



DISSERTATION ZUM THEMA

LICHTINDUZIERTE PROZESSE IN HETEROGENEN PHOTOKATALYSESYSTEMEN

in situ Untersuchungen an Titanoxid auf SBA-15

Zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr.rer.nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

Name:	Lang
Vorname:	Moritz Paul Alexander
Matrikel-Nr.:	215100276
E-Mail:	moritz-lang@posteo.de
Fakultät:	Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Abgabe:	April 2022

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von November 2017 bis Dezember 2021 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock in der Arbeitsgruppe von Prof. Jennifer Strunk angefertigt. Eine zusätzliche Betreuung erfolgte durch Prof. Stefan Lochbrunner.

Gutachter 1: Prof. Jennifer Strunk

Leibniz Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

Gutachter 2: Prof. Stefan Lochbrunner

Universität Rostock

Gutachter 3: Prof. Christian Hess

Technische Universität Darmstadt

Eingereicht: April 2022

Verteidigt: Juli 2022

**Doktorandinnen/Doktoranden-Erklärung gemäß § 4 Absatz 1 Buchstaben g und h der Promotionsordnung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock.**

Name: **Moritz Paul Alexander Lang**

Anschrift: Budapester Straße 41, 18057 Rostock

Ich habe eine Dissertation zum Thema

„Lichtinduzierte Prozesse in heterogenen Photokatalysesystemen“

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock angefertigt. Dabei wurde ich von Frau Prof. Jennifer Strunk und Herrn Prof. Stefan Lochbrunner betreut.

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Photokatalysatoren, bestehend aus Titanoxid auf mesoporösem Siliziumoxid hergestellt, die sich ausschließlich in ihrem Titangehalt und der lokalen Struktur der Titanoxid-Spezies unterscheiden. Die Proben wurden mit verschiedenen Methoden eingehend charakterisiert. Als Vergleichsmaterial diente kommerziell erworbenes kristallines P25-TiO₂. Für alle Proben wurde eine photokatalytische Aktivität bei der Oxidation von Isopropanol nachgewiesen. IR-Messungen zeigten, dass kristalline Strukturen oder größere Oligomere einen negativen Einfluss auf die Selektivität und Lebensdauer des Photokatalysators haben können. Die zugrundeliegenden Mechanismen wurden mit eigens entworfenen optischen *in situ* Experimenten untersucht. Hierbei zeigten sich deutliche Unterschiede der optischen Eigenschaften zwischen den Titanoxid/Siliziumoxid-Materialien und kristallinem P25. Die Materialantwort auf UV-Strahlung wird ausschließlich bei den Titanoxid/Siliziumoxid-Materialien stark von der Anwesenheit von Sauerstoff beeinflusst. Die Anwesenheit von Isopropanol scheint keinen Einfluss zu haben.

Abstract

Within the scope of this work, various photocatalysts consisting of titania anchored on mesoporous silica, which differ only in their titanium content and local structure, were synthesized. The samples were characterized in detail by various methods. Commercially purchased crystalline P25-TiO₂ served as a reference material. All samples demonstrated photocatalytic activity in the oxidation of isopropanol. IR-measurements showed that bigger oligomers or crystalline structures have a negative influence on the selectivity and durability of the photocatalysts. The underlying mechanisms were investigated with specially designed *in situ* optical experiments. This revealed significant differences of the optical properties between silica supported titania materials and crystalline P25. Only for supported photocatalysts, the material response to UV radiation is strongly influenced by the presence of oxygen. However, an influence by the presence of isopropanol was not observed.

„Science is the organized skepticism in the reliability of expert opinion.“

- Richard P. Feynman

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	x
Abkürzungsverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der heterogenen Photokatalyse	3
2.1 Orbital- und Bändertheorie	5
2.2 Absorption und Relaxation	9
2.3 Kubelka-Munk Theorie	12
2.4 Ad- und Desorptionsprozesse	13
2.5 Elektronentransfer	14
2.6 Titandioxid in der heterogenen Photokatalyse	16
3 Experimentelle Methoden	18
3.1 Synthese	18
3.2 Untersuchungsmethoden zur strukturellen Analyse	20
3.3 Photoreaktor	24
3.4 Absorptionsspektroskopie in diffuser Reflexion	27
3.5 HVC Reaktionskammer	27
3.6 Infrarotspektroskopie	28
3.7 Anregungs-Abfrage-Experiment	29
3.8 Photolumineszenzspektroskopie	32
4 Eigenschaften der verwendeten Ti/SBA-15 Photokatalysatoren	34
4.1 Strukturelle Eigenschaften	34
4.2 UV-VIS-Spektroskopie	40
4.3 Photokatalytische Aktivität in der Isopropanoloxidation	44
4.3.1 Grundlegende Beobachtungen	45

4.3.2	Photokatalytische Aktivität der Proben	48
4.3.3	Parametervariation	50
5	Schwingungsuntersuchungen	52
5.1	Grundlegende Beobachtungen	52
5.2	Einfluss der Struktur auf die Produktbildung	58
5.3	Einfluss von Sauerstoff auf die Reaktion	61
6	Transiente Absorption	63
6.1	Grundlegende Betrachtungen	63
6.2	Spektren und Dynamik unter Umgebungsbedingung	70
6.3	Messungen bei konstanter Verzögerungszeit	76
6.4	Lumineszenz	80
7	Photolumineszenz	85
7.1	Lumineszenz unter Umgebungsbedingungen	85
7.2	Einfluss der Anregungswellenlänge	87
7.3	Einfluss der Atmosphäre	88
8	Diskussion und Ausblick	91
8.1	Ti/SBA-15 als Photokatalysator in der Isopropanol Oxidation	91
8.2	Kommentare zu den Versuchsaufbauten	97
9	Zusammenfassung	99
A	Anhang	100
A.1	Zusätzliche REM-Bilder	100
A.2	Variation der Träger	101
A.3	Aceton Adsorption	102
A.4	CO ₂ Reduktion	102
	Literaturverzeichnis	107

Abbildungsverzeichnis

2.1	Energieschema zu lichtgetriebenen Reaktionen	3
2.2	Schematische Funktionsweise eines Photokatalysators.	4
2.3	Molekülorbitale und Bänder	5
2.4	Kristallfeldaufspaltung im Oktaeder- und Tetraederfeld	7
2.5	Molekülorbitaldiagramm von TiO ₂	8
2.6	Bandlücken verschiedener Halbleiter	9
2.7	Jablonski Diagramm	10
2.8	Bandpositionen verschiedener Halbleiter und ausgewählte Redoxpotentiale	15
3.1	Experimenteller Aufbau zur Messung der photokatalytischen Aktivität	24
3.2	Hg-Xe-Lampenspektrum	25
3.3	HVC-Reaktionskammer von Harrick Scientific	28
3.4	Experimenteller Aufbau für DRIFTS	29
3.5	Experimenteller Aufbau zur Messung der TA	30
3.6	Experimenteller Aufbau zur Messung der PL	32
4.1	Diffraktogramm von S0.	34
4.2	Adsorptionsisotherme und Porenverteilung von S0.	35
4.3	Zusammenhang zwischen Präkursormenge und Oberflächenbeladung. .	36
4.4	REM-/EDX-Bilder ausgewählter Proben.	37
4.5	Diffraktogramme einiger gegrabteter Proben.	38
4.6	XAS-Spektren einiger ausgewählter Proben.	39
4.7	TPD-QMS-Messung an der Probe 0.33TiS0.	39
4.8	UV-VIS-Absorptionsspektren verschiedener Proben.	40
4.9	Absorptionsänderung durch Trocknung.	42
4.10	Vergleich optischer Eigenschaften des Präkursors und 0.33TiS0.	43
4.11	Mögliche Oberflächenstrukturen der Photokatalysatoren.	44
4.12	QMS-Signale während der Isopropanoloxidation	45
4.13	Atmosphärenänderung während der Isopropanoladsorption	46
4.14	Photokatalytische Reaktion bei verschiedenen Systemen	48

4.15	Acetonproduktion verschiedener Proben	50
4.16	Auswirkung verschiedener Faktoren auf die Acetonproduktion	51
5.1	DRIFTS-Versuchsablauf	53
5.2	unbearbeitete DRIFTS-Spektren	53
5.3	DRIFTS-Spektren nach Reinigung	55
5.4	DRIFTS-Spektren nach Isopropanoladsorption	56
5.5	DRIFTS-Spektren nach Isopropanoloxidation	57
5.6	Produktbildung bei der Isopropanoloxidation	59
5.7	Reaktionskinetik der kristallinen Probe	59
5.8	Vergleich der Produktivität verschiedener Proben	60
5.9	Produktbildung unter sauerstofffreier Atmosphäre	61
6.1	Grundsignale der TA	64
6.2	Unkorrigierte 3D-Spektren	66
6.3	Referenzkorrigierte 3D-Spektren	67
6.4	Korrelationskorrigierte 3D-Spektren	68
6.5	Chirp-Korrektur der TA-Signale	69
6.6	Vergleich der verschiedenen Messzeiten.	70
6.7	Einfluss des Abfragespektrums auf die TA-Signale	71
6.8	Typische TA-Spektren	71
6.9	Zerfallskinetik der kristallinen und einer geträgerten Probe	73
6.10	Verteilung der Messpunkte	74
6.11	TA-Kinetiken verschiedener Messungen	75
6.12	TA-Signale bei Atmosphärenvariation an P25	77
6.13	TA-Signale bei Atmosphärenvariation an 2.5TiS0	77
6.14	TA-Signale bei Atmosphärenvariation an 2TiS0	78
6.15	TA-Signale bei Atmosphärenvariation an 1.5TiS0	79
6.16	Lumineszenzsignale aus den TA-Messungen	80
6.17	Verlauf der Lumineszenzintensität bei verschiedenen Verzögerungszeiten	81
6.18	PL-Signalstärke bei Atmosphärenvariation an P25	82
6.19	PL-Signalstärke bei Atmosphärenvariation an 2.5TiS0	82
6.20	PL-Signalstärke bei Atmosphärenvariation an 2TiS0	83

6.21	PL-Signalstärke bei Atmosphärenvariation an 1.5TiS0	83
7.1	Normierte PL-Signale unter Umgebungsbedingungen	86
7.2	Vergleich der PL-Intensitäten und der Spektren der geträgerten Proben	87
7.3	PL-Spektren angeregt bei 325 nm	88
7.4	Einfluss von Sauerstoff auf die PL	89
7.5	Einfluss von Sauerstoff und Isopropanol auf die PL	89
7.6	Einfluss von Isopropanol auf die PL	90
8.1	Verschiedene Betrachtungen der photokatalytischen Aktivität	92
8.2	Reflektiertes Weißlichtspektrum während der Isopropanoloxidation . .	95
A.1	REM-Bilder in verschiedenen Vergrößerungen	100
A.2	UV-VIS Spektren von Proben auf unterschiedlichen Trägern	101
A.3	Aceton Adsorption im DRIFTS-Spektrum	102
A.4	Versuchsaufbau zur Messung der CO ₂ -Reduktion	103
A.5	CO ₂ -Reduktion im Flussmodus	104
A.6	CO ₂ -Reduktion im Batch-Modus	104

Tabellenverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

Amb.	Umgebungsbedingungen
CA	Druckluft (von engl. <i>compressed air</i>)
CB	Leitungsband (von engl. <i>conduction band</i>)
D	Messphase: Dunkelmessung
DRIFTS	diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (von engl. <i>diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy</i>)
ESA	Absorption des angeregten Zustands (von engl. <i>excited state absorption</i>)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (von engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>)
iPrOH	Isopropanol, 2-Propanol
LMCT	Ladungstransferübergang: Ligand → Zentralmetallatom (von engl. <i>ligand to metal charge transfer</i>)
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (von engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MFC	Massendurchflussregler (von engl. <i>mass flow controller</i>)
P25	kristallines TiO ₂ (80 % Anatas und 20 % Rutil)
PL	Photolumineszenz
Pr	Messphase: Nur Anregungspuls
Pu	Messphase: Nur Abfragepuls
PuPr	Messphase: Anregungs- und Abfragepuls
SBA-15	Santa Barbara Amorphous - 15 (mesoporöses Siliziumoxid)
SFG	Summenfrequenzerzeugung (von engl. <i>sum frequency generation</i>)
SHG	Frequenzverdopplung (von engl. <i>second harmonic generation</i>)
TA	Transiente Absorption
THG	Frequenzverdreifachung (von engl. <i>third harmonic generation</i>)
VB	Valenzband



1 Einleitung

Die Energiewende, weg von fossilen Brennstoffen sowie Kernkraft und hin zu erneuerbaren Energien, ist eine zentrale Herausforderung der heutigen Zeit. Ein immer höherer Energieverbrauch, wachsende Bevölkerungszahlen, sowie bestehende Probleme konventioneller Energiequellen verschärfen die Notwendigkeit [2]. Das Finden neuer oder die Weiterentwicklung bereits bestehender Techniken zur industriellen Nutzung oder Speicherung erneuerbarer Energieträger ist demnach von großer Bedeutung für die Menschheit.

Die Sonne bietet eine fast unerschöpfliche Quelle an verfügbarer Energie. Die Sonnenenergie reicht theoretisch aus, um den weltweiten Energiebedarf zu decken [3]. Viele der existierenden Methoden erneuerbarer Energiegewinnung nutzen direkt oder indirekt die Sonnenenergie. Photovoltaik wandelt die Sonnenenergie direkt in Elektrizität um, Auftriebskraftwerke nutzen die Wärme der Sonne und Windkraftanlagen nutzen den indirekt durch die Sonne verursachten Wind, um Strom bereitzustellen. Schwierigkeiten bei diesen Methoden bereitet die Speicherung sowie der Transport der Elektrizität [4]. In der Natur finden sich Beispiele, wie Sonnenenergie in Form von chemischer Energie gespeichert wird. In der Photosynthese wandeln Pflanzen, Algen und einige Bakterien in mehreren Schritten unter Beteiligung komplexer organischer Moleküle und der Energie des Sonnenlichts CO_2 in energiereichere Moleküle, wie zum Beispiel Glukose, um [5, 6].

Die technische Nachahmung der natürlichen Photosynthese ist ein vielversprechender Baustein in der Umsetzung der Energiewende. Mit Hilfe von effizienten heterogenen Photokatalysatoren ist dies möglicherweise in Zukunft erreichbar. Für die photokatalytische CO_2 -Reduktion sind mehrere aktive Systeme bekannt, eines davon ist Titandioxid, welches außerdem die Isopropanoloxidation katalysiert. Anhand dieser Reaktion lassen sich grundlegende photokatalytische Prozesse gut untersuchen.

Die lokale Struktur des Metalls scheint einen großen Einfluss auf die Effizienz der Photokatalyse zu haben [7]. Die Aktivität von Metalloxidspezies, die molekular verteilt auf Oberflächen getragen vorliegen, wird in zahlreichen Studien als höher eingestuft als die von kristallinen Stoffen [8–10]. Allerdings ist ihre genaue Funktionsweise

noch nicht aufgeklärt und die Energieausbeute ist noch weit von wirtschaftlich lohnenden Anwendungen entfernt [11]. In dieser Arbeit werden die Ursachen für die höhere Aktivität geträgerter Materialien näher untersucht, um Informationen für ein verbessertes Design der Systeme zur Verfügung zu stellen.

Ein zentraler Aspekt der Photokatalyse ist die Licht-Materie-Interaktion und die darauf folgenden Prozesse. Das Erforschen der optischen und damit auch elektronischen Eigenschaften geeigneter Materialien ist also von großem Interesse, um Stärken zu identifizieren und Schwächen zu beseitigen. Die relevanten Prozesse finden dabei auf Zeitskalen von bis zu wenigen Pikosekunden statt [12]. Die Untersuchung bedarf also komplexer Versuchsaufbauten, die eine solch hohe Zeitauflösung erlauben. Zahlreiche Veröffentlichungen beschreiben bereits Versuche, in denen optische Eigenschaften von Festkörpern mit Hilfe von laserbasierten Experimenten auf kleinen Zeitskalen durch Messung der diffusen Reflexion untersucht wurden [12, 13]. Messungen in Transmission haben gegenüber Messungen in diffuser Reflexion einige Vorteile [14], können an lichtundurchlässigen Materialien jedoch nicht durchgeführt werden.

Um die Interaktion mit Reaktanten in einer photokatalytischen Reaktion genauer zu untersuchen, sind *in situ* Experimente mit variabel einstellbaren Bedingungen von großem Vorteil und eine entsprechende Weiterentwicklung der Methodik von besonderem Interesse.

Im Verlaufe dieser Arbeit werden verschiedene titanoxidbasierte Photokatalysatoren unterschiedlicher Struktur hergestellt, charakterisiert und Unterschiede in der photokatalytischen Aktivität aufgezeigt. Es werden zeitaufgelöste Experimente in Reflexionsgeometrie entworfen, die es ermöglichen, potentielle Ursachen für diese Unterschiede zu untersuchen. Anhand der experimentellen Ergebnisse werden Eigenheiten der verschiedenen Systeme diskutiert.

2 Grundlagen der heterogenen Photokatalyse

Photokatalysatoren sind Substanzen, die unter Lichteinwirkung Reaktionen beschleunigen, ohne dabei selbst verbraucht zu werden [15]. Abb. 2.1 (links) verdeutlicht schematisch das Prinzip. Durch Herabsetzen der Aktivierungsbarriere (E_A) wird eine exergone Reaktion begünstigt. In der klassischen Katalyse wird die Aktivierungsbarriere durch thermische Anregung überwunden. In der Photokatalyse wird der Katalysator durch Absorption eines Photons in einen energetisch höheren elektronischen Zustand angehoben, sodass die Reaktion spontan ablaufen kann [16]. Mit Hilfe von Photokatalysatoren können so auch endergone Reaktionen (Abb. 2.1 (rechts)), wie z.B. die CO_2 -Reduktion, ermöglicht werden. Die Gibbs-Energie G des Produktes ist dann größer als die der Ausgangsstoffe. Streng genommen handelt es sich also in diesem Falle nicht um Photokatalyse, sondern Photosynthese [17]. Da es in der Literatur allerdings durchaus üblich ist, auch hier von Photokatalyse zu sprechen [18], wird der Begriff Photokatalyse in dieser Arbeit für beide möglichen Prozesse verwendet.

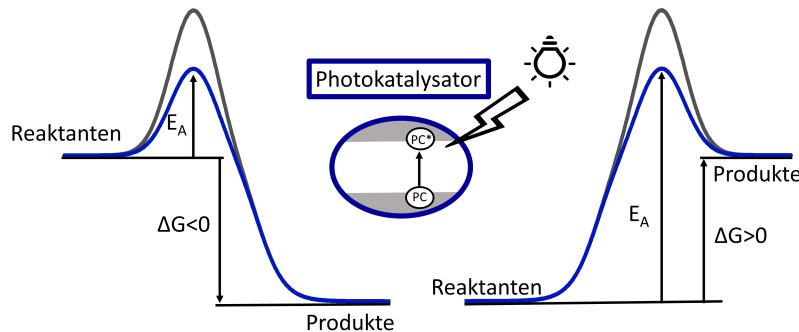


Abbildung 2.1: Gibbs Energie G in der photokatalytischen Reaktion. Bei $\Delta G < 0$ (links) spricht man von exergonen und bei $\Delta G > 0$ (rechts) von endergonen Reaktionen.

