehen also genügend Partner zur Rekombination zur Verfügung. Das könnte der Grund sein, weshalb man bei den 20 nm Partikeln einen zweiten Primärprozeß findet.

Beim ersten Primärprozeß wird sowohl bei den 2 nm Teilchen als auch bei den 20 nm Teilchen ein positives Reaktionsvolumen gemessen. Das deutet möglicherweise darauf hin, daß die Elektronen nicht unmittelbar Sauerstoff reduzieren, sondern anderweitig getrappt werden. Das hieße, daß nicht Gleichung 2.23 sondern Gleichung 2.14 zutrifft. Die Wasseroxidation nach Gleichung 2.21 wäre dann verantwortlich für das positive Reaktionsvolumen. Für diese Deutung spricht auch, daß man keine Abhängigkeit des photoakustischen Signals von der Sauerstoffkonzentration findet. Bei allen Modellen zur Interpretation der Ergebnisse wurde davon ausgegangen, daß die Radikale  $\text{HO}_2\cdot$  und  $\text{OH}\cdot$  gleichzeitig und mit gleicher Quantenausbeute gebildet werden. Nach Bahnemann et al. [4] ist der Elektroneneinfang ein sehr schneller Prozeß, die Sauerstoffreduktion vergleichsweise langsam, da das Ein-Elektronen-Redoxpotential für  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$  etwa gleich groß ist wie das Potential eines Leitungsbandelektrons bei  $\text{pH}=3$ . Die Sauerstoffreduktion ist jedoch thermodynamisch möglich. Es könnte sein, daß die Sauerstoffreduktion nach Gleichung 2.22 oder Gleichung 2.23 nicht abläuft und es stattdessen (oder auch zusätzlich) getrappte Elektronen gibt. In den thermodynamischen Berechnungen der Quantenausbeuten wirkt sich diese alternative Interpretation kaum aus, da sich an den energetischen Lagen der Redoxpotentiale nichts Wesentliches ändert. Die Quantenausbeute  $\varphi_{\text{OH}\cdot}$  würde dann stellvertretend für die gleichzeitige Bildung von OH-Radikalen und von getrappten Elektronen stehen.

Allein mit Hilfe der photoakustischen Kalorimetrie läßt sich die Natur der energiespeichernden Zustände also nicht klären. Wenn jedoch zusätzlich andere Untersuchungsmethoden wie z.B. die transiente optische Absorptionsspektroskopie am gleichen System durchgeführt werden, sollten sich die optisch bzw. kalorimetrisch detektierten Primärprozesse weiter aufschlüsseln lassen.

### 6.4.4 Ausblick

In Kapitel 3 wurde gesagt, daß die photoakustische Kalorimetrie sich im Gegensatz zu vielen optischen Methoden auch zur Untersuchung von trüben Lösungen eignet. Neben den Untersuchungen von transparenten kolloidalen Lösungen in den Kapiteln 6.4.1 und 6.4.2, wurden Experimente mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln durchgeführt, die handelsüblich von der Firma Degussa hergestellt und unter der Bezeichnung P25 geführt werden. Das P25-Pulver kann in Wasser aufgeschlemmt werden, wobei eine stark milchig trübe Suspension entsteht. In Abbildung 6.46 ist ein Absorptionsspektrum solch einer Suspension mit einer Konzentration von 100 mg/l dargestellt. Im Gegensatz zu den transparenten 2- und 20 nm Kolloiden

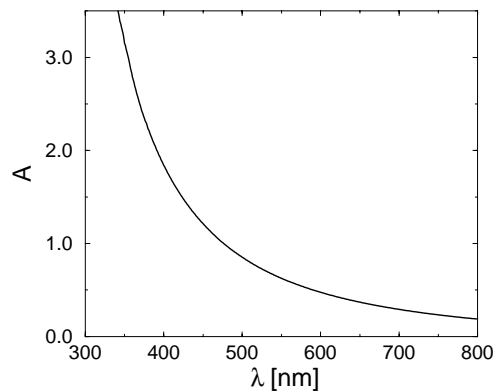


Abbildung 6.46: Absorptionsspektrum einer P25- $\text{TiO}_2$ -Suspension (Degussa).  $c(\text{TiO}_2)=100$  mg/l. Im Gegensatz zu den transparenten 2- und 20 nm Kolloiden ist bei dieser Suspension im sichtbaren Spektralbereich eine deutliche Extinktion zu beobachten, die auf Streuung zurückzuführen ist.

