

Zusammenfassung

Titandioxidkolloide eignen sich als Katalysatoren für licht-induzierte Redoxreaktionen und werden z.B. zur Abwasserreinigung eingesetzt. Mit laser-induzierter opto-akustischer Kalorimetrie (LIOAC) können Informationen über die Kinetik und die Energetik von Wärmeprozessen erhalten werden.

Die Wärmeprozesse, die an Titandioxidkolloiden in wäßriger Lösung nach der Lichtabsorption ablaufen, wurden in der vorliegenden Arbeit erstmals mit LIOAC untersucht. Die dafür notwendige Apparatur wurde neu aufgebaut. Mit der Meßanordnung ist es beispielweise möglich, die Schallgeschwindigkeit in Lösungen und thermoelastische Eigenschaften wie den Quotienten $\beta/C_p\rho$ (thermischer Expansionskoeffizient/Wärmekapazität Dichte) zu bestimmen. Mit der Apparatur können Wärme- und Volumenänderungen im Bereich $0,1\ \mu\text{s} - 10\ \mu\text{s}$ zeitlich aufgelöst werden. In wäßriger Lösung beträgt die Empfindlichkeit etwa $2\ \text{mV}/\mu\text{J}$ bzw. $33 \cdot 10^6\ \text{V}/\text{cm}^3$. Die nachfolgend zusammengefaßten Ergebnisse beziehen sich auf wäßrige, luftgesättigte TiO_2 -Lösungen mit pH-Werten zwischen 1 und 3.

Bei Partikeln mit einem Durchmesser von 2 nm im System ($\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+$) werden 88% der absorbierten molaren optischen Energie E_a sehr schnell in Wärme umgewandelt. Die restlichen 12 % werden innerhalb eines Zeitfensters von wenigen μs gespeichert. Die gespeicherte Energie wurde der Standardbildungsenthalpie von $\text{HO}_2\cdot$ - und $\text{OH}\cdot$ -Radikalen aus Wasser und Sauerstoff zugeordnet. Mit diesem Interpretationsansatz wird die Quantenausbeute für die gleichzeitige Bildung von $\text{OH}\cdot$ und $\text{HO}_2\cdot$ zu $\varphi_{\text{OH}\cdot} = \varphi_{\text{HO}_2\cdot} = 15\%$ berechnet. Falls der lichtunterstützte Schadstoffabbau durch diese Radikale initiiert wird, stellt die ermittelte Quantenausbeute eine obere Grenze für die Praxis dar. Bei 2 nm Kolloiden im System ($\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+, 0.2\text{M Br}^-$) werden nur 84% von E_a sehr schnell in Wärme umgewandelt. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß es einen direkten Lochtransfer zu Br^- geben muß. Die Bromidoxidation kann nicht ausschließlich über $\text{OH}\cdot$ -Radikale erfolgen. Die Bromidoxidation steht somit in Konkurrenz zur strahlungs-

losen Rekombination der Elektron-Loch-Paare und zur Wasseroxidation. Für die Praxis bedeutet dieses Ergebnis, daß das sehr hohe Oxidationspotential von Valenzbandlöchern nutzbar ist. Mit $\varphi_{\text{Br}_2^{\bullet-}} = 0,2$ ergibt sich $\varphi_{\text{OH}^{\bullet}} = 9\%$. Innerhalb der Fehler wurde kein Einfluß des pH-Wertes und der Sauerstoffkonzentration auf die Primärprozesse beobachtet.

Bei TiO_2 -Kolloiden mit einem Durchmesser von 20 nm konnten im System ($\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+$) zwei Wärmeprozesse zeitlich aufgelöst werden. Etwa 90% von E_a werden sehr schnell in Form von Wärme abgegeben, 10 % werden zeitweise gespeichert und innerhalb von $0,5 \mu\text{s}$ in Wärme umgewandelt. Die erste, schnelle Komponente wurde der Bildung von HO_2^- - und OH^- -Radikalen zugeordnet, die zweite Komponente dem Rückelektronentransfer, also der Reaktion von HO_2^{\bullet} und OH^{\bullet} zu H_2O und O_2 . Die Quantenausbeute für die temporäre Bildung dieser Radikale nimmt mit steigendem pH-Wert zu und mit steigender Fluenz ab. Abhängig vom pH-Wert und der Fluenz ist $4\% < \varphi_{\text{OH}^{\bullet}} < 20\%$. Innerhalb weniger Mikrosekunden wird jedoch alle absorbierte optische Energie in Wärme umgewandelt, und es entstehen keine langlebigen Produkte wie etwa H_2O_2 . Im System ($\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+, \text{SCN}^-$) können ebenfalls zwei primäre Wärmeprozesse zeitlich aufgelöst werden. Die erste, schnelle Komponente wurde der Bildung von HO_2^- - und OH^- -Radikalen und SCN^{\bullet} oder $(\text{SCN})_2^{\bullet-}$ zugeordnet, die zweite Komponente dem Rückelektronentransfer. Mit diesem Modell wird die Quantenausbeute der Rhodanidoxidation bei einer Konzentration von 10 mM zu etwa 10% und die der Wasseroxidation zu 8% berechnet. Die Oxidation von Thiocyanat steht in Konkurrenz zur strahlungslosen Rekombination und zur Wasseroxidation und es findet ein direkter Lochtransfer statt.