Bei der heterogenen Katalyse befindet sich der Katalysator in einer anderen Phase als die Reaktanten und Produkte [19]. In den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen ist der Katalysator ein Feststoff, während die Reaktanten und Produkte gasförmig sind.

Für die heterogene Photokatalyse sind verschiedene Prozesse von zentraler Bedeu-

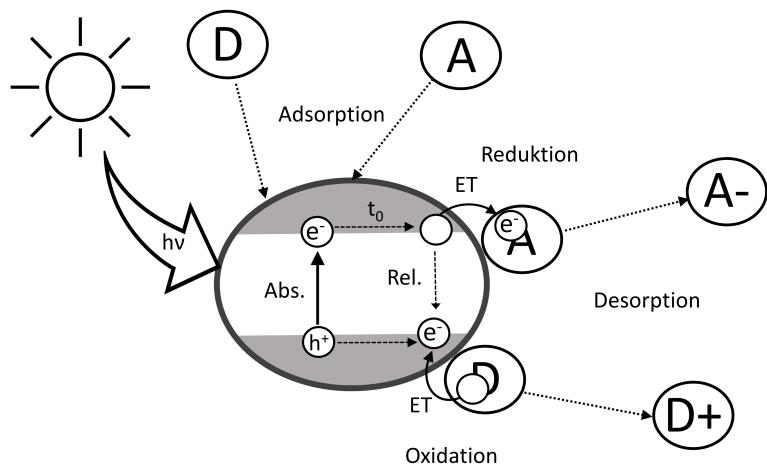


Abbildung 2.2: Schematische Funktionsweise eines Photokatalysators. Die Prozesse können eingeteilt werden in Absorption (Abs.), interne Relaxation (Rel.), Adsorption des Elektronendonors (D) bzw. Elektronenakzeptors (A), Elektronentransfer (ET) und Desorption.

tung. Zunächst muss elektromagnetische Strahlung absorbiert werden, um das System zu aktivieren. Idealerweise kann Strahlung im spektralen Bereich des Sonnenlichts verwendet werden. Dies eröffnet viele Anwendungsmöglichkeiten unter Nutzung der reichlich vorhandenen Sonnenenergie.

Grundlage für Absorptionsprozesse sind elektronische Übergänge. Die Untersuchung der Absorptionseigenschaften liefert also Informationen über die Orbitale und Bänder des Systems. Um einen Energieaustausch zwischen Photokatalysator und den Reaktanten zu ermöglichen, müssen letztere zunächst mit den aktiven Zentren des Photokatalysators in Kontakt treten d.h. adsorbiert werden. Erst dann ist die eigentliche photokatalytische Reaktion, welche in der Photokatalyse meist aus Elektronenübertragungen besteht, möglich [20, 21]. Nach der Reaktion müssen die Produkte wieder von der Oberfläche des Katalysators desorbiert werden, um sie einerseits von dem Katalysator zu trennen und andererseits die aktiven Zentren für weitere Reaktionen wieder freizugeben. In Abb. 2.2 sind die angesprochenen Prozesse schematisch dargestellt. In den folgenden Kapiteln sollen sie genauer erläutert werden.

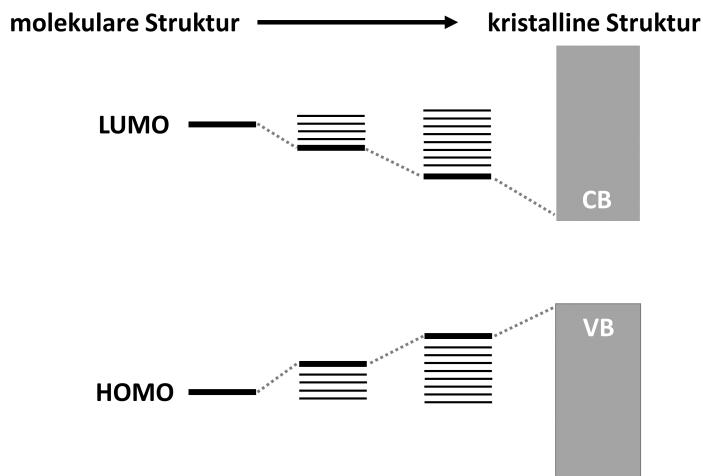


Abbildung 2.3: Molekülorbitale entwickeln sich mit zunehmendem Oligomerisierungsgrad zu Bändern in kristallinen Strukturen. Der Abstand der HOMO- und LUMO-Energien wird kleiner. Die Energiedifferenz zwischen Valenzband (VB) und Leitungsband (CB) nennt man Bandlückenenergie (E_g).

2.1 Orbital- und Bändertheorie

In der Molekülorbitaltheorie werden die Orbitale der einzelnen Atome durch Linearkombination in Molekülorbitale überführt und in bindende und antibindende Molekülorbitale unterschieden [22, 23]. Diese Orbitale werden nun mit den gemeinsamen Valenzelektronen aufgefüllt. Das energiereichste Orbital, welches im Grundzustand Elektronen beinhaltet, wird HOMO (engl.: highest occupied molecular orbital) genannt. Das energetisch niedrigste Orbital, welches keine Elektronen beinhaltet, wird LUMO (engl.: lowest unoccupied molecular orbital) genannt. Nach Anregung eines Moleküls mit einer Energie oberhalb der Differenz zwischen LUMO und HOMO (HOMO-LUMO-Energie) relaxiert das angeregte Elektron in der Regel direkt in das LUMO (Kasha-Regel [24]). Betrachtet man nun zwei Moleküle aneinandergereiht, entstehen durch Überlagerung neue Orbitale. Dehnt man den betrachteten Bereich weiter aus, entstehen mehr und mehr Orbitale bis hin zu kontinuierlichen Bändern (Abb. 2.3) [22].

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand mit Energie E bei Temperatur T mit einem Elektron besetzt ist, ergibt sich aus der Fermi-Dirac-Verteilung

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1}, \quad (2.1)$$

wobei E_f die Fermi-Energie ist, bei der bei $T = 0\text{ K}$ alle Energieniveaus mit $E < E_f$ besetzt und alle Energieniveaus mit $E > E_f$ unbesetzt sind. In einigen Festkörpern existiert eine verbotene Zone zwischen zwei Bändern, auch Bandlücke genannt, in der keine Zustände erlaubt sind. Das niederenergetischere, voll besetzte Band wird Valenzband genannt, während das Band oberhalb der Bandlücke Leitungsband genannt wird.

Materialien können prinzipiell in drei Kategorien eingeteilt werden: Leiter, Halbleiter und Isolatoren. Leiter haben überlappende Bänder bzw. ein teilweise besetztes Leitungsband. Die Fermi-Energie liegt innerhalb des Leitungsbandes. Isolatoren haben eine Bandlücke größer als ca. 4 eV und Halbleiter eine Bandlücke von ca. 0.1 eV bis 4 eV . In beiden Fällen liegt die Fermi-Energie unterhalb des Leitungsbandes und somit ist dieses unbesetzt. Im Grundzustand ist ein Halbleiter also nicht leitend. Durch Energiezufuhr können Elektronen in das Leitungsband gelangen und sind somit frei beweglich [22]. Das Maß der benötigten Energiezufuhr wird dabei von der Größe der Bandlücke, bzw. der Energiedifferenz E_g zwischen Leitungs- und Valenzband, bestimmt. E_g limitiert gleichzeitig die für die Reaktion zur Verfügung stehende Energie [25]. In molekularen Systemen gilt dies für die Energie des HOMO-LUMO-Überganges.

Komplexchemie

Die Komplexchemie beschreibt die Anlagerung von Molekülen oder Atomen, die dann als Liganden bezeichnet werden, an ein Zentralatom, meist ein Metallatom bzw. Metallion. Das Metallkation agiert als Lewis-Säure, ist also bestrebt, ein Elektronenpaar aufzunehmen, während der Ligand als Lewis-Base fungiert, also über mindestens ein freies Elektronenpaar verfügt. Bei einer Komplexbildung werden die Valenzorbitale, die bei Übergangsmetallen d-Orbitale sind, verzerrt. Dieser Effekt wird von der Kristalfeldtheorie beschrieben. In dieser Theorie werden ausschließlich die ersten Nach-

barn betrachtet und als negative Punktladungen behandelt. Es kommt zu abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den d-Elektronen und den negativen Punktladungen. Sind die Punktladungen ähnlich angeordnet wie ein bestimmtes Orbital, wird dieses energetisch angehoben. Zeigt ein Orbital nicht auf die Punktladungen, wird dieses energetisch abgesenkt. Bezogen auf ein kugelsymmetrisches Kristallfeld heben sich die Anhebung und Absenkung gegenseitig auf. Im Grundzustand sind die d-Orbitale ohne Liganden alle auf einem Energieniveau, also fünffach entartet.

Titan hat idealerweise sechs Bindungspartner und damit im symmetrischen Falle eine oktaedrische Koordination. Silizium befindet sich als Oxid in einer tetraedrischen Form. Bei Kombination der beiden Materialien kann Titan in eine tetraedrische Struktur gezwungen werden. Im Folgenden wird die Aufspaltung bei oktaedrischer und tetraedrischer Struktur genauer erläutert.

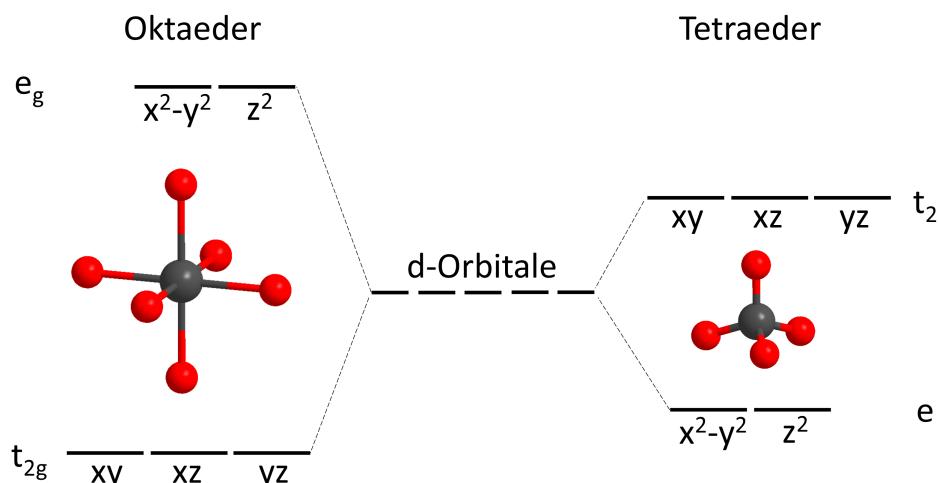


Abbildung 2.4: Kristallfeldaufspaltung im Oktaeder- bzw. Tetraederfeld. Durch die geometrische Anordnung der Liganden werden die Orbitale verschiedener Symmetriegruppen in entgegengesetzte Richtung verschoben. Die Aufspaltungsenergie im Oktaederfeld ist in der Regel größer.

Bei einer oktaedrischen Anordnung der Liganden liegen die Punktladungen auf den Achsen. Die Orbitale, die ebenfalls auf den Achsen angeordnet sind (x^2-y^2, z^2), werden also erwartungsgemäß energetisch angehoben und als e_g bezeichnet. Die Orbitale, die zwischen den Achsen liegen (xy, xz, yz), werden entsprechend energetisch abgesenkt

und werden als t_{2g} bezeichnet (Abb. 2.4 (links)). Die Aufspaltungsenergie wird Δ_O genannt.

Bei einer tetraedrischen Anordnung der Liganden liegen diese teilweise zwischen den Achsen. Die Orbitale xy , xz und yz werden also energetisch angehoben und als t_2 bezeichnet, während x^2-y^2 und z^2 abgesenkt und als e bezeichnet werden (Abb. 2.4 (rechts)). Die Aufspaltungsenergie im Tetraederfeld ist üblicherweise schwächer ($\Delta_T \approx 4/9 \Delta_O$) [23]. In TiO_2 befindet sich Titan in der Oxidationsstufe 4 und hat somit eine leere d-Schale. Die energetisch abgesenkten d-Orbitale fungieren also als LUMO und bestimmen die Energie des Leitungsbandes. Die p-Orbitale des Sauerstoffs in Oxidationsstufe -2 sind voll besetzt und fungieren als HOMO. Verschiebungen der d-Orbitale resultieren also auch in einer Änderung der Bandlücke. Bei typischen Werten für Δ_O von 0.9 - 5 eV ergäbe dies eine Verschiebung und damit größere Bandlücke im Tetraederfeld um 0.1 - 0.7 eV.

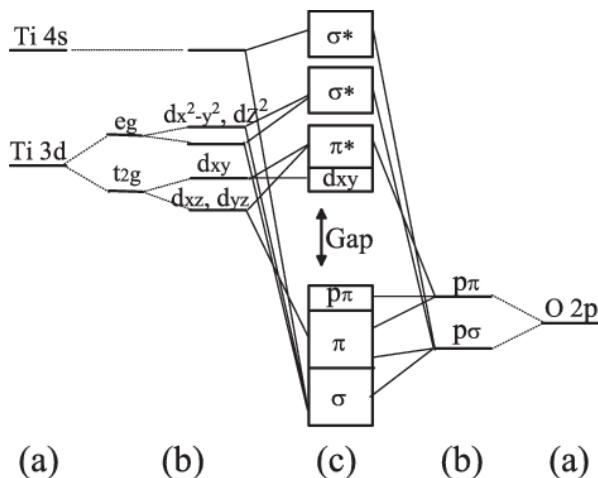


Abbildung 2.5: Molekülorbitaldiagramm von Anatas-TiO₂ entnommen aus [26]. Das HOMO wird dem Sauerstoff zugeordnet, während das LUMO dem Titan zugeordnet wird.

Die Kristallfeldtheorie kann zwar einige optische Phänomene erklären, geht jedoch von stark vereinfachten Annahmen aus. Genauere Resultate erhält man durch Anwendung der Molekülorbitaltheorie. In dieser werden die einzelnen Atomorbitale durch Linearkombination (LCAO) in Molekülorbitale überführt. Auch nach dieser Theorie ist das HOMO auf dem Sauerstoff und das LUMO auf dem Titan lokalisiert, wie in Abb. 2.5 am Beispiel von Anatas-TiO₂ gezeigt ist [26]. Der HOMO-LUMO-Übergang

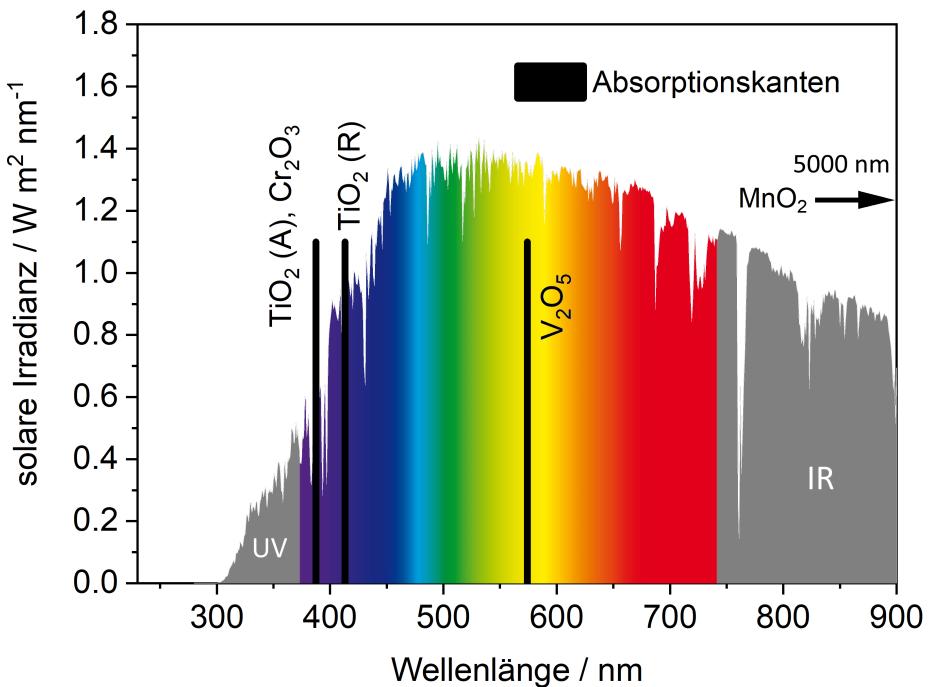


Abbildung 2.6: Die Bandlückenenergien ausgewählter Übergangsmetalloxide im Vergleich zum Sonnenpektrum an der Erdoberfläche [31].

ist damit ein Ladungstransfer-Übergang von dem Liganden Sauerstoff zu dem Zentralatom (LMCT-Übergang):



2.2 Absorption und Relaxation

Photokatalysatoren wirken unter Lichteinfall, somit ist die Absorption von Lichtquanten ein Prozess von zentraler Bedeutung. Voraussetzung für die Absorption ist eine Photonenergie, die mindestens so groß ist wie die Bandlückenenergie in Halbleitern bzw. die HOMO-LUMO-Energie in Molekülen. Diese Energien müssen wiederum groß genug sein, um die Aktivierungsbarriere der Reaktion zu überwinden. Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften wird die Position der Bandlücken- bzw. HOMO-LUMO-Energie auch Absorptionskante genannt. Die Absorptionskanten ausgewählter Halbleiter im Vergleich zum Sonnenpektrum auf der Erdoberfläche sind in Abb. 2.6 dargestellt [27–30]. Für Titandioxid werden die Absorptionskanten der beiden häufigsten Kristallstrukturen Anatas (A) und Rutil (R) gezeigt.

Die jeweiligen Halbleiter können nur das in der Grafik links von ihrer Absorptionskante befindliche Licht absorbieren. TiO_2 und Cr_2O_3 können also nur einen sehr kleinen Teil des sichtbaren Lichts und den UV-Anteil absorbieren. V_2O_5 kann einen deutlich größeren Teil und MnO_2 das gesamte Spektrum absorbieren. Andererseits geht diesen Halbleitern durch interne Relaxation auch ein Großteil der Energie verloren. Zum einen ist also eine möglichst geringe Bandlückenenergie erwünscht, um einen möglichst großen Teil der elektromagnetischen Strahlung nutzen zu können. Zum anderen steht umso mehr Energie für die Reaktion zur Verfügung, je größer die Bandlücke ist.