ist bei dieser Suspension im sichtbaren Spektralbereich eine deutliche Extinktion zu beobachten, die auf Lichtstreuung zurückzuführen ist. Nach Herstellerangaben beträgt die mittlere Teilchengröße 20 nm. Da jedoch monodisperse  $\text{TiO}_2$ -Teilchen mit diesem Durchmesser praktisch kein Licht streuen, zeigt das Absorptionsspektrum, daß sehr viel größere Agglomerate vorhanden sein müssen. Ein photoakustisches Signal einer solchen Lösung ist in Abbildung 6.47 dargestellt. Der typische Signalverlauf ist noch zu erkennen, jedoch ist das Schallsignal gegenüber rein absorbierenden Substanzen weniger glatt. Bereits vor dem eigentlichen Signalmaximum, das bei etwa  $1,5 \mu\text{s}$  liegt, sind kleinere Signalbeiträge zu erkennen,

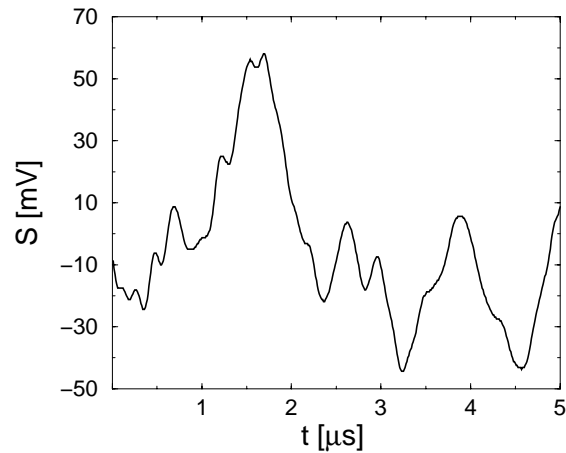


Abbildung 6.47: Photoakustisches Signal einer P25-TiO<sub>2</sub>-Suspension.  
 $c(\text{TiO}_2) = 100 \text{ mg/l}$ ,  $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$ .

die sich durch das ganze Spektrum hindurchziehen und den Signalverlauf zackig erscheinen lassen. Dieser komplizierte Signalverlauf resultiert vermutlich aus gestreutem Licht, das seinerseits absorbiert wird und zu kleineren Wärmeamplituden führt. Um diese Schallsignale analysieren zu können, müßte eine Referenzsubstanz zur Verfügung stehen, die die gleichen Streu- und Absorptionseigenschaften hat wie die P25-Suspension. Eine solche Referenzsubstanz könnte beispielsweise die P25-Suspension selbst sein. Der Einfluß von Scavengern könnte also z.B. durch den Vergleich mit der reinen Suspension untersucht werden. Der Versuch einer derartigen Signalanalyse ist in Abbildung 6.48 dargestellt. Als Referenz wurde die reine P25-Suspension, und als Untersuchungssubstanz wurde die gleiche Suspension mit 2 mM Essigsäure verwendet - Essigsäure wird an TiO<sub>2</sub> oxidiert [15]. Selbst unter der Verwendung von 3 Komponenten ist die Übereinstimmung zwischen der Simulation und der Messung unzufriedenstellend. Der sehr komplexe Signalverlauf der Transienten an sich ist nicht das Problem. Wenn die Transienten der Referenz- und der Untersuchungssubstanz unter exakt den gleichen Bedingungen aufgezeichnet werden, kann der Signalverlauf beliebig kompliziert aussehen. Daß die Transienten dennoch nicht hinreichend gut angepaßt werden können, liegt vermutlich daran, daß sich die Streueigenschaften der Suspension bei der Zugabe von Essigsäure verändern. Prinzipiell sollte die Untersuchung von trüben Lösungen jedoch möglich sein, wenn sich durch die Zugabe von Scaven-