Bei allen kolloidalen TiO_2 -Lösungen zeigte sich, daß auch nicht-thermische Volumenänderungen zum photoakustischen Signal beitragen. Das Reaktionsvolumen $\Delta V_c \approx 6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ resultiert vermutlich aus einer Änderung der Bindungsverhältnisse von Wassermolekülen an der TiO_2 -Oberfläche.

Bei der Interpretation der Ergebnisse wurden Modelle angenommen, die möglicherweise noch verfeinert werden müssen. Resümierend kann aber gesagt werden, daß die zeitaufgelöste photoakustische Kalorimetrie geeignet ist, um Primärreaktionen an TiO_2 -Kolloiden zu studieren. Die LIOAC-Ergebnisse resultieren nicht aus Folgereaktionen. Mit dieser Methode können also anders als mit chemischen Analysen oder Paramagnetischer Elektronenresonanz tatsächlich Primärprozesse untersucht werden. Außerdem kann mit LIOAC die Kinetik und Energetik von Dunkelreaktionen verfolgt werden. Es können also transiente Spezies detektiert

(gehört) werden, die im zugänglichen Spektralbereich kein Licht absorbieren und somit mit zeitaufgelöster Absorptions- oder Reflektionsspektroskopie nicht beobachtbar sind.

Abstract

Titanium dioxide particles in solution can be used as photocatalysts and are of great interest because of their application in the detoxification of polluted ecosystems. Laser-induced opto-acoustic calorimetry (LIOAC) allows the investigation of thermal relaxations, thus providing thermodynamic and kinetic data of short lived species produced by the absorption of light-pulses.

In this thesis LIOAC has been applied to study primary events in aqueous colloidal TiO_2 solutions for the first time. The instrumental setup developed for example allows the determination of the speed of sound in solvents or thermoelastic properties such as $\beta/C_p\rho$ (thermal-expansion/heat-capacity density). Heat and volume changes that occur in a window between $0.1\ \mu\text{s}$ and $10\ \mu\text{s}$ can be resolved with a sensitivity of $2\ \text{mV}/\mu\text{J}$ ($33 \cdot 10^6\ \text{V}/\text{cm}^3$). The following results refer to aqueous air-saturated TiO_2 suspension with pH between 1 and 3.

At small TiO_2 particles (2 nm diameter) 88% of the molar absorbed optical energy are rapidly converted to heat and 12% are stored in the μs time region of the experiment. The stored energy is attributed to the parallel photo-catalytic formation of OH- and HO_2 -radicals. From this point of view the quantum yield for the simultaneous generation of OH- and HO_2 -radicals is $\varphi_{\text{OH}\cdot} = \varphi_{\text{HO}_2\cdot} = 15\%$. If the TiO_2 -solution contains 0.2 M Br^- the heat release is only 84%. This means, that a direct hole-transition to the Br^- ion must occur. Using a quantum yield for the oxidation of Br^- , $\varphi_{\text{Br}_2\cdot^-} = 0.2$, the quantum yield for the oxidation of water is $\varphi_{\text{OH}\cdot} = 9\%$.

At TiO_2 particles 20 nm in diameter, two primary heat events can be time-resolved. Part of the absorbed energy is released very fast as prompt heat, whereas a fraction is temporarily stored and re-emitted as heat within about $0.5\ \mu\text{s}$. The first component is attributed to the parallel photo-catalytic formation of OH- and HO_2 -radicals, the second component to the back electron transfer reaction in the dark. The quantum yield for the temporal energy storage

increases with increasing pH and decreasing fluence ($4\% < \varphi_{\text{OH}\cdot} < 20\%$). No stable photo-product (e. g. H_2O_2) can be produced, since all of the absorbed energy is converted to heat. Two heat components can be resolved in the system ($\text{TiO}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+, \text{SCN}^-$) as well. If the first (fast) event is attributed to the formation of $\text{OH}\cdot$ and HO_2 and $(\text{SCN})_2^-$ -radicals and the second component to the back electron transfer, the quantum yields are $\varphi_{\text{OH}\cdot} = 8\%$ and $\varphi_{(\text{SCN})_2^-} = 10\%$ at the highest SCN^- concentration of 10 mM.

Enthalpy changes as well as reaction volumes contribute to the sound wave of the TiO_2 sols. The non-thermal volume changes $\Delta V_c \approx 6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ are probably due to changes of the bonding of water molecules at the surface of the TiO_2 particle.

Possibly the models proposed for the deactivation pathways in the TiO_2 particles have to be refined slightly but in summary one can say that laser-induced opto-acoustic calorimetry is suitable to study primary events in these colloidal systems. With LIOAC the *dark side* of a TiO_2 particle is monitored and it is possible to *listen* to primary events not visible with optical methods.