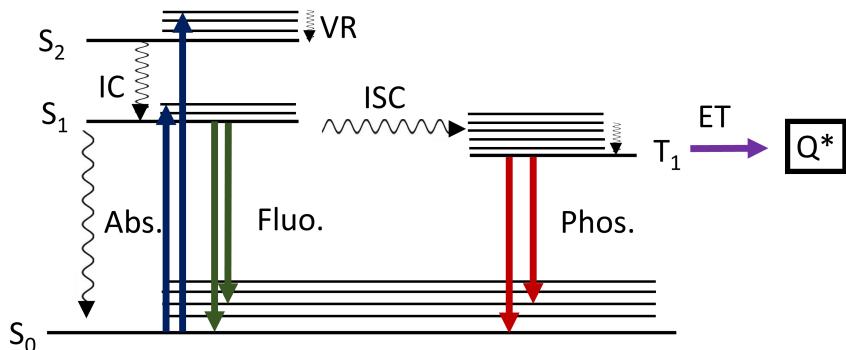


Abbildung 2.7: Jablonski Diagramm elektronischer Prozesse in molekularen Systemen. Nach Absorption eines Lichtquants relaxiert das System über strahlende (Fluoreszenz (Fluo.), Phosphoreszenz (Phos.)) oder nichtstrahlende Prozesse (Interne Konversion (IC), Energietransfer (ET)).

Im einfachen Falle transparenter Proben gilt für die Intensität I des Lichts nach Zurücklegen einer Strecke d in einem absorbierenden Medium das Lambert-Beersche Gesetz [32–34]

$$I(d) = I_0 \cdot \exp(-\epsilon cd), \quad (2.3)$$

wobei I_0 die Intensität des Lichts vor der Probe, ϵ der materialspezifische Extinktionskoeffizient und c die Konzentration des Absorbers ist. Sind die Konzentration und Weglänge bekannt, lassen sich quantitative Aussagen über die Absorptionseigenschaften des Materials treffen. Bei Absorption eines Lichtquants wird der Absorber in einen angeregten Zustand versetzt, um anschließend wieder in seinen Grundzustand zu relaxieren. Dies kann strahlend und strahlungslos geschehen. Die verschiedenen Prozesse,

die dabei eine Rolle spielen, sind stark vereinfacht in Abb. 2.7 für ein molekulares System dargestellt.

Charakteristische Zeitskalen für verschiedene Prozesse sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1: Charakteristische Zeitskalen elektronischer Prozesse [1].

Art des Überganges	Charakteristische Zeit
Absorption	10^{-15} s
Schwingungsrelaxation (VR)	$10^{-12} - 10^{-10}$ s
interne Konversion (IC)	$10^{-11} - 10^{-9}$ s
Lebensdauer des S1	$10^{-11} - 10^{-7}$ s
intersystem crossing (ISC)	$10^{-10} - 10^{-8}$ s
Lebensdauer des T1	$10^{-6} - 1$ s

Beobachtet wird in zeitaufgelösten optischen Experimenten die Kinetik des S1- oder T1-Zustandes. Im einfachsten Falle wird die Relaxationskinetik von einer einzelnen Spezies mit Konzentration $[a]$ bestimmt und ist erster Ordnung:

$$\frac{d}{dt} [a] = -k_r [a] \quad (2.4)$$

$$[a](t) = [a]_0 \cdot \exp(-k_r t), \quad (2.5)$$

dabei ist k_r die Zerfallsrate und $[a]_0$ die Startkonzentration der optisch aktiven Spezies. Bei mehreren, nicht parallelen Zerfallskanälen oder Spezies würde eine multiexponentielle Form beobachtet werden. Diese Art von Zerfall ist nicht abhängig von der Startkonzentration $[a]_0$.

In Halbleitern müssen aufgrund der Ladungsträgerbeweglichkeit weitere Aspekte berücksichtigt werden. Nach Photoanregung und Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares, können die Ladungsträger sich im Kristall bewegen. Schafft das Paar es nicht, sich aus der gegenseitigen Anziehung zu befreien, rekombinieren sie gemeinsam in einer sogenannten paarigen Rekombination (engl.: geminate recombination). Dieser Zerfall kann ebenfalls als monoexponentiell mit Rate k_{rc} beschrieben werden. Die Zerfallsdynamik ist auch hier nicht abhängig von der Startkonzentration $[a]_0$.

Rekombinieren zwei Ladungsträger, die sich durch Diffusion an einem beliebigen

Ort treffen, spricht man von nicht-paariger Rekombination (engl.: nongeminate recombination) [35]. Je mehr freie Ladungsträger vorhanden sind, desto wahrscheinlicher ist es, dass zwei gegensätzliche Ladungsträger aufeinandertreffen. Die Kinetik ist also abhängig von der Startkonzentration freier Ladungsträger. Geht man von einer gleichen Konzentration der freien Elektronen $[e]_0$ und Löcher $[h]_0$ zu Beginn aus, handelt es sich um einen Prozess zweiter Ordnung und es gilt mit $[e]_0=[h]_0$

$$\frac{d}{dt}[e] = -k_{rc}[e][h] = -k_{rc}[e]^2$$

$$[e] = \frac{[e]_0}{1 + [e]_0 k_{rc} t}. \quad (2.6)$$

Die Zerfallsdynamik kristalliner TiO_2 -Systeme kann in vielen Fällen mit diesem Modell beschrieben werden [12, 36, 37].

Generell können Zerfallskanäle strahlend oder nicht strahlend sein. Bei strahlenden Übergängen werden Photonen emittiert, die sich als Photolumineszenz messen lassen. In Titanoxidsystemen wurde in verschiedenen Studien eine Emission im sichtbaren Bereich des Lichts gemessen [38, 39]. Die Emission erfolgt Studien zufolge aus Elektronenfallen an Defektstellen [38, 40]. Die genaue spektrale Form ist je nach Literatur jedoch verschieden. Lebensdauern wurden im Bereich von Nanosekunden bis Mikrosekunden beobachtet [41, 42]. Bouma et al. berichteten, dass der Stokes-Shift zunimmt, je isolierter die Titandioxidspezies sind [43]. Das bedeutet, dass das Emissionsmaximum sich zu niedrigeren Energien bzw. größeren Wellenlängen verschiebt.

2.3 Kubelka-Munk Theorie

Aufgrund der optischen Undurchlässigkeit der meisten Festkörper sind Experimente meist nicht in Transmission durchführbar. Die Kubelka-Munk Theorie [44, 45] bietet eine Möglichkeit, die optischen Eigenschaften fester Substanzen dennoch zu untersuchen. In dieser Theorie wird der Festkörper in infinitesimal dünne Schichten eingeteilt und an jeder Schicht wird Licht transmittiert (i_T) und reflektiert (i_R). K ist der Absorptionskoeffizient und S der Streukoeffizient und wird als konstant im Material angesehen. Die Änderung der reflektierten bzw. transmittierten Intensität

an einer Schicht mit Dicke dx ist dann gegeben durch

$$di_R = -(K + S)i_R dx + Si_T dx \quad (2.7)$$

$$di_T = (K + S)i_T dx - Si_R dx. \quad (2.8)$$

Nach Subtraktion von Gl. 2.8 geteilt durch i_T von Gl. 2.7 geteilt durch i_R erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{di_R}{i_R} - \frac{di_T}{i_T} = -2(K + S)dx + \left(\frac{i_T}{i_R} + \frac{i_R}{i_T} \right) S dx. \quad (2.9)$$

Mit $r = \frac{i_R}{i_T}$ ergibt sich

$$\frac{dr}{r} = -2(K + S)dx + \left(\frac{1}{r} + r \right) S dx. \quad (2.10)$$

Die Lösung dieser Gleichung, unter der Annahme, dass die Probe dick genug ist und kein Licht durchlässt, ist:

$$\frac{K}{S} = \frac{(R_\infty - 1)^2}{2R_\infty} = KM(R_\infty). \quad (2.11)$$

R_∞ ist dabei die Reflektanz. Für kleine Werte ist $KM(R_\infty)$ proportional zur Absorbanz [46]. Durch die Untersuchung der Reflektanz und deren Dynamik erhält man Erkenntnisse über die optischen Eigenschaften eines Festkörpers. Die Reflektanz wird relativ zu einer Referenzmessung (I_0) bestimmt ($R = I/I_0$). Als Weißstandard wird beispielsweise KBr in der IR-Spektroskopie und BaSO₄ in der UV-VIS-Spektroskopie verwendet.

2.4 Ad- und Desorptionsprozesse

In der heterogenen Photokatalyse ist die Wechselwirkung der Ausgangsstoffe mit dem festen Katalysator von großer Bedeutung. Wird ein Stoff an der Oberfläche gebunden spricht man von Adsorption. Unterschieden wird zwischen Physisorption und Chemisorption. Die Physisorption wird hauptsächlich von van der Waals-Kräften dominiert. Ihre Adsorptionsenthalpie liegt unter -100 kJ/mol. Diese Energie ist damit vergleich-

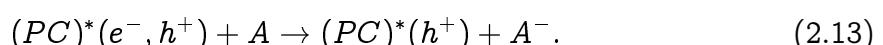
bar mit der Kondensationsenthalpie und ist nicht ausreichend, um molekulare Bindungen aufzubrechen. Physisorbierte Stoffe behalten also, abgesehen von möglichen Verzerrungen, ihre Struktur bei. Die Adsorptionsenthalpie der Chemisorption liegt im Bereich von -200 kJ/mol und ist somit deutlich stärker. In diesem Falle können Bindungen in Molekülen aufgebrochen werden. Für heterogene Katalyse an Feststoffen ist die Chemisorption mindestens eines Reaktanten notwendig [47]. Nach der Reaktion muss das Produkt von der Oberfläche wieder desorbiert werden, um es in der gewünschten Form nutzen zu können. Die Energie, die für die Desorption aufgebracht werden muss, kann je nach Stoff stark variieren. In dieser Arbeit soll der Fokus auf den optischen Prozessen und Eigenschaften liegen. Genaueres zur Adsorption kann beispielsweise in „Einstieg in die Physikalische Chemie für Naturwissenschaftler“ von Wolfgang Bechmann nachgelesen werden [48]. Eine Zusammenfassung verschiedener Studien zu Adsorptionseigenschaften von TiO₂ kann in einer Veröffentlichung von Linsebigler et al. [49] gefunden werden.

2.5 Elektronentransfer

Nach Photoanregung



eines Photokatalysators (PC) bildet sich in einigen Systemen ein Elektron-Loch-Paar (e^-, h^+). Das Elektron befindet sich nun im Leitungsband, während das Elektronenloch, welches als positiver Ladungsträger behandelt werden kann [22], im Valenzband zurückbleibt. In molekularen Systemen ist das Prinzip bei einem Ladungstransferübergang, wenn man Valenz- und Leitungsband durch HOMO und LUMO ersetzt, ähnlich. Allerdings sind die Ladungsträger in diesem Falle nicht beweglich. Befinden sich die Ladungsträger an der Oberfläche, können sie mit einem adsorbierten Molekül wechselwirken und es kann zu Elektronenübertragungen kommen (IFET, „interfacial electron transfer“). Das Elektron kann in einer Reduktionsreaktion an einen Elektronenakzeptor (A) abgegeben werden:



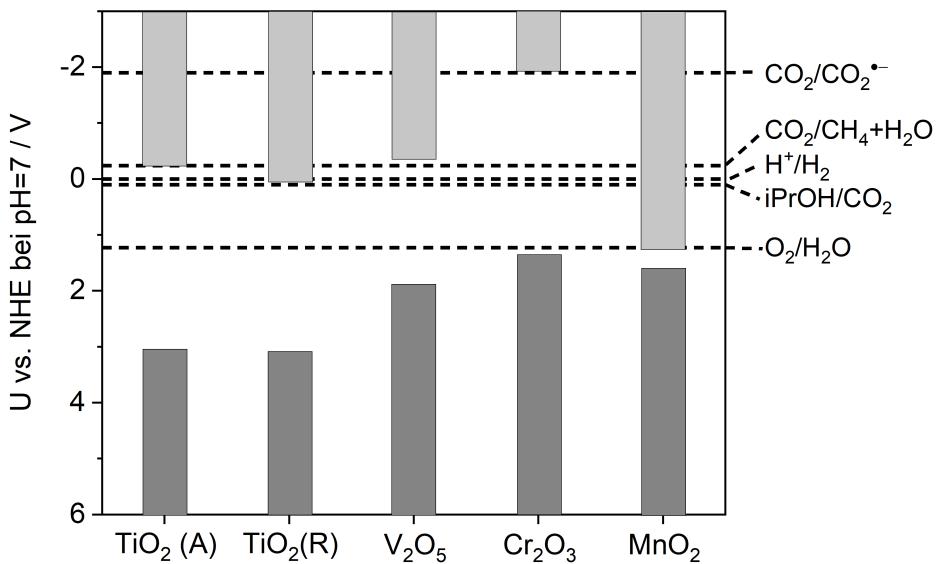
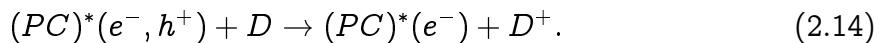


Abbildung 2.8: Bandpositionen verschiedener Halbleiter und Redoxpotentiale ausgewählter Reaktionen.

Das Loch wird entsprechend in einer Oxidationsreaktion von einem Elektronendonator (D) aufgefüllt:

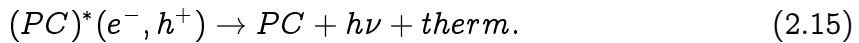


Damit Oxidations- und Reduktionsreaktion stattfinden können, müssen die Potentiale der jeweiligen Orbitale oder Bänder einen geeigneten Wert aufweisen. Das Redoxpotential des Leitungsbandes bzw. LUMO muss negativer sein als das der reduktiven Teilreaktion und des Valenzbandes bzw. HOMO muss positiver sein als das der oxidativen Teilreaktion. Eine Übersicht verschiedener Redoxpotentiale gegenüber der Normalwasserstoffelektrode ausgewählter Halbleiter bei neutralem pH-Wert ist in Abb. 2.8 zu sehen.

Um eine Reaktion vorantreiben zu können, müssen die Redoxpotentiale der Teilreaktionen in der Grafik zwischen den Bändern bzw. innerhalb der Bandlücke liegen. TiO_2 , insbesondere Anatas, ist also theoretisch als Photokatalysator für die Isopropanoloxidation und Wasserspaltung geeignet. Anhand von MnO_2 wird nun deutlich, warum die kleine Bandlücke trotz der guten Absorptionseigenschaften eine gute photokatalytische Aktivität ausschließt.

Für die vollständige Reaktion sind nach Photoanregung des Photokatalysators bei-

de oben beschriebenen IFETs notwendig [20, 21]. Der Photokatalysator befindet sich dann wieder in seinem Grundzustand. Dieser Prozess kommt also als zusätzlicher Zerfallskanal zur Ladungsträgerrekombination



hinzu. Im Idealfall findet die Rekombination zu einem Großteil über die Redoxreaktion mit den Reaktanten statt, um eine möglichst hohe Energieausbeute zu erreichen.

2.6 Titandioxid in der heterogenen Photokatalyse

Titandioxid ist einer der meist verwendeten Stoffe in der Photokatalyse. Dies liegt unter anderem an seiner großen Verfügbarkeit auf der Erde, seiner geringen Toxizität und seiner Stabilität [50]. Bereits in den 70er Jahren wurde die photokatalytische Wasserspaltung an Titandioxid beobachtet [51]. Eine Vielzahl weiterer Anwendungsmöglichkeiten, wie Wasserreinigung [52, 53], Schadstoffzerersetzung [54], antibakterielle Beschichtung [55], Isopropanoloxidation [56, 57] und CO₂-Reduktion [58, 59] wurden seither entdeckt, um nur einige Beispiele zu nennen. Durch Kombinationen von TiO₂ mit anderen Materialien lassen sich einzelne katalytische Eigenschaften optimieren [60–65]. In dieser Arbeit wird als aktive Spezies jedoch ausschließlich reines TiO₂ betrachtet. In vielen Anwendungen ist es üblich, die katalytisch aktiven Spezies auf inerte Trägermaterialien aufzubringen, um bestimmte Eigenschaften zu optimieren. Ein Beispiel sind auf Siliziumdioxid getragerte Cobaltkatalysatoren, die in der Fischer-Tropsch-Synthese, die eine große industrielle Bedeutung hat, eingesetzt werden [66]. Siliziumdioxid eignet sich aufgrund seiner isolierenden Eigenschaft, hohen thermischen und mechanischen Stabilität [67] und der Möglichkeit, Übergangsmetalle mit Hilfe chemischer Synthesemethoden an der Oberfläche zu verankern [68], sehr gut als ein solches Trägermaterial. Einige Siliziumdioxidmaterialien erhöhen durch ihre große Oberfläche [68] zusätzlich die Zahl der erreichbaren aktiven Zentren. Titandioxid verankert auf Siliziumdioxid wurde in zahlreichen Studien als Photokatalysator untersucht [57, 69–74]. In diesen Systemen wird die photokatalytische Aktivität pro Titan-Massenanteil in einigen Studien höher als die in kristallinem TiO₂ eingestuft

[75, 76]. In der heterogenen Katalyse können die aktiven Zentren immer nur an der Oberfläche liegen, da nur hier ein Kontakt zu Reaktanten hergestellt werden kann. Ein weiterer Vorteil geträgerter Spezies ist also, dass eine Erreichbarkeit der aktiven Spezies sichergestellt ist. Bei teuren Materialien lassen sich so außerdem die Materialkosten senken. Die Steigerung der Aktivität hängt Studien zufolge jedoch nicht ausschließlich von Eigenschaften wie der spezifischen Oberfläche und Anzahl an erreichbaren Zentren ab [77]. In der Photokatalyse spielen die elektronischen Eigenschaften und die feine Abstimmung derselben auf die Anforderungen der Reaktion eine große Rolle. Wie in den vorangehenden Kapiteln erläutert wurde, hängen die elektronischen Eigenschaften wiederum auch von der lokalen Struktur der Atome ab. Eine Modifikation derselben könnte also neue Möglichkeiten eröffnen. Die Verankerung aktiver Spezies in weiter Verteilung resultiert in strukturellen Änderungen, die wiederum elektronische und damit optische Eigenschaften beeinflussen [78, 79]. Die Untersuchung des Einflusses der Struktur auf optische Eigenschaften und Aktivität photokatalytischer Systeme könnte dazu beitragen, in Zukunft effizientere Materialien zu entwickeln.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Synthesemethoden und experimentellen Aufbauten erläutert.

3.1 Synthese

Gegenstand der Untersuchungen sind auf TiO₂ basierte photokatalytische Systeme. Dabei sollen insbesondere die speziellen Eigenschaften fein verteilter Oberflächenspezies untersucht werden. Als kristalline Vergleichsprobe dient kommerziell erworbenes P25 (Evonik Industries, Anatas/Rutile ≈ 80/20). Geträgerte Systeme wurden als heterogenes Material aus Siliziumdioxid und Titanoxid selbst synthetisiert.

Synthese SBA-15

Als Träger diente „Santa Barbara Amorphous-15“, kurz SBA-15, welches nach einer bekannten Synthesemethode [80, 81], die in diesem Abschnitt kurz beschrieben wird, hergestellt wurde. Mit seiner großen Oberfläche und Porenstruktur mit relativ weiten Öffnungen eignet sich SBA-15 hervorragend als Träger in der heterogenen Photokatalyse [82–86]. Die Bandlücke von SiO₂ beträgt etwa 9 eV und damit handelt es sich um einen Isolator [87].