gern die Streueigenschaften nicht ändern. Da das photoakustische Signal lediglich auf die absorbierte Lichtenergie anspricht, die in Wärme umgesetzt wird, sollte es möglich sein, ein wahres Absorptionsspektrum von lichtstreuenden Substanzen zu erhalten.

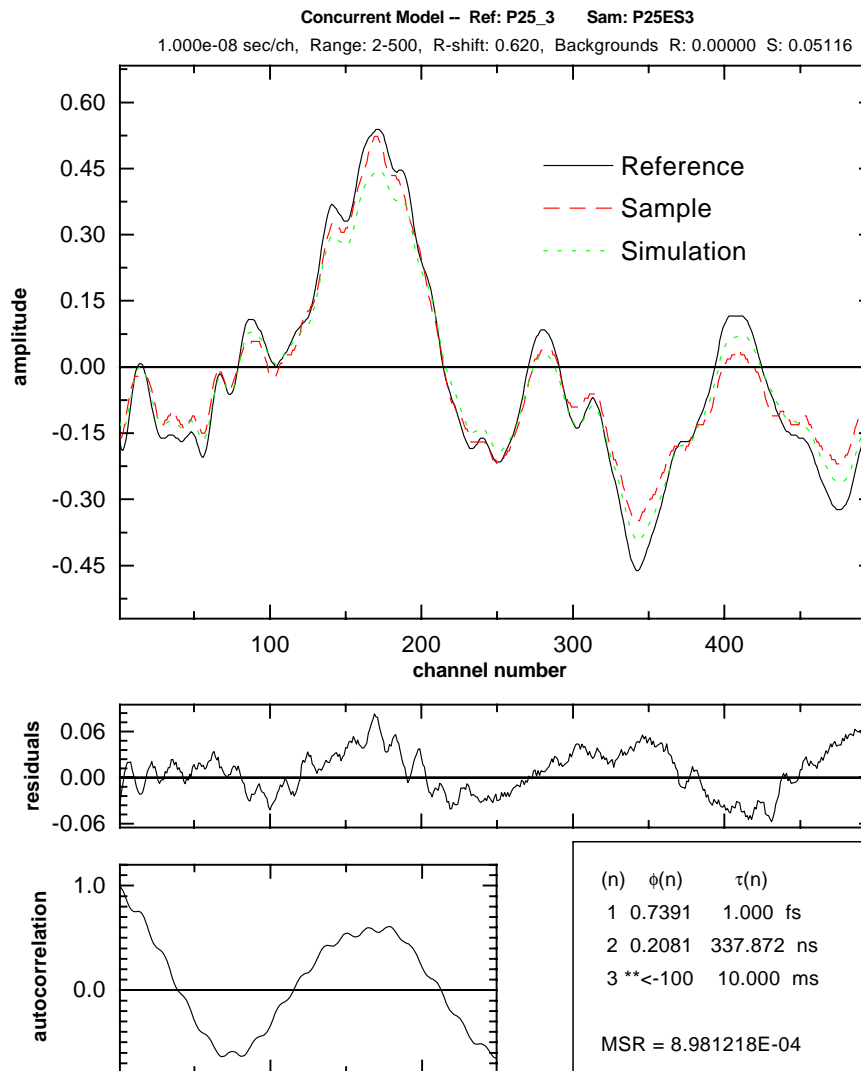


Abbildung 6.48: Signalanalyse des Systems P25 TiO<sub>2</sub> mit 2 mM Essigsäure vs. die reine P25 TiO<sub>2</sub>-Suspension.  $c(\text{TiO}_2)=100$  mg/l,  $\lambda_{exc} = 355$  nm.