Zur Herstellung von SBA-15 werden zunächst 8 g des Triblock Polymers P-123 (J&K Scientific, 98 %) in 60 mL destilliertem Wasser gelöst. Dieses dient als Templat und sorgt für eine geordnete Porenstruktur. Anschließend werden 120 mL einer zweimolaren Salzsäurelösung (Carl Roth) zur Einstellung des pH-Wertes hinzugegeben und eine Stunde lang gerührt. Nach Erhöhung der Temperatur auf 40 °C wird erneut eine Stunde gerührt. Im nächsten Schritt werden 16.8 mL des Präkursors Tetraethylorthosilikat (TEOS, Sigma-Aldrich, >99 %) mit Hilfe eines Tropftrichters beigemengt. Es ist wichtig, dass die Zugabe langsam und unter Rühren erfolgt, um eine gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten. Nach weiteren 24 Stunden Rühren bei 40 °C wird die Lösung für 48 Stunden bei 100 °C in einem verschlossenen Behälter in den Trockenschrank gestellt. Der entstandene Rückstand wird abfiltriert und dreimal mit 30 mL

3. EXPERIMENTELLE METHODEN

destilliertem Wasser ausgewaschen. Im letzten Schritt wird die entstandene Substanz noch kalziniert. Dazu wird sie mit 1 K/min auf 350 °C erhitzt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, weiter mit 1 K/min auf 550 °C erhitzt und sechs Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das ganze geschieht unter synthetischer Luft. Dieser so hergestellte Träger wird im Folgenden S0 genannt.

Die Synthese und Charakterisierung des Trägers wurde mit der freundlichen Unterstützung von Reinhard Eckelt durchgeführt.

Grafting TiO₂/SiO₂

Auf die so gewonnenen Träger wird nun TiO₂ mit Hilfe der Graftingmethode aufgebracht. Ziel ist es, Titanoxidspezies in geringer Menge und möglichst homogener Verteilung auf der Oberfläche des Trägers zu verankern. Ein möglichst niedriger Oligomerisierungsgrad soll auf diesem Wege erreicht werden.

Während des gesamten Graftingprozesses ist es wichtig, auf eine wasserfreie Atmosphäre zu achten, da der Prädiktor sonst mit Wasser unter Bildung von kristallinem TiO₂ abreagieren würde. Die Synthese wird demnach an einer Schlenklinie unter Argonatmosphäre durchgeführt. Zunächst wird 1 g des Trägers S0 in Vakuum und bei ca. 120 °C getrocknet. Anschließend wird 60 mL trockenes Toluol hinzugefügt und unter Röhren eine gut verteilte Suspension hergestellt. Je nach gewünschter Beladung wird die entsprechende Menge des Prädiktors Tetraisopropyltitannat (Ti(O-iPr)₄) hinzugegeben. Zielt man auf eine Probe mit etwa 1 Ti/nm² ab, benötigt man bei SBA-15 mit einer Oberfläche von ca. 800 m²/g etwa 1.6 mmol des Prädiktors. Um weitere Beladungen abzuschätzen, wurde näherungsweise mit einem linearen Zusammenhang zwischen eingesetzter Prädiktormenge und Beladung gerechnet. Nach gründlichem Röhren über mehrere Stunden unter Schutzgas wird das Lösungsmittel samt verbleibendem gelöstem Prädiktor mit Hilfe einer Fritte abfiltriert. Der feste Rückstand wird anschließend dreimal mit je 20 mL Toluol gewaschen und unter synthetischer Luft mit einer Rate von 1.5 K/min auf 550 °C erhitzt und dort für 5 Stunden kalziniert.

Die fertigen Proben werden anschließend je nach Oberflächenbeladung x Ti/nm² als xTiS0 bezeichnet.

3.2 Untersuchungsmethoden zur strukturellen Analyse

Eine Vielzahl an analytischen Untersuchungsmethoden wurde herangezogen, um die hergestellten Proben zu charakterisieren. Diese sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

Bestimmung der Oberfläche

Durch Interpretation der Adsorptionsisotherme können Informationen über die spezifische Oberfläche und die Beschaffenheit der Poren in mesoporösen Materialien gewonnen werden. Durch Analyse nach der Methode von Brunauer-Emmett-Teller (BET) kann die spezifische Gesamtoberfläche bestimmt werden [88]. Durch Analyse nach der Methode von Barrett-Joyner-Halenda (BJH) lässt sich die Verteilung der Porenweite analysieren [89]. Gemessen wurden die Adsorptionsisothermen an einem NOVAtouch der Firma Anton Paar (gegraftete Proben) bzw. einem ASAP 2020 von micromeritics (S0) mit Stickstoff. Die Messungen wurden von Reinhard Eckelt und Felix Lorenz am LIKAT durchgeführt.

Röntgenbeugung an Pulvern

Röntgenbeugung an Pulvern, kurz XRD (engl.: x-ray powder diffraction), gibt Aufschluss über die Fernordnung der untersuchten Stoffe. Es lässt sich feststellen, ob kristalline Strukturen im Material vorhanden sind. Die Diffraktogramme wurden unter Verwendung des Pulverdiffraktometers „XPert“ der Firma Malvern Panalytical generiert. Nach Umrechnung auf eine feste Winkelgeschwindigkeit wurde das Programmepaket HighScor Plus von Malvern Panalytical eingesetzt, um die genaue Position der Reflexe zu bestimmen. Für die Identifizierung der Phase wurde die pdf2-Datenbank des International Center of Diffraction Data (ICDD, 2016) eingesetzt. Die Messungen wurden von Dr. Henrik Lund am LIKAT durchgeführt.

ICP/AAS-Elementaranalyse

Die vorliegenden Proben setzen sich zusammen aus Si, Ti und O. Der Gehalt dieser Elemente lässt sich mit Hilfe der ICP-OES (Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy) und AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) bestimmen.

Für ICP-OES wird das Material zunächst mit Königswasser und Flusssäure im Verhältnis 4:1 versetzt. In dem Mikrowellenaufschlussgerät Multiwave PRO der Firma Anton Paar wurde die Probe bei ca. 210 °C und ca. 50 bar aufgeschlossen. Mit dem ICP-Emissionsspektrometer 715-ES der Firma Varian wurden die Emissionsspektren der verschiedenen Elemente gemessen. Die Berechnung der Zusammensetzung erfolgte mit Hilfe der 715-ES Software ICP Expert der Firma Varian.

AAS wurde an einem contrAA 800 D der Firma Analytik Jena durchgeführt. Bei dieser Methode wird das Untersuchungsobjekt bei Temperaturen von 2000-3000 °C verbrannt und anschließend mit Hilfe einer Xenonkurzbogenlampe die Absorptionslinien unterschiedlicher Metalle im Bereich von 190-900 nm analysiert und daraus dann die Zusammensetzung berechnet. Die Messungen wurden von Anja Simmula und Astrid Lehmann am LIKAT durchgeführt.

CHNS-Elementaranalyse

Die Reinheit der Proben ist von großer Wichtigkeit. Insbesondere Kohlenstoffreste können die experimentellen Ergebnisse verfälschen. Zur Feststellung des Kohlenstoffanteils wurden einige Proben in einem TrueSpec Micro Gerät der Firma Leco analysiert. Zugleich werden mit diesem Gerät zusätzlich der Wasserstoff- und Stickstoffgehalt gemessen. Die zu messende Substanz wird in Inertgas und reinem Sauerstoff katalytisch bei 1100 °C verbrannt. Dabei kommt es zur Totaloxidation und für die genannten Elemente entstehen jeweils CO₂, H₂O und N₂. Mit Hilfe eines Infrarotdetektors und Wärmeleitfähigkeitsdetektoren werden die Mengen der entstandenen Moleküle detektiert und anschließend der ursprüngliche Anteil in der Substanz berechnet. Die Detektionsgrenze liegt dabei bei 0.002 % für Kohlenstoff und bei 0.02 % für Wasserstoff und Stickstoff. Die Messungen wurden von Astrid Lehmann am LIKAT durchgeführt.

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der K-Kanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie werden Elektronen aus der K-Schale durch Bestrahlung mit harter Röntgenstrahlung herausgeschlagen. Die Wahrscheinlichkeit, dass Photonen mit Energien unterhalb der Bindungsenergie absorbiert werden ist sehr gering. Dadurch ist an dieser Stelle eine Absorptionskante sichtbar, die auch K-Kante genannt wird. Die Energie der K-Kante ist stark elementspezifisch. Die Absorptionskante der K-Schale von Titan liegt bei ca. 4.97 keV. Die genauere Betrachtung des Röntgenabsorptionsspektrums um die Absorptionskante kann Aufschluss über die direkte Umgebung und die lokale Symmetrie des Atoms und seiner Bindungen geben. Dabei gibt es verschiedene Aspekte, die betrachtet werden können:

1. die Form und Intensität der Absorption unterhalb und an der Absorptionskante (x-ray absorption near edge structure, XANES). Bestimmte Übergänge können in bestimmten Symmetrien erlaubt sein und zeigen daher unterhalb der Bindungsenergie bereits Absorptionsmerkmale (Pre-Edge-Signal) [90].
2. Oszillationen oberhalb der Absorptionskante (extended x-ray absorption fine structure, EXAFS). Die aus dem Atom herausgeschlagenen Elektronen breiten sich als Materiewellen aus und werden an Nachbaratomen gestreut. Es kommt zu Interferenzen zwischen den rückgestreuten und auslaufenden Elektronenwellen, die die Absorption eintreffender Photonen beeinflussen und sich in Oszillationen im Absorptionsspektrum bemerkbar machen. Durch Analyse dieser Oszillationen lassen sich Rückschlüsse auf die benachbarten Atome ziehen [91].

Die für diese Arbeit durchgeführten Messungen wurden am BESSY II in Berlin an der Messstation KMC-2 durchgeführt. Als Detektoren wurden drei Ionisationskammern zur Messung der Absorption, sowie ein Bruker X-Flash-Detektor zur Messung der Fluoreszenz verwendet. Die Proben wurden vorher getrocknet und bis zur Messung unter Argonatmosphäre in Kaptontape luftdicht verschlossen aufbewahrt.

Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) werden gebündelte Elektronenstrahlen auf den zu untersuchenden Stoff gerichtet. Verschiedene Detektoren können eingesetzt werden, um strukturelle und elementspezifische Informationen zu erhalten. Die Messungen für diese Arbeit wurden an dem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop Merlin VP compact der Firma Zeiss am Elektronenmikroskopischen Zentrum der Universitätsmedizin Rostock von Dr. Armin Springer durchgeführt. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) lässt sich die Verteilung einzelner Elemente auf den Partikeln bestimmen. EDX-Spektren und Elementverteilungsbilder wurden mit dem Detektor XFlash 6-30 der Firma Bruker aufgenommen und anschließend mit dem Programm QUANTAX ESPRIT (Version 2.0) ausgewertet. Die Proben wurden mit einem doppelseitig klebenden, leitfähigem Karbonklebeband auf dem Probenhalter fixiert und anschließend in das Gerät eingeschleust. Durch den Elektronenbeschuss kann es bei nicht leitenden Proben zu einer negativen Aufladung derselben kommen, wodurch die Messqualität beeinträchtigt wird. Einige Proben wurden kohlenstoffbeschichtet, um diesem Effekt entgegenzuwirken.

Desorptionsmessung

Bei der temperaturprogrammierten Desorption mit Quadrupolmassenspektrometrie als Nachweismethode (TPD-QMS) wird die zu untersuchende Substanz kontrolliert erhitzt. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD, engl.: thermal conductivity detector) zeigt auftretende Veränderungen der Probe an, ohne genaue Informationen über die Art der Änderung zu geben. Kommt es zu einer Desorption wird diese als Ausschlag im TCD-Signal angezeigt. Das QMS erlaubt es, die desorbierten Gase genauer zu analysieren. In der hier durchgeföhrten Messung wurde ein unkalibriertes QMS verwendet, weshalb keine Aussage über die absolute Menge der desorbierten Stoffe gemacht werden. Anhand charakteristischer Massen kann die Art des desorbierten Stoffes ermittelt werden.

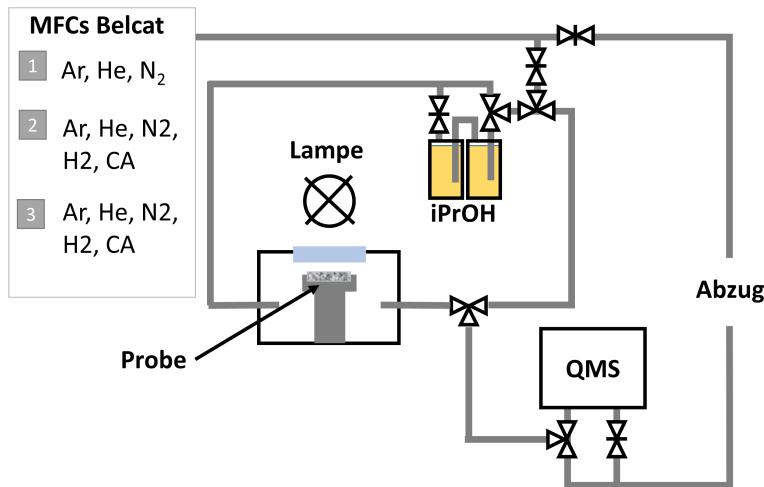


Abbildung 3.1: Schema des Aufbaus zur Messung der photokatalytischen Aktivität eines heterogenen Systems.

3.3 Photoreaktor

Zur Messung der photokatalytischen Aktivität in der Isopropanoloxidation zu Aceton wurde eigens ein Versuchsaufbau entworfen. Voraussetzung für die Messung waren eine variable Gasversorgung mit Inertgas sowie einer definierten Menge an Sauerstoff, die Möglichkeit den Gasstrom bei kontrollierten Bedingungen mit Isopropanol zu sättigen, die Möglichkeit die Probe in einem passenden Reaktor mit UV-Licht einer Wellenlänge unterhalb 300 nm zu bestrahlen und eine zuverlässige Analyse der Produkte. Alle Leitungen wurden mit Swagelok Verbindungen, geeignet für reine Bedingungen, gebaut. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt.

Die Gasversorgung wurde aus einem anderen Experiment übernommen (Belcat II der Firma Microtrac). Über digital steuerbare Massendurchflussregler (MFCs) konnte sowohl reiner Argonfluss (99.999 %) als auch Argon gemischt mit synthetischer Luft (Hausversorgung) in den Reaktor geleitet werden. Bei Messungen mit Sauerstoff betrug das Verhältnis von Argon zu synthetischer Luft drei zu eins. Das entspricht einer Sauerstoffkonzentration von ca. 5 %. Die Gasmischung wird der Einfachheit halber als 5 % O₂/IG (IG für Inertgas als Mischung aus 21 % Stickstoff und 79 % Argon) bezeichnet. Ein Edelstahl-Sättiger (Eigenfertigung) zur Anreicherung mit Isopropanol (99.5%, trocken von Acros) wurde vor dem Reaktor eingebaut. Mit Hilfe von Dreiegehähnen ist es möglich, den Sättiger zu umgehen. Der Sättiger wird in den

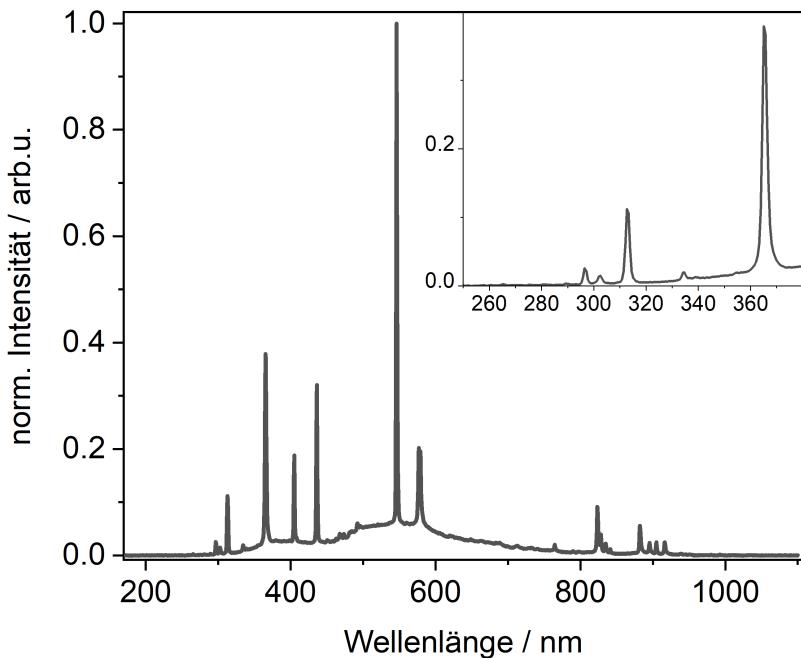


Abbildung 3.2: Spektrum der in verschiedenen Experimenten verwendeten Hg-Xe Lampe von Newport, gemessen mit einem Faserspektrometer der Firma Avantes (AvaSpec-ULS2048CL-EVO). Das eingesetzte Bild zeigt den UV-Anteil.

beschriebenen Experimenten auf 5 °C gekühlt und somit sollte die Isopropanolkonzentration im Gasstrom nach der Gleichung von Antoine [92] etwa 1.7% betragen. Die Probe wird in einem im Hause angefertigten Reaktor in ein Glasschälchen platziert. Die Geometrie des Reaktors ist so beschaffen, dass der Gasstrom über die Oberfläche der Probe strömt. Zur Abdichtung des Reaktors wurde ein Deckel aus der Vakuumtechnik von Thorlabs (VPCH42) verwendet. Der Dichtungsring besteht aus Metall und in dem Deckel ist eine Quarzglasscheibe eingelassen, die eine Bestrahlung mit UV-Licht ermöglicht. Als Lampe wurde eine Hg-Xe Lampe von Newport verwendet, die mit 200 W betrieben wird. Die Bestrahlungsleistung pro Fläche an der Stelle der Probe beträgt etwa 200 mW/cm². Der IR-Anteil wird mit einem Wasserfilter blockiert. Das Spektrum der Lampe reicht ausreichend weit in den ultravioletten Bereich, um die vorliegenden Proben anzuregen (s. Abb. 3.2). Die Zusammensetzung des Abgases wurde mit dem Quadrupolmassenspektrometer GAM-400 der Firma InProcess Instruments analysiert. Mit diesem Gerät ist es möglich, Konzentrationen von wenigen ppm bis 100 % zu messen. Der große Messbereich ist für dieses Experiment von großer Wichtigkeit, da so der eingestellte Gasfluss im Prozentbereich überwacht und gleich-

3. EXPERIMENTELLE METHODEN

Tabelle 3.1: Messmatrix mit den spezifischen Massenfragmenten zur QMS-Messung der Isopropanoloxidation zu Aceton. Als Referenzgas dient Argon. Massenfragmente sind in Einheiten von u/q angegeben.

	14	18	28	31	32	36	43	44	45	58
Ar	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
N ₂	29.1	-	409.3	-	-	-	-	-	-	-
O ₂	-	-	-	-	352.5	-	-	-	-	-
CO ₂	-	-	40.4	-	-	-	-	310.5	2.5	-
iPrOH	-	-	24.2	28.5	-	-	114.9	38.9	422.8	-
H ₂ O	-	605.9	-	-	-	-	-	-	-	-
Aceton	31.4	-	8.9	-	-	-	429.5	9.8	-	101.8

zeitig entstandene Produkte im ppm-Bereich beobachtet werden können.

Ein QMS misst in erster Linie Ströme in Ampère. Durch die Ablenkung der in einer Ionisationskammer entstandenen Ionen in einem elektrischen Quadrupolfeld werden verschiedene Ionen räumlich voneinander getrennt und können so zugeordnet werden. Genauer gesagt muss dabei die Masse geteilt durch die Ladung (m/q) betrachtet werden. Um Konzentrationen zu erhalten, muss das Gerät für einzelne Komponenten kalibriert werden. Bei der Kalibrierung muss auf eine hohe Reinheit des Kalibriergases geachtet werden. Bei längeren Leitungen muss das gesamte System ausreichend lange mit der Gasmischung durchspült werden, um Restgase aus der Atmosphäre zu entfernen. Die bei der Kalibrierung erhaltenen Faktoren werden in einer Messmatrix zusammengefasst und ermöglichen es, die Konzentrationen der einzelnen Komponenten zu berechnen. Die Berechnung der Kalibrierfaktoren und der Konzentrationen wird von dem Programm Quadstar der Firma InProcess Instruments durchgeführt. In Tabelle 3.1 ist die verwendete Messmatrix zu sehen. Als Referenz dient das Massenfragment 36 (Einheit: u/q bzw. Atomare Masseneinheit pro Ladung) von Argon.

Die Aktivität wird im Durchflussmodus, d.h. das Licht wird unter strömendem Reaktionsgas (20 mL/min) eingeschaltet, gemessen. Die daraufhin auftretenden Änderungen der Konzentrationen werden im Abgasstrom analysiert.

3.4 Absorptionsspektroskopie in diffuser Reflexion

Für die Messung der Absorptionseigenschaften unter Umgebungsbedingungen wurde das UV-VIS Spektrometer Lambda 365 von Perkin-Elmer verwendet. Messungen der Absorption von Pulverproben über einen Bereich von 200 nm bis 1000 nm lassen sich einfach und schnell unter Umgebungsbedingungen bestimmen.

In einem *in situ* Aufbau zur Messung der UV-VIS-Absorption wurden ausgewählte Proben zusätzlich in trockener Atmosphäre (He, Hausanschluss) untersucht. Um die Oberfläche von adsorbiertem Wasser zu befreien, wurden die Proben unter Inertatmosphäre auf 300 °C erhitzt. Verwendet wurde das Cary5000-Spektrometer von Agilent mit Praying Mantis Zubehör samt HVC Reaktionskammer. Die Reaktionskammer ist wichtiger Bestandteil verschiedener Experimente, die im Laufe dieser Arbeit durchgeführt wurden und soll daher genauer beschrieben werden.

3.5 HVC Reaktionskammer

Das Kernstück der Kammer (Abb. 3.3) ist ein kleiner beheizbarer Tiegel mit einem offenen Boden, der mit einem Auslass verbunden ist. Durch Einsetzen eines geeigneten Gitters kann Gas durch die Probe geleitet werden. Zusätzlich sind zwei weitere Gasanschlüsse in die Reaktionskammer eingelassen. Da die untersuchten Proben sehr fein sind und nicht von einem Gitter zurückgehalten werden können, wurden für diese Messungen Metalltöpfchen eingesetzt. Das Gas wird dementsprechend durch die beiden Anschlüsse durch die Reaktionskammer und damit über die Probe geleitet. Auf die Kammer wird ein mit Gummi abgedichteter Deckel aufgesetzt. Je nach Versuchsgeometrie kann eine Kuppel mit drei Fenstern (Einstrahlung unter 60°) oder ein Deckel mit horizontalem Fenster (senkrechte Einstrahlung, Abb. 3.3) gewählt werden. Je nach Bedarf können Fenster aus Quarzglas (UV-VIS-Anwendungen) oder Kaliumbromid (IR-Anwendungen) verbaut werden. Ein Kühlkreislauf erlaubt das Erhitzen der Probe ohne Überhitzung der äußeren Bauteile.

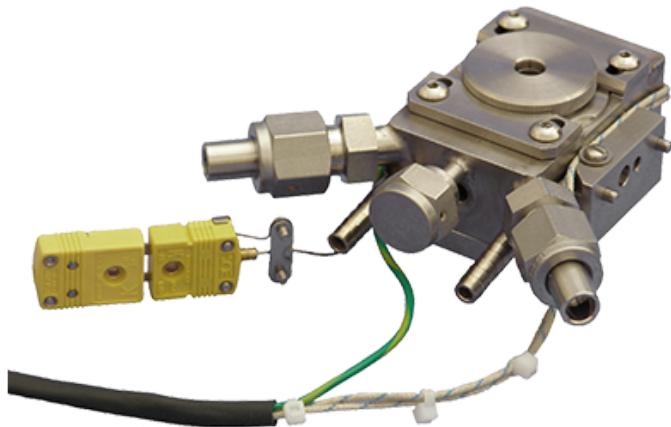


Abbildung 3.3: Hochtemperatur Reaktionskammer HVC der Firma Harrick Scientific. Die Zelle verfügt über drei Gas-Ein- bzw. Auslässe, Thermoelemente zur Messung der Temperatur, ein Heizelement, einen Kühlkreislauf und zwei mögliche Deckel. Hier ist der Deckel mit horizontaler Scheibe zu sehen.

3.6 Infrarotspektroskopie

IR-Messungen wurden an einem Nicolet iS50 FT-IR-Spektralphotometer der Firma Thermo Fisher Scientific durchgeführt. Zur Messung in diffuser Reflexion wurde der Praying Mantis Einsatz mit der oben beschriebenen HVC-Kammer mit zwei KBr-Fenstern und einem Quarzfenster verwendet. Die Messmethode wird auch DRIFTS (engl.: diffuse reflectance IR fourier transform spectroscopy) genannt. Zu beachten ist, dass die beobachteten Banden bei einer Messung in diffuser Reflexion nicht ohne weiteres quantitativ ausgewertet werden können. Die Größen verschiedener Banden können immer nur vergleichend betrachtet werden. Die Fourier Transformation des gemessenen Interferograms wird durch die bei dem Gerät mitgelieferte Software (OM-NIC von Thermo Fisher Scientific) durchgeführt und anschließend relativ zu einer Referenzmessung an KBr als Reflektanz angezeigt. Dargestellt werden IR Spektren üblicherweise als $\log(1/R)$ und auch für die folgenden Ergebnisse wurde diese Darstellungsart gewählt. Um eine bessere Signalqualität zu erhalten, wird jede Messung aus einer Mittelung von 200 Einzelmessungen erstellt. Gemessen wird über einen Bereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} , also im Bereich der nahen und mittleren Infrarotstrahlung. Um die gewünschten Bedingungen einzustellen, wurde eine Gasversor-

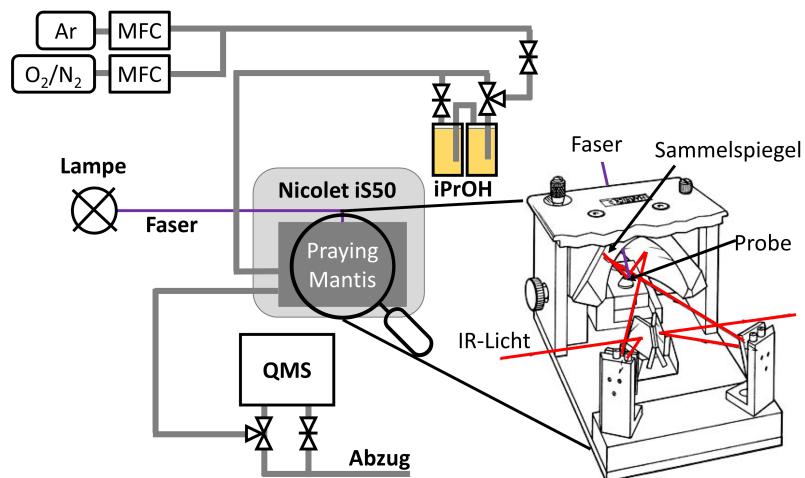


Abbildung 3.4: Aufbau des *in situ* DRIFTS Experimentes. Zur Bestrahlung der Probe wird eine 200 W Hg-Xe Lampe mit einer vorgesetzten Faser eingesetzt.

gung mit Argon (99.999 %) und synthetischer Luft mit 20 % O₂ (99.95 %) und 80 % N₂ (99.999 %), die mit Hilfe von digitalen Massendurchflussreglern der Firma Bronkhorst dosiert werden konnten, bereitgestellt. Um den Reaktionsbedingungen möglichst nahe zu kommen, wurde ein Sättiger zur Anreicherung mit Isopropanol (99.5%, trocken von Acros) in die Gasversorgung integriert. Die Bestrahlung wird durch Einsatz einer Quecksilber-Xenon Lampe der Marke Newport, wie in Kapitel 3.3, realisiert. Um das Licht zielgerichtet durch das Quarzfenster auf die Probe zu leiten, kommt eine Glasfaser zum Einsatz. Zur Analyse des Gasstromes wird ein QMS wie in Kapitel 3.3 verwendet. Das QMS dient der Überprüfung der Atmosphärenzusammensetzung. Der gesamte Versuchsaufbau ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt.

3.7 Anregungs-Abfrage-Experiment

In einem Anregungs-Abfrage-Experiment gelingt es mit Hilfe von ultrakurzen Laserpulsen vorübergehende Änderungen der Absorptionseigenschaften, die transiente Absorption (kurz: TA), verschiedener Materialien mit Zeitauflösungen bis hin zu Femtosekunden zu messen. Der Zeitverlauf wird dabei aus vielen Einzelmessungen zusammengesetzt. Die Probe wird mit einem Anregungspuls mit einer Energie oberhalb des HOMO-LUMO-Übergangs bzw. der Bandlücke und anschließend mit einem

3. EXPERIMENTELLE METHODEN

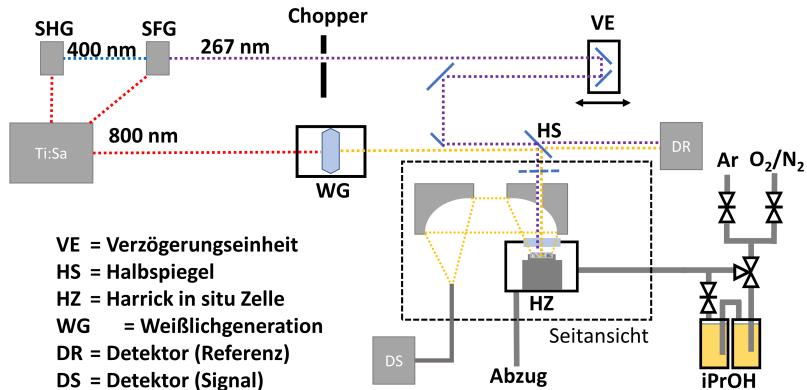


Abbildung 3.5: Schema des in situ Anregungs-Abfrage-Experimentes. Die Zeitverzögerung wird mit einer mechanischen Verzögerungseinheit eingestellt.

zeitverzögerten Abfragepuls, bestehend aus Weißlicht, bestrahlt. In einer weiteren Messung wird der Anregepuls blockiert und nur der Weißlichtpuls trifft auf die Probe. Das Spektrum des reflektierten Lichtes ändert sich durch die optische Anregung der Valenzelektronen und damit veränderten Absorptionseigenschaften des Systems. Insgesamt werden in dem hier beschriebenen Experiment (Abb. 3.5) vier Aufnahmen in verschiedenen Phasen bzw. mit verschiedenen Kombinationen aus Anregungs- und Abfragepuls aufgenommen: nur Abfrage (Pr), Anregung und Abfrage ($PuPr$), nur Anregung (Pu) und eine Dunkelmessung (D). Die Dunkelmessung dient der Ermittlung des Hintergrundsignals und wird von den übrigen Messungen abgezogen. Die Messung ausschließlich mit Anregungspuls dient ebenfalls der Korrektur. Bei einigen Systemen kommt es nach Anregung zur Lumineszenz. Diese wird zusätzlich zum TAA-Signal detektiert und verfälscht das Ergebnis, da sie nur in der Phase $PuPr$ und nicht Pr zu sehen ist. Die Phase $PuPr$ wird also noch mit der Phase Pu korrigiert. Als Nebeneffekt lässt sich so auch die Lumineszenz mitverfolgen. Da die Detektoren nicht spektral kalibriert sind, lassen sich allerdings nur Änderungen und Unterschiede beschreiben. Die zeitliche Auflösung der Lumineszenz kann in diesem Experiment nicht gemessen werden. Weiterhin wurde zur Korrektur von Schwankungen der Intensität des Lasers ein Teil des Strahls direkt vor der Probe abgespaltet. Zur Unterscheidung wird der Laserpfad, der die Probe trifft, Signal- und der abgespaltete Referenzpfad genannt.

3. EXPERIMENTELLE METHODEN

Kernstück dieses Aufbaus ist ein fs-Ti:Saphir Lasersystem (Legend Elite Duo von Coherent Inc.), welches Pulse mit einer Dauer von ca. 25 fs bei einer zentralen Wellenlänge von 800 nm und einer Pulsennergie von 2.5 mJ bei einer Repetitionsrate von 5 kHz erzeugt. Von dem fundamentalen Laserstrahl werden zwei Teilbündel für Anregung und Abfrage abgespalten. Durch Frequenzverdopplung (SHG) und anschließender Summenfrequenzerzeugung (SFG) werden Anregungspulse mit einer Wellenlänge von 267 nm generiert. Bei der Probe wurde eine Leistung von ca. 500 μW gemessen. Bei der gegebenen Repetitionsrate entspricht dies einer Pulsennergie von 0.1 μJ . Der auf die Probe treffende Strahl hat einen Durchmesser von etwa 400 μm ($1/e^2$). Für die Erzeugung des Abfragelichtes werden in einem optisch-parametrischen Verstärker (OPerA Solo von Coherent Inc.) IR-Pulse mit einer Wellenlänge von 1300 nm erzeugt, die wiederum in einem Saphirkristall ein Weißlichtkontinuum erzeugen. Die Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Abfragepuls wird über eine mechanische Verzögerungseinheit eingestellt. Untersucht werden soll das an der Probe diffus reflektierte Licht. Eine große Schwierigkeit ist dabei, dass dieses in alle Raumrichtungen gestreut wird und somit stark an Intensität verliert. Um die diffus reflektierte Strahlung auf den Detektor zu fokussieren, werden zwei Off-Axis-Parabolspiegel eingesetzt. Der erste Parabolspiegel (silberbeschichtet, MPD249H-P01 von Thorlabs) hat in seiner Mitte ein Loch, durch das die Laserstrahlen auf die Probe geleitet werden. Dieser Spiegel soll einen möglichst großen Raumwinkel des von der Probe kommenden Lichtes abdecken. Eine möglichst kleine Brennweite bei großem Durchmesser bzw. große numerische Apertur wurde also angestrebt. In diesem Falle wird die Nutzung des Lichtes zusätzlich durch die Geometrie der HVC-Kammer beschränkt. Das Fenster ist nur geringfügig größer als der Probentopf und lässt somit nur einen gewissen Anteil des diffus gestreuten Lichtes aus der Kammer. Der zweite Spiegel (aluminiumbeschichtet, 37-988 von Edmund Optics) fokussiert das kollimierte Licht möglichst verlustfrei auf eine Faser, die das Licht wiederum auf den Detektor leitet. Das Licht wird zur Analyse von einem Spektrographen (Shamrock 303 von Andor Technology) spektral aufgespalten und anschließend in einem Mehrkanaldetektor (Newton von Andor Technology) registriert.

3. EXPERIMENTELLE METHODEN

Um mehr über den Einfluss verschiedener Reaktanten zu lernen, muss die Probe unter verschiedenen Bedingungen untersucht werden können. Dazu wurde eine Halterung gebaut, mit der sich die oben vorgestellte HVC-Kammer auf dem Lasertisch fixieren lässt. In diesem Fall wird ein Deckel mit einer horizontalen Scheibe aus Quarzglas eingesetzt. Zur Gasversorgung sind Argon (Hausversorgung) und Druckluft (Reinheit: Partikel: Klasse 1, Wasser: Klasse 4, Öl: Klasse 1) an das System angeschlossen. Der Fluss der beiden Gase lässt sich separat über zwei mechanische Schwebekörper-Durchflussmesser regulieren. Ein Sättiger mit Isopropanol (99.9%, Sigma-Aldrich), gekühlt auf 5 °C kann wahlweise hinzugeschaltet werden. Die Proben werden in einem Metalltöpfchen in die Kammer eingesetzt.

3.8 Photolumineszenzspektroskopie

Einige Systeme relaxieren nach Anregung durch Abstrahlung eines Photons. Dieser Prozess wird Photolumineszenz (PL) genannt. Durch Anregung mit gepulsten Lasern besteht die Möglichkeit der zeitaufgelösten Untersuchung der PL. Eine Schema des verwendeten Versuchsaufbau ist in Abb. 3.6 dargestellt. Zur Erzeugung der Anregungspulse wurde ein kommerzielles Ti:Saphir-Lasersystem (Mira 900 von Coherent) eingesetzt. Dieses erzeugt Laserpulse mit einer zentralen Wellenlänge von 800 nm

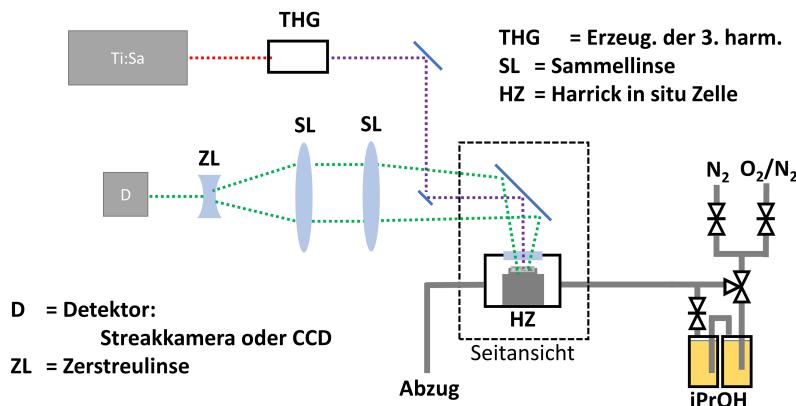


Abbildung 3.6: Aufbau des PL-Experiments. Die Proben werden mit einem fs-Laserpuls einer Wellenlänge von 267 nm angeregt. Als Gasversorgung kann zwischen Stickstoff und Druckluft gewählt werden. Mit Hilfe eines Sättigers kann Isopropanol hinzugefügt werden. Das isotrop abgestrahlte Lumineszenzsignal wird mit Linsen auf den Detektor fokussiert.

3. EXPERIMENTELLE METHODEN

und einer Pulsdauer von etwa 130 fs bei einer Repetitionsrate von etwa 76 MHz. Das Anregungslight wird durch Frequenzverdreifachung erzeugt. Es ergibt sich eine Wellenlänge von ca. 267 nm bei einer Fluenz von $2 \mu\text{J cm}^{-2}$. Allein die durchschnittliche Leistung ist damit schon ca. tausendmal größer als bei der Bestrahlung mit der Hg-Xe-Lampe. Aufgrund dieser hohen Leistung kann hier die relativ schwache Lumineszenz detektiert werden, während sie in handelsüblichen Lumineszenzspektrometern nicht messbar ist.

Vor Einbau der HVC-Kammer wurden einige Proben unter Umgebungsbedingungen gemessen. Dafür wurden sie in mehreren Schritten als Dispersion in Isopropanol auf einen Siliziumträger aufgetropft. Die so entstandene Schicht ist lichtundurchlässig.

Für *in situ* Messungen wurde auch hier die HVC-Kammer, mit einem horizontalen Quarzglasfenster versehen, verwendet. Die Gasversorgung kann zwischen Inertgas (N_2 , 99.996 %) und synthetischer Luft aus 20 % O_2 (99.95 %) und 80 % N_2 (99.999 %) ausgewählt werden. Isopropanol (99.7 %, VWR Chemicals) kann über einen Sättiger hinzugegeben werden. Das erzeugte UV-Licht wird auf die Probe fokussiert. Mit Hilfe eines großen Spiegels und Linsen wird ein möglichst großer Anteil des emittierten Lichts auf den jeweiligen Detektor geleitet. Bei transparenten Proben wird meist in 90° relativ zum einfallenden Licht gemessen um räumlich den Reflex der Anregung von der Emission zu trennen. Bei streuenden Proben sollte darauf geachtet werden, das gestreute Anregungslight durch Filter oder ähnliches vor dem Detektor abzublocken. Es kann zwischen zwei verschiedenen Detektoren gewählt werden. Zum einen eine Multikanalkamera (Symphony II von Horiba Scientific) mit vorgesetztem Monochromator (iHR320 von Horiba Scientific) und zum anderen eine Streakkamera zur zeitlichen Auflösung der Lumineszenz. Vor der Auswertung muss noch die wellenlängenabhängige Sensitivitätsabhängigkeit des Detektors korrigiert werden. Messungen an der Streakkamera waren aufgrund eines technischen Defekts im Rahmen dieser Arbeit noch nicht möglich.

4 Eigenschaften der verwendeten Ti/SBA-15 Photokatalysatoren

Gegenstand der Untersuchungen ist auf SBA-15 geträgertes Titandioxid. Nach Synthese des Trägers wird dieser zunächst auf seine relevanten Eigenschaften hin untersucht. Anschließend wird mittels Grafting Titandioxid auf der Oberfläche verankert. Der fertige Katalysator wird mit Hilfe verschiedener Methoden eingehend charakterisiert und auf seine Aktivität hin untersucht. Ziel der Untersuchungen ist es, die strukturellen und photokatalytischen Eigenschaften der Proben möglichst genau zu kennen.

4.1 Strukturelle Eigenschaften

Mit Hilfe von XRD- und BET-Messungen wurde sichergestellt, dass der hergestellte Träger die für SBA-15 typischen Eigenschaften hat. Das Diffraktogramm zeigt die für SBA-15 typische Signatur einer P6mm-Geometrie geordneter hexagonaler Strukturen im Bereich weniger Nanometer (Abb. 4.1) [80].

BET- und BJH-Auswertung der Adsorptions- und Desorptionsisotherme ergeben eine für SBA-15 typische spezifische Oberfläche von etwas mehr als $800 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einer

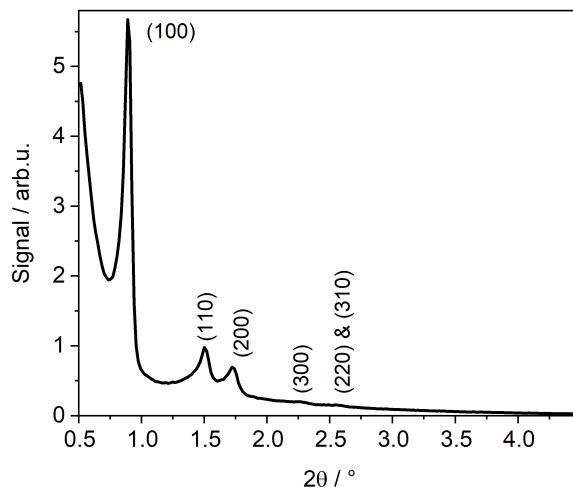


Abbildung 4.1: Diffraktogramm von S0. Die für eine P6mm-Geometrie üblichen Peaks sind zu sehen. Die (300)-, (220)- und (310)-Peaks sind nur sehr schwach ausgeprägt.

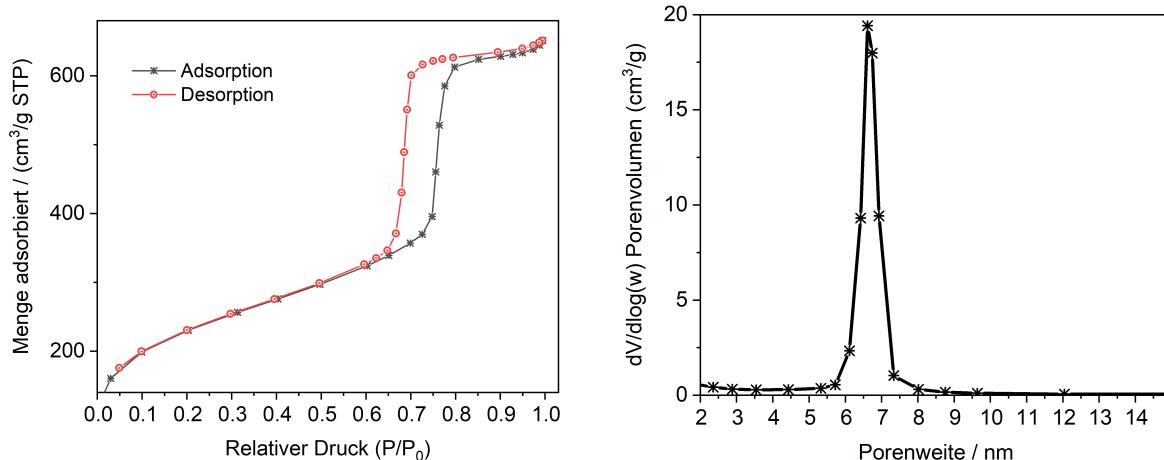


Abbildung 4.2: Adsorptionsisotherme (links) und Porenverteilung (rechts) des Trägers S0.

sehr schmalen Porenverteilung mit Maximum bei ca. 7 nm (Abb. 4.2).

Zur Aufklärung der elementaren Zusammensetzung des Katalysators wurden verschiedene Methoden angewandt. Kohlenstoff war in der CHNS Untersuchung, bei einem Detektionslimit von ca. 0.002 wt%, nicht nachweisbar. ICP-OES und AAS lieferten die Massenverhältnisse zwischen TiO_2 und SiO_2 . Aufgrund der Synthesemethode können sich die Titandioxidspezies ausschließlich auf der Oberfläche befinden. Um zu beurteilen, wie fein verteilt die Titandioxidspezies sind, ist es daher sinnvoll, die Oberflächenbeladung zu betrachten. Diese berücksichtigt, im Gegensatz zum Gewichtsanteil, die spezifische Oberfläche des Trägers. Zur Berechnung der Oberflächenbeladung wurde die spezifische Oberfläche des Trägers vor dem Grafting verwendet. Die spezifische Oberfläche nach dem Grafting ist möglicherweise etwas geringer, da die geträgereten Titandioxidspezies Teile der porösen Struktur blockieren können. Die Oberflächenbeladung (SD für „surface density“)

$$SD = \frac{N_A \cdot w}{SA \cdot M \cdot (1 - w)} \cdot 10^{-18} \quad (4.1)$$

berechnet sich aus der spezifischen Oberfläche SA (engl.: specific surface area) in m^2/g und dem Gewichtsanteil an Titan w. N_A steht für die Avogadro Konstante und M für die molare Masse des Titanatoms in g/mol. Der Faktor 10^{-18} wird zum Ausgleichen der verschiedenen Einheiten benötigt. Die Oberflächenbeladung, im Folgenden

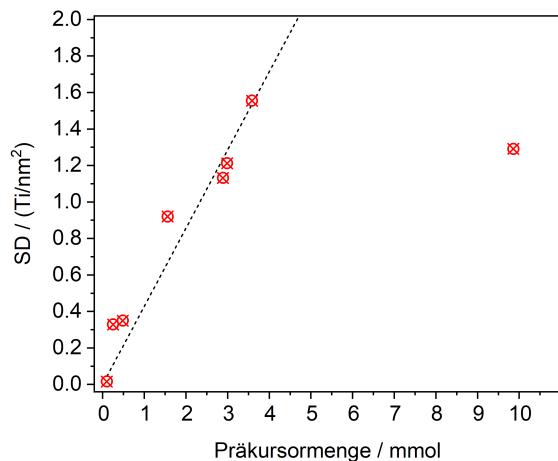


Abbildung 4.3: Zusammenhang zwischen eingesetzter Präkursormenge (Ti(O-iPr)_4) in der Synthese und der Oberflächenbeladung SD im fertigen Katalysator. Für geringere Präkursormengen lässt sich ein linearer Zusammenhang beobachten (gestrichelte Linie).

auch nur als Beladung bezeichnet, gibt die Titankonzentration auf der Oberfläche pro Quadratnanometer an.

Abb. 4.3 zeigt den Zusammenhang zwischen eingesetztem Präkursor und Oberflächenbeladung nach der Synthese, welcher für Präkursormengen unter 5 mmol näherungsweise linear ist. Dies entspricht einer Beladung von ca. 1.6 Ti/nm^2 und liegt damit noch unterhalb des Monolagenlimits von ca. 2.2 Ti/nm^2 [93]. Dennoch scheint eine größere Menge nicht zu einer höheren Beladung zu führen. Möglicherweise ist die sterische Hinderung der Isopropylliganden die Ursache hierfür und weitere Gatingschritte müssen durchgeführt werden, um höhere Beladungen zu erreichen. Die grundlegenden Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Proben sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Bisher wurde nur die durchschnittliche Titanbeladung ermittelt. Um sicherzustellen, dass die Titandioxidspezies gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt sind, wurden EDX-Verteilungsbilder in einem Rasterelektronenmikroskop für einige exemplarische Proben erstellt. In Abb. 4.4 sind verschiedene SE- (obere Zeile) und EDX-Bilder (untere Zeile) zu sehen. Bei den EDX-Verteilungsbildern repräsentiert die rote Farbe die Konzentration an Titan an der jeweiligen Stelle. Es wurden exemplarisch drei Proben unterschiedlicher Beladung gemessen: 2.5TiS0 (links), 1TiS0 (Mitte) und 0.33TiS0 (rechts). Aufnahmen zeigten, dass die Partikel eine Größe von wenigen μm haben.

Tabelle 4.1: Eigenschaften der Ti/SBA-15 Proben. Die mit (2) bzw. (3) markierten Proben wurden durch eine doppelte bzw. dreifache Graftingprozedur hergestellt. Nicht bekannte Werte wurden mit „n.b.“ gekennzeichnet.

Bez.	SA/(m ² /g)	Ti/wt%	SD/(Ti/nm ²)
S0	816	0	0
0.02TiS0	650	0.1	0.02
0.33TiS0	628	2.1	0.33
0.35TiS0	631	2.2	0.35
0.9TiS0	n.b.	5.6	0.92
1TiS0	601	6.8	1.13
1.5TiS0 ⁽²⁾	n.b.	9.2	1.55
2TiS0 ⁽²⁾	402	11.6	2.03
2.5TiS0 ⁽³⁾	n.b.	13.8	2.47
P25	57	100	10

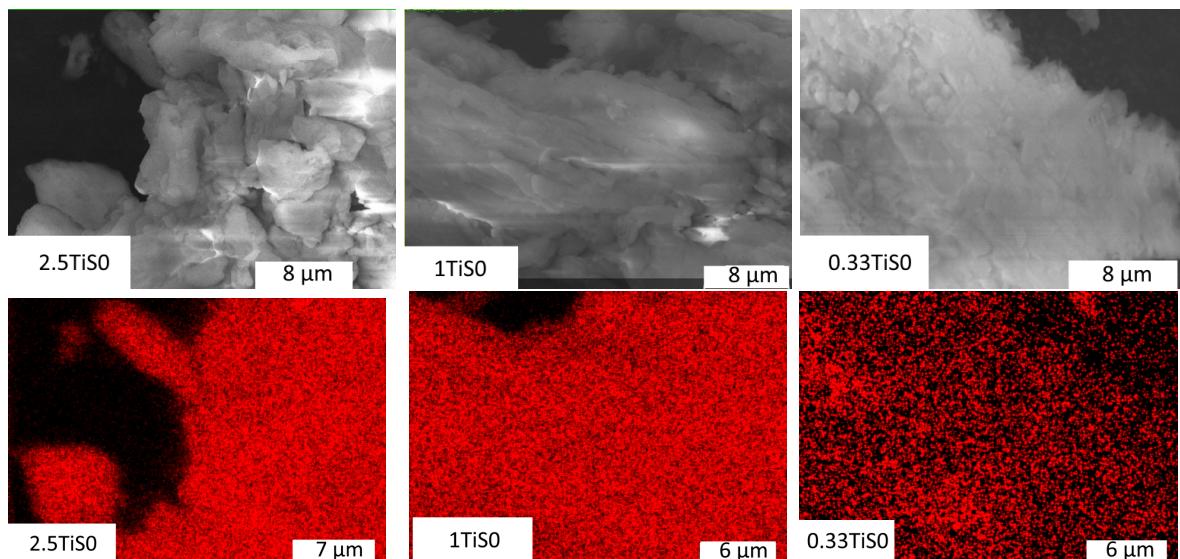


Abbildung 4.4: Zeile 1: SE-Detektor-Bilder. Es werden Partikel im Mikrometerbereich beobachtet.

Zeile 2: EDX-Mapping. Die Aufnahmen zeigen, dass das Titan gleichmäßig auf den Partikeln verteilt ist.

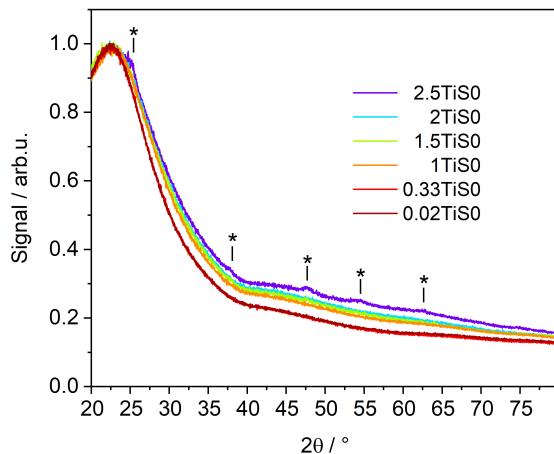


Abbildung 4.5: Diffraktogramme einiger gegrabter Proben. Signaturen von Anatas-TiO₂ (*) sind ausschließlich auf der höchstbeladenen Probe 2.5TiS0 in sehr schwacher Form zu sehen.

Bei den beiden höheren Beladungen ist deutlich anhand der Titankonzentration die Form des jeweiligen Partikels nachzuvollziehen. Bei der niedrigen Beladung ist ein Zusammenhang zwischen SE- und EDX-Bild kaum zu erkennen. Der Grund hierfür ist, dass die Anzeigeskala automatisch auf das Maximum angepasst wird und so bei kleinerem Maximum sehr geringe Titanmengen neben den Partikeln ebenfalls sichtbar werden. Weitere REM-Bilder sind im Anhang A.1 zu finden. Die direkte Struktur kann auf diese Weise zwar nicht bestimmt werden, es lässt sich jedoch gut sehen, dass Titan gleichmäßig über die Oberfläche verteilt ist. Da die Beladung, mit Ausnahme der Probe 2.5TiS0, unterhalb der Monolagengrenze liegt [93], ist also zu erwarten, dass sich kein kristallines TiO₂ in den Proben befindet. Tatsächlich wird diese Vermutung durch XRD-Messungen bestätigt (Abb. 4.5). Einzig die höchst beladene Probe zeigt schwache Signaturen von kristallinem TiO₂.

Um die lokale Struktur zu bestimmen, sind weitere Untersuchungsmethoden notwendig. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) gibt Aufschluss über die nähere Umgebung und die Koordination der Titanatome. Die Interpretation der Spektren kann sehr gut anhand einer Studie von Farges und Brown aus dem Jahre 1997 durchgeführt werden [94]. Das Maximum des Pre-Edge-Signals liegt zwischen 4969 eV und 4970.5 eV und lässt somit auf vierfach bis maximal fünffach koordinierte Titandioxidspezies und damit auf einen geringen Oligomerisierungsgrad schließen (Abb. 4.6 (links)). In kristalliner Form würde man eine sechsfache Koordination beob-

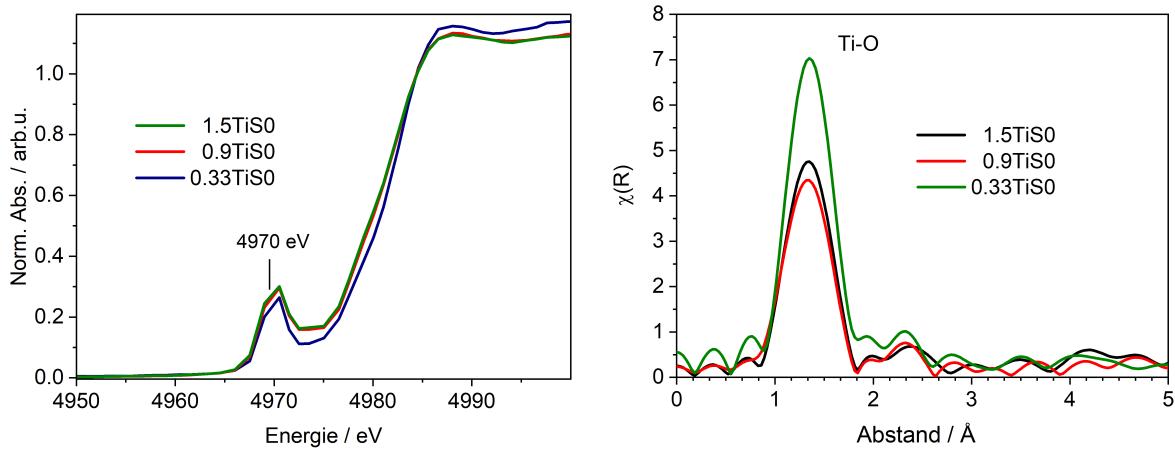


Abbildung 4.6: Links: XANES-Spektren einiger ausgewählter Proben im getrockneten Zustand. Rechts: EXAFS-Spektren einiger ausgewählter Proben im getrockneten Zustand.

achten. Das EXAFS Spektrum lässt ebenso auf einen geringen Oligomerisierungsgrad schließen (Abb. 4.6 (rechts)). Es ist nur ein starkes Signal bei etwa 1.35 Å zu sehen, welches auf das benachbarte Sauerstoffatom zurückzuführen sein sollte. Es ist also hauptsächlich von vierfach koordiniertem Titandioxid in geringem Oligomerisierungsgrad auszugehen. Die elektronischen Eigenschaften sollten somit eher molekularen Spezies als Halbleitern ähneln.

Die eingesetzten Materialien, insbesondere SBA-15, sind sehr gute Adsorber. Vor einer Messung ist es unter Umständen jedoch wichtig, eine möglichst reine Oberfläche

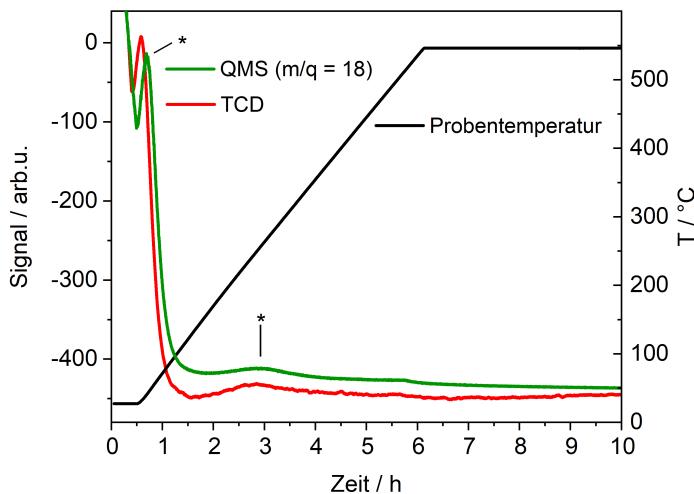


Abbildung 4.7: TPD-QMS-Messungen an der Probe 0.33TiS0. Es sind zwei Desorptionsmaxima zu sehen (*): bei ca. 33 °C und bei etwa 240 °C. Beide Maxima finden sich im Verlauf des Massenstroms der Masse 18 wieder.

vorliegen zu haben. In TPD-QMS-Messungen kann untersucht werden, bei welchen Temperaturen bestimmte Adsorbate desorbieren. Die Massenströme einiger charakteristischer Massen für Kohlenwasserstoffe (14, 15, 16, 28) sowie für Wasser (18) wurden beobachtet. Exemplarisch wurde diese Messung bei Temperaturen bis 500 °C an der Probe 0.9TiS0 durchgeführt (Abb. 4.7). Das TCD-Signal zeigte zwei Maxima bei ca. 33 °C und bei ca. 240 °C. Die für Kohlenwasserstoffe typischen Massenfragmente zeigen keine nennenswerte Änderungen während des Erhitzens. Der Verlauf des Massenstroms der Masse 18 passt sehr gut zu dem Verlauf des TCD-Signals. Es ist also davon auszugehen, dass der Großteil des adsorbierten Wassers bereits bei geringen Temperaturen desorbiert und sich stärker gebundenes Wasser bei ca 240 °C von der Oberfläche löst.

4.2 UV-VIS-Spektroskopie

Aus UV-VIS-Spektren kann man Erkenntnisse über die elektronischen Eigenschaften der Materialien erlangen. Licht kann in Halbleitern und molekülartigen Systemen erst ab einer Photonenergie oberhalb der Absorptionskante absorbiert werden. Abb. 4.8 zeigt die Absorptionsspektren aller im Folgenden verwendeten Proben unter Umgebungsbedingungen in Kubelka-Munk-Darstellung.

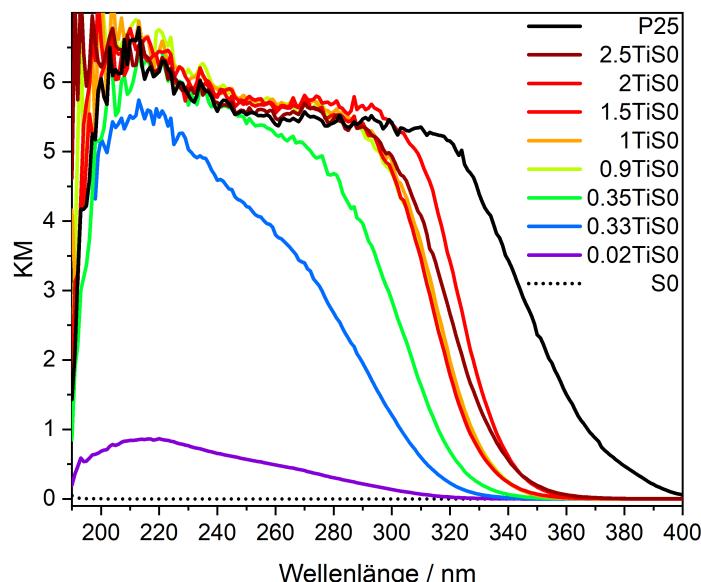


Abbildung 4.8: UV-VIS-Absorptionsspektren verschiedener Ti/SBA-15 Proben in Kubelka-Munk-Darstellung (KM). Die Absorption des Trägers SO ist als gepunktete Linie dargestellt.

Obwohl die Proben aus den gleichen Materialien bestehen und sich nur in dem Titangehalt unterscheiden, variieren die Absorptionsspektren stark. Das aus der Literatur wohl bekannte Absorptionsspektrum von P25 konnte reproduziert werden [95]. Es ist klar zu sehen, dass sich die Absorptionskante für geringere Beladungen zu niedrigeren Wellenlängen verschiebt. Die Spektren der höher beladenen Proben zeigen alle eine ähnliche Form. Der Anstieg der Absorbanz ($KM \propto \text{Absorbanz}$) ist steil und erreicht schnell Werte von über 5. Bei solchen Werten kommt nur noch sehr wenig Licht auf den Detektor, sodass dessen Empfindlichkeit nicht mehr ausreicht, um feine Unterschiede weiter aufzulösen. Im Spektrum der Proben 0.02TiS0 und 0.33TiS0 lässt sich jedoch der gesamte Verlauf verfolgen und verschiedene Absorptionsbanden sind zu erkennen. Dem Spektrum scheinen mindestens zwei verschiedene Banden zugrunde zu liegen. Eine liegt bei etwa 220 nm und die andere bei ca. 280 nm. Gao et al. ordnete die Absorptionsbande bei 220 nm einem LMCT-Übergang zwischen Ti^{4+} und einem Sauerstoffliganden in isolierten, vierfach koordinierten Titandioxidspezies zu [10].

Bei den oben beschriebenen Messungen befinden sich die Proben in Umgebungsatmosphäre. Mesoporöse Siliziumdioxidmaterialien adsorbieren eine große Menge an Wasser, weshalb sie auch gerne als Molsiebe eingesetzt werden [96]. Das adsorbierte Wasser koordiniert an tetraedrische Titandioxidspezies an der Oberfläche und ändert somit deren lokale Struktur zu einer oktaedrischen. Dies hat wiederum einen Einfluss auf die Orbitalenergien und somit auch die Absorptionseigenschaften. Um die Auswirkung zu untersuchen, wurden ausgewählte Proben im getrockneten Zustand gemessen. Die Proben wurden unter Inertatmosphäre auf ca. 300 °C erhitzt und anschließend wieder abgekühlt.

Mit Hilfe der Absorptionskante und der Theorie nach Tauc lässt sich bei Halbleitern die Energie der Bandlücke berechnen [97, 98]. Da es sich hier genau genommen aber nicht um kristalline Halbleiter, sondern um molekülähnliche Strukturen handelt, lässt sich diese Theorie nicht ohne weiteres anwenden. Um einen Vergleich mit bekannten Ergebnissen aus der Literatur ziehen zu können, wurde die Theorie für einige beispielhafte Proben dennoch angewandt. In Abb. 4.9 (links) sieht man die nach der Tauc-Methode berechneten Absorptionskanten. Es ist gut zu erkennen, dass die Energie der Absorptionskante bis etwa 200 °C ansteigt. Diese Beobachtung stimmt

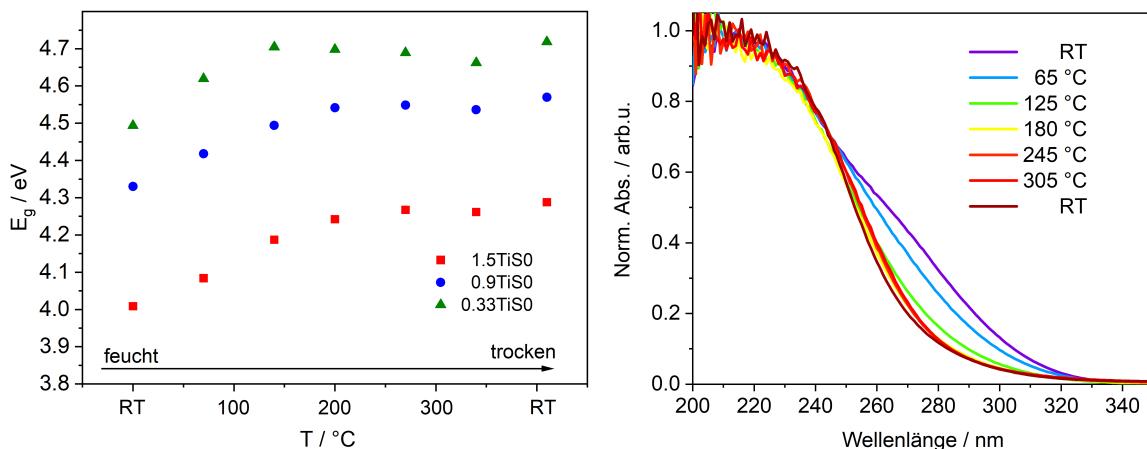


Abbildung 4.9: Änderung der nach der Tauc-Methode bestimmten Absorptionskantenenergie ausgewählter Proben (links) und Absorptionsänderungen der Probe 0.33TiS0 (rechts) während der Trocknung.

gut mit der in TPD-QMS-Messungen beobachteten Wasserdesorption überein (Abb. 4.7). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur sinkt die Absorptionskante nicht wieder ab. Die Temperatur kann als Ursache für diesen Effekt also ausgeschlossen werden. Tabelle 4.2 fasst die Ergebnisse zusammen. Man kann ablesen, dass der Unterschied in der Absorptionskante etwa 0.2 eV ausmacht. Ross-Medgaarden et al. stellten 2008 einen Zusammenhang zwischen Struktur und Absorptionskante her [79]. Kristalline Strukturen sollten dabei eine Absorptionskante unterhalb 3.4 eV besitzen, bei kleineren polymerartigen Strukturen erhöht sich die Absorptionskante auf Werte bis 3.8 eV, und Werte über 4 eV lassen auf isolierte Spezies schließen. Der Vergleich mit der Literatur legt also nahe, dass die Titandioxidspezies bei den Beladungen bis 1.55 Ti/nm² hauptsächlich in isolierter Form vorliegen und der Anteil an isolierten Spezies mit geringerer Beladung zunimmt. Abb. 4.9 (rechts) zeigt die Änderungen des Absorptionspektrums am Beispiel der Probe 0.33TiS0. Wie oben erwähnt sind bei dieser Pro-

Tabelle 4.2: Absorptionskanten einiger ausgewählter Proben in feuchtem und trockenem Zustand.

Beladung/(Ti/nm ²)	ΔE /eV (ambient)	ΔE /eV (trocken)
1.55	4.0	4.3
0.92	4.3	4.6
0.33	4.5	4.7

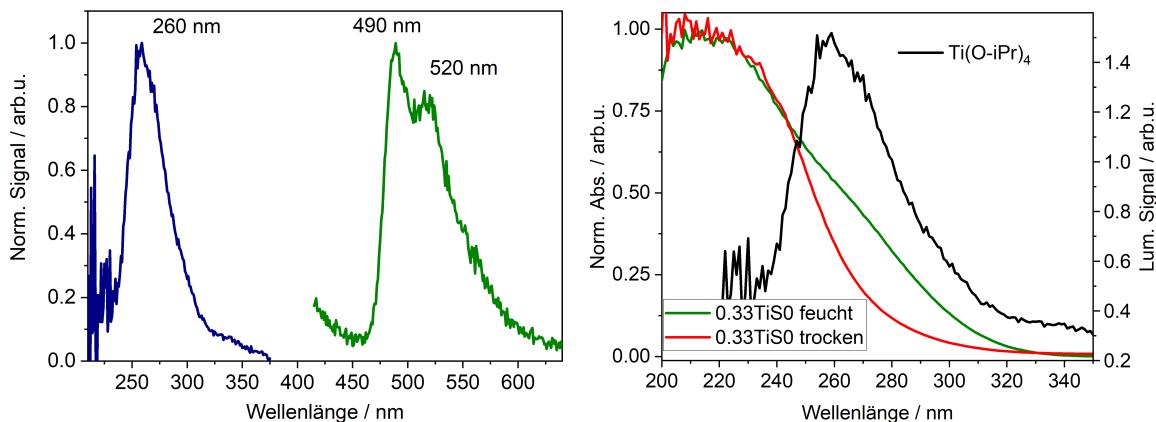


Abbildung 4.10: Anregungs- und Lumineszenzspektrum (links), sowie die Absorptionsspektren im nassen und trockenen Zustand der Probe 0.33TiS0 im Vergleich mit dem Anregungsspektrum des Präkursors (rechts).

be einzelne Absorptionsbanden bei ca. 220 nm und 280 nm zu erahnen. Es ist deutlich zu sehen, dass die Absorption bei 280 nm beim Erhitzen verschwindet und auch nach dem Abkühlen unter Inertatmosphäre nicht erneut wieder auftaucht. Zum Vergleich wurde der in der Synthese verwendete Präkursor (Ti(O-iPr)_4) ebenfalls auf seine optischen Eigenschaften hin untersucht. Da der Präkursor eine sehr hohe optische Dichte in dem zu messenden Bereich hat, muss in stark verdünnter Form gemessen werden. Als Lösungsmittel wurde, aufgrund seiner Ähnlichkeit zum Liganden, Isopropanol gewählt. Auch in verdünnter Form konnte die Form des Absorptionsspektrums nicht aufgelöst werden.

Unter Schutzgas konnte eine Lumineszenz mit Maximum bei etwa 490 nm und einem Nebenmaximum bei etwa 520 nm detektiert werden (Abb. 4.10 (links)). Das zugehörige Anregungsspektrum, detektiert bei 490 nm, zeigt ein Maximum bei 260 nm. Da die Lumineszenz proportional zur Absorbanz ist, sollte die Form des Anregungsspektrums der des Absorptionsspektrums entsprechen. Die Lebensdauer dieses angeregten Zustandes ließ sich aufgrund ihrer Länge mit dem Lumineszenzspektrometer Fluoromax der Firma Horiba bestimmen und beträgt in etwa 30 μs . Da der Präkursor sich in Lösung befindet, ist zu erwarten, dass er sich zum Zeitpunkt der Messung in sechsfacher Koordination und damit oktaedrischer Struktur befindet. Abb. 4.10 (rechts) zeigt die Absorptionsspektren der Probe 0.33TiS0 unter Umgebungsbedingungen und im getrockneten Zustand neben dem Anregungsspektrum des Präkursors.

Das Anregungsspektrum stimmt in seiner Position etwa mit der bei der Trocknung verschwindenden Bande überein. Es liegt also nahe, dass an dieser Stelle die Absorptionsbande von isoliertem Titandioxid in oktaedrischer Koordination beobachtet wird. Nach Trocknung befinden sich die Oberflächenspezies fast ausschließlich in vierfacher Koordinierung, wodurch das Verschwinden der Bande erklärt werden kann. Die Vermutung, dass die Bande bei 220 nm tetraedrisch koordiniertem Titandioxid zuzuordnen ist, wird also untermauert.

Berücksichtigt man all die Eigenschaften der synthetisierten Proben, lässt sich schließen, dass Titandioxid homogen über die Oberfläche verteilt ist und in Form von Monomeren bzw. kleinen Oligomeren, vorliegt. Nur bei einer sehr hohen Beladung, die in drei aufeinanderfolgenden Graftingschritten hergestellt wurde, sind kristalline Strukturen zu finden. Abb. 4.11 zeigt schematisch, welche Spezies auf der Oberfläche des Photokatalysators vorliegen können: Monomere bis hin zu größeren Oligomeren und kristalline Strukturen bei sehr hohen Beladungen.

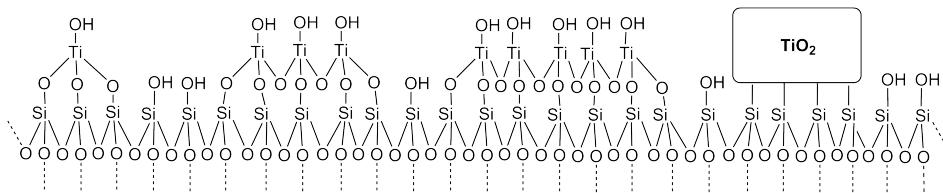


Abbildung 4.11: Mögliche Struktur der Oberfläche der $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ -Systeme mit Monomeren bzw. kleinen Oligomeren bis hin zu kleinen kristallinen Strukturen.

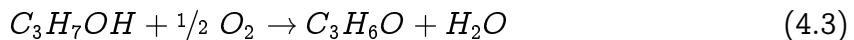
4.3 Photokatalytische Aktivität in der Isopropanoloxidation

Titandioxid ist, neben einer Vielzahl an weiteren Reaktionen, in der Isopropanoloxidation ein aktiver Photokatalysator [56, 57]. Prinzipiell sind für diese Reaktion zwei verschiedene Reaktionen denkbar. Bei der oxidativen Dehydrogenierung



wird ein Wasserstoffmolekül abgespalten und es entsteht Aceton und Wasserstoff. Findet dieser Reaktionsmechanismus statt, müssten also Konzentrationsänderungen der

Aceton- und Wasserstoffkonzentration beobachtet werden, während die Isopropanolkonzentration um den gleichen Betrag sinken sollte. Bei der Oxidation mit Sauerstoff



wird Sauerstoff zu Wasser reduziert. In diesem Falle müsste die Isopropanol- und Wasserstoffkonzentration sinken, während die Aceton- und Wasserkonzentration steigt. Die Sauerstoffkonzentration dürfte sich nur etwa halb so stark ändern wie die Konzentration der anderen Komponenten.

Die in der Reaktion mit dem QMS gemessenen relevanten Größen sind über einen weiten Messbereich verteilt. Besonders wurde auf die Konzentrationen von Isopropanol, Sauerstoff, Aceton und Wasser geachtet. Die feine Auflösung von kleinen Änderungen über einen so weiten Bereich ist eine Besonderheit des verwendeten QMS.

4.3.1 Grundlegende Beobachtungen

Insbesondere bei sehr kleinen Konzentrationen kann es zu falschen Zuweisungen bestimmter Massenströme kommen. Auch berechnet das Gerät nur die Konzentrationen für Komponenten, die in die Messmatrix eingetragen sind. Tritt ein Stoff auf, der nicht erwartet wurde und dessen Massenfragmente in der Messmatrix vorhanden sind, könn-

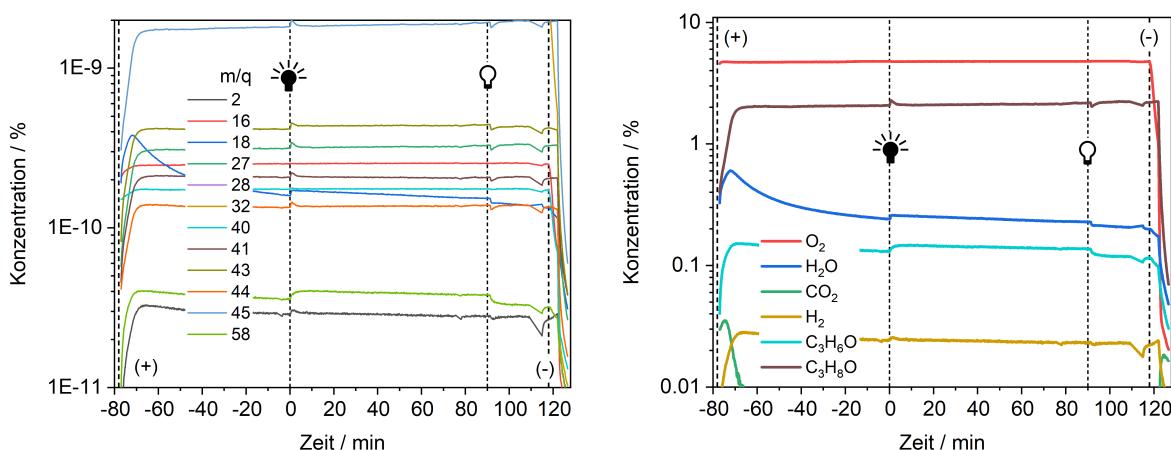


Abbildung 4.12: Messergebnisse der QMS-Messungen bei der photokatalytischen Isopropanoloxidation am Beispiel der Probe 2.5TiS0. (+): Isopropanol an; (-) Isopropanol aus. Links: die gemessenen Massenströme; rechts: die berechneten Konzentrationen.

te das auftretende Fragment fälschlicherweise einem anderen Stoff zugeordnet werden. Auch kann ein Stoff komplett unbemerkt bleiben, wenn seine Fragmente nicht gemessen werden. Die Ergebnisse müssen also immer auf ihre Sinnhaftigkeit überprüft und gegebenenfalls mit den Rohdaten der Massenströme abgeglichen werden.

In Abb. 4.12 (links) sind die Verläufe der gemessenen Massenströme während der Isopropanoloxidation an der Probe 2.5TiS0 zu sehen. Rechts sind die mit der in Kapitel 3.3 beschriebenen Messmatrix berechneten Konzentrationen der einzelnen Komponenten zu sehen. In den Übersichtsbildern wird deutlich, dass die Konzentrationen einiger Komponenten auch nach langem Spülen nicht konstant sind. Um die Ergebnisse besser darstellen zu können, wurde versucht, diesen messbedingten Einfluss auf die Konzentration zu korrigieren. Als Anpassungsfunktion wurde eine exponentiell asymptotische Funktion der Form

$$f(t) = G - A \cdot \exp(-k_s \cdot t) \quad (4.4)$$

verwendet.

Sobald der Sättiger dazugeschaltet wird, steigt die Isopropanolkonzentration schnell auf den Endwert an. Gleichzeitig steigt auch die Wasserkonzentration im Gasstrom (Abb. 4.13 (links)). Obwohl auf die Trockenheit des verwendeten Isopropanols geachtet wurde, scheint also dennoch Restwasser in den Sättigern zu sein. In dem Anstieg

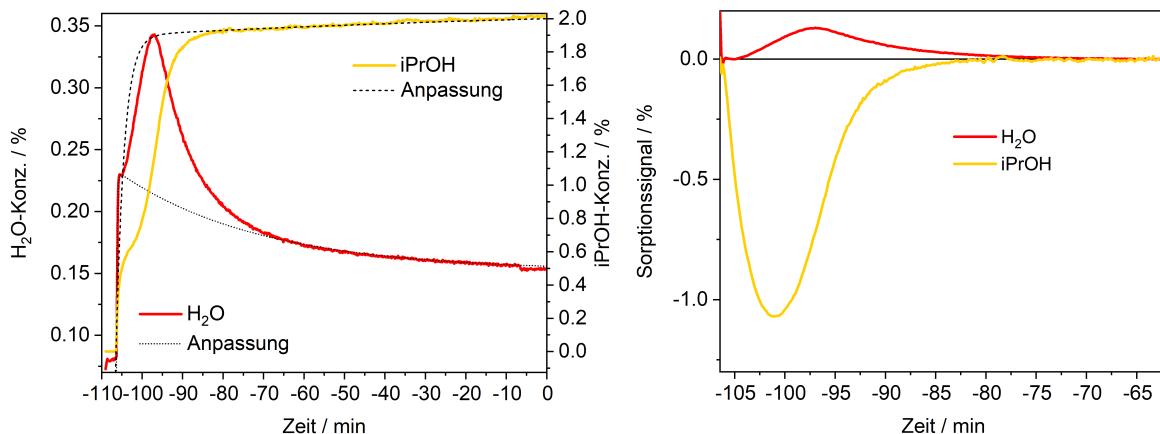


Abbildung 4.13: Isopropanolsättigung der Atmosphäre. Signaturen sind erkennbar, die auf eine Adsorption von Isopropanol bei gleichzeitiger Abspaltung von Wasser hindeuten.

der Isopropanolkonzentration ist zu Anfang ein leichter Einbruch zu entdecken (ca. -100 min). Die Ursache hierfür könnte die Adsorption auf der Katalysatoroberfläche sein. Eine ähnliche Signatur, jedoch entgegengesetzt, ist in der Wasserkonzentration zu beobachten. Zur Verdeutlichung wurde versucht mit der Gleichung 4.4 diese Signaturen zu isolieren. In Abb. 4.13 (rechts) sieht man die Konzentrationsänderung nach Subtraktion der angepassten Funktionen (links als gestrichelte und gepunktete Linie zu sehen). Es könnte sich hierbei also um ein Adsorptionssignal von Isopropanol bzw. Desorptionssignal von Wasser handeln. Hier wird also möglicherweise die Adsorption bei gleichzeitiger Verdrängung von Wassermolekülen beobachtet. Dieser Effekt wird bei allen Proben beobachtet.

Die im QMS gemessenen Konzentrationen beziehen sich auf den Abgasstrom aus dem Reaktor. Wird hier ein Produkt gebildet, erhöht sich die Konzentration desselben im Gasstrom und wird als positive Änderung der Konzentration im QMS angezeigt. Wird eine Komponente bei einer Reaktion verbraucht, bzw. umgewandelt, macht sich dies durch eine negative Änderung in der Konzentration bemerkbar. Um die Ergebnisse anschaulicher darzustellen, werden im Folgenden die relativen Konzentrationsänderungen im Vergleich zu den jeweiligen Konzentrationen kurz vor Einschalten des Lichtes betrachtet. Messaufbaubedingte Änderungen der Konzentrationen werden nach Gleichung 4.4 korrigiert.

Obwohl auf eine reine Atmosphäre geachtet wurde, ließ sich die Anwesenheit von kleinen Wasserresten nicht vermeiden. Die Ursache hierfür kann in der Gasversorgung oder kleinen Undichtigkeiten im Gasversorgungssystem liegen. Auch Aceton wurde immer in kleinen Mengen von ca. 0.1 - 0.2 % gemessen. Bei einer Isopropanolkonzentration von etwa 2 % macht dies einen Anteil von ca. 10 % aus. Laut Herstellerangabe hat das verwendete Isopropanol allerdings eine Reinheit von etwa 99.5 %. Ob es sich hierbei um eine Messungenauigkeit oder tatsächliche Verunreinigung handelt, ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen. Da die Bedingungen für alle Proben gleich waren, lassen sich Unterschiede zwischen den Proben dennoch zuverlässig quantifizieren.

4.3.2 Photokatalytische Aktivität der Proben

Die Auswirkungen der photokatalytischen Reaktion auf die Konzentrationen der beteiligten Stoffe an verschiedenen Proben sind in Abb. 4.14 dargestellt. Zu sehen ist die kristalline Probe (oben links), eine hoch beladene Probe (oben rechts), eine niedrig beladene Probe (unten links) und der reine Träger (unten rechts). Im Allgemeinen unterliegt die Isopropanolkonzentration vielen Schwankungen. Trends und Änderungen sind somit schwer zu quantifizieren.

Zwischen den verschiedenen Probentypen sind deutliche Unterschiede zu sehen. Bei allen titanhaltigen Proben steigt die Aceton- und Wasserkonzentration, wie bei der Isopropanoloxidation mit Sauerstoff zu erwarten ist. Eine Änderung in der Wasserstoffkonzentration wird bei keiner der Proben festgestellt (exemplarisch bei P25

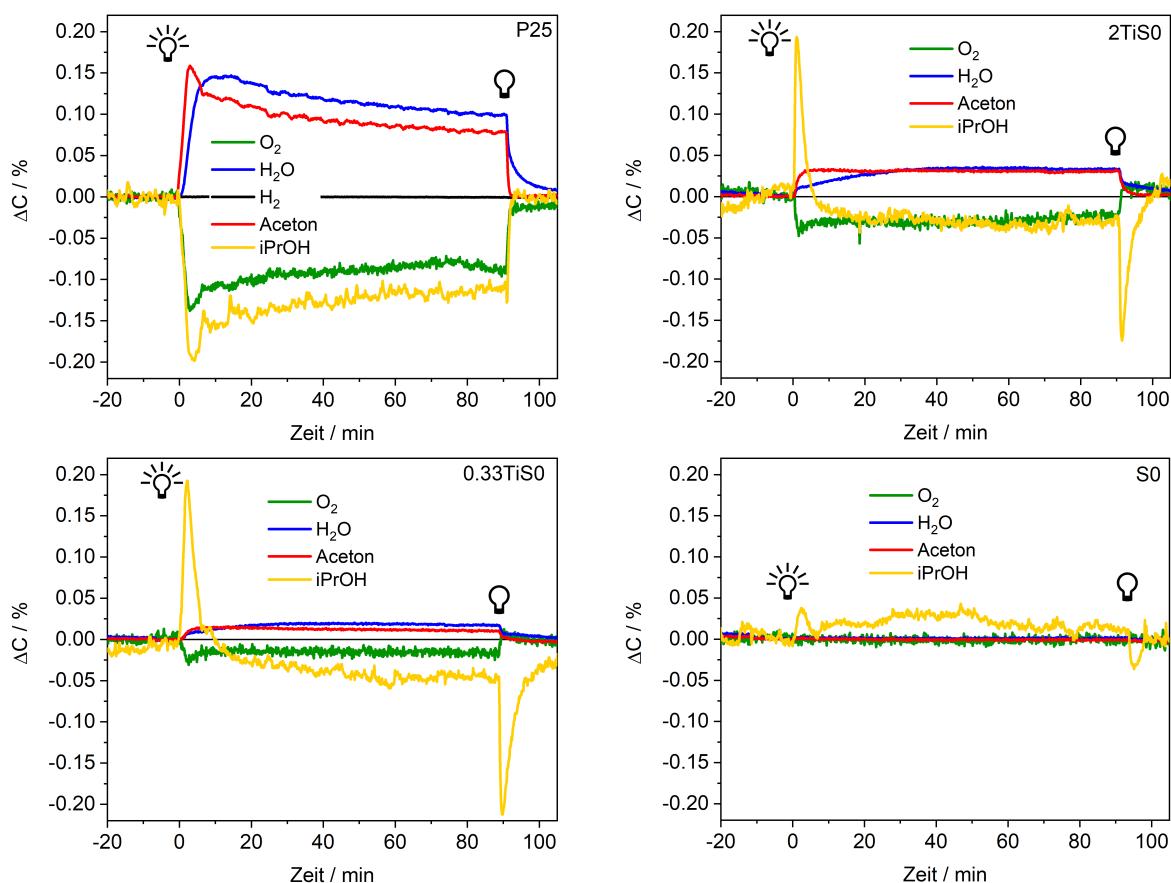


Abbildung 4.14: Konzentrationsverläufe während der photokatalytischen Isopropanoloxidation auf verschiedenen Materialien. Bei 0 min bzw. 90 min wird das Licht eingeschaltet bzw. ausgeschaltet.

gezeigt). Passend zum Reaktionsmechanismus sinkt unter Bestrahlung die Konzentration von Sauerstoff. Bei der kristallinen Probe ist außerdem deutlich eine Abnahme der Isopropanolkonzentration zu erkennen. Diese Erscheinung ist bei den geträgerten Proben nicht zweifelsfrei beobachtbar. Die unmittelbaren Änderungen bei Ein- und Ausschalten des Lichts werden von großen Sorptionssignalen überschattet. Nach Einschalten des Lichts wird Isopropanol desorbiert, wie deutlich durch einen positiven Ausschlag in der Konzentration zu erkennen ist. Bei Ausschalten des Lichtes taucht das umgekehrte Signal, zugehörig zu einer Adsorption, auf. Die während der UV-Bestrahlung frei gewordenen Adsorptionszentren werden wieder aufgefüllt. Der reine Träger zeigt ebenfalls Signaturen für Ad- und Desorption, wenn auch deutlich schwächer. Ansonsten wird bei dieser Probe keine Auswirkung der Bestrahlung beobachtet. Stöchiometrisch betrachtet müssten für die Verhältnisse der betragsmäßigen Konzentrationsänderungen

$$\Delta C_{O_2} : \Delta C_{H_2O} : \Delta C_{Aceton} : \Delta C_{iProOH} = 1 : 2 : 2 : 2 \quad (4.5)$$

gelten. Tatsächlich ist die Änderung für alle Komponenten aber in etwa gleich. Es wird also mehr Sauerstoff verbraucht, als theoretisch benötigt. Möglicherweise finden weitere Oxidationsreaktionen statt, die nicht beobachtet werden. Ein weiterer augenscheinlicher Unterschied zwischen kristalliner und geträgerter Probe ist die Zeitentwicklung der Acetonkonzentration. Während diese bei geträgerten Proben weitgehend konstant zu sein scheint, nimmt sie bei der kristallinen Probe mit der Zeit ab. Dieser Effekt wurde bereits 1981 von Cunningham et al. beschrieben [99]. In dieser Studie konnte ausgeschlossen werden, dass die Ursache dafür eine Diskrepanz zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Readsorption neuen Isopropanols ist. Die Vermutung wurde aufgestellt, dass in weiteren Oxidationsschritten entstandenes CO₂ die Katalysatoroberfläche vergiftet und so die Aktivität einschränkt.

Die Acetonproduktion aller gemessenen Proben wird genauer in Abb. 4.15 gezeigt. Es wird noch einmal deutlich, dass die Produktivität der kristallinen Probe mit der Zeit abnimmt, während die der geträgerten Proben konstant sind (links). Zwischen Titangehalt und Produktivität besteht ein monotoner Zusammenhang. Je mehr Titan

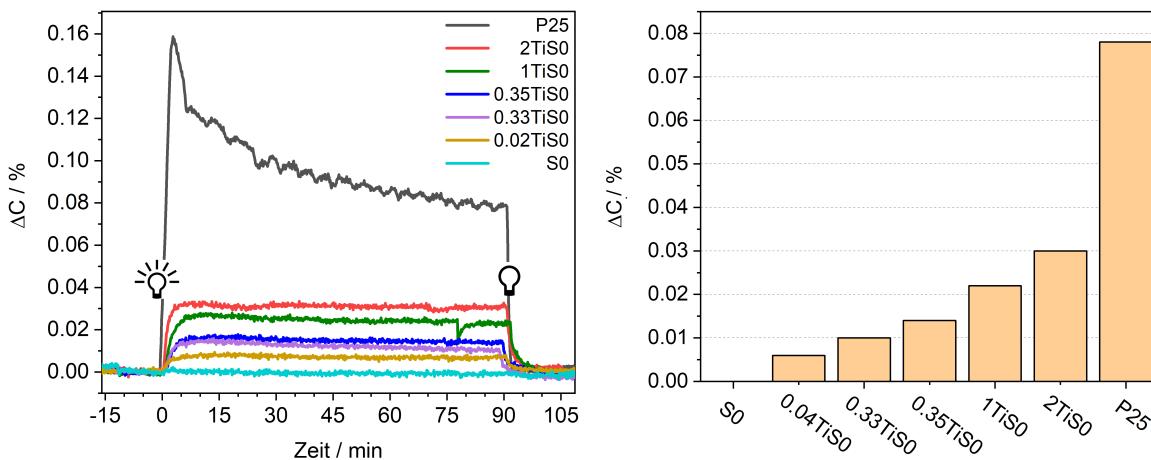


Abbildung 4.15: Links: Vergleich der Acetonproduktion verschiedener Proben. Rechts ist die Produktivität nach 90 min gezeigt.

die Probe hat, desto höher ist die Acetonproduktivität. Deutlich wird dies anhand der Produktivität nach 90 min (rechts).

4.3.3 Parametervariation

Die Reaktion benötigt Isopropanol, Licht und Sauerstoff. Die Auswirkungen der einzelnen Faktoren sind in Abb. 4.16 anhand einer Messung an 2TiS0 veranschaulicht. Zusätzlich ist der Vergleich der Langzeitaktivität zwischen 2TiS0 und P25 dargestellt (unten rechts).

Die Acetonproduktion folgt der sukzessiven Verringerung der anfänglichen Sauerstoffkonzentration von 5 % nahezu im gleichen Verhältnis. Wenn kein Sauerstoff vorhanden ist, wird auch keine Acetonproduktion beobachtet. Wird die Sauerstoffkonzentration bis hin zu 20 % erhöht, erhöht sich auch die Acetonproduktivität, jedoch nicht im selben Maßstab. Die Sauerstoffkonzentration scheint also gut gewählt worden zu sein. Zur Verringerung der Strahlungsleistung wurde eine Irisblende in den Strahlengang eingefügt. Durch sukzessives Verschließen der Öffnung wurde die Leistung der einfallenden Strahlung reduziert. Erwartungsgemäß folgt der Verlauf der Acetonkonzentration dem der Änderung der Lichteinstrahlung unmittelbar. Wird die Irisblende komplett geschlossen, kommt die Acetonproduktion zum Erliegen. Die Isopropanolkonzentration wurde erhöht, indem die Temperatur des Sättigers erhöht wurde. Gleichzeitig steigt auch hierbei die Acetonkonzentration. Wie oben erwähnt wurde, wird bei Zuschalten von Isopropanol auch immer ein Anstieg in der Acetonproduktion beobachtet.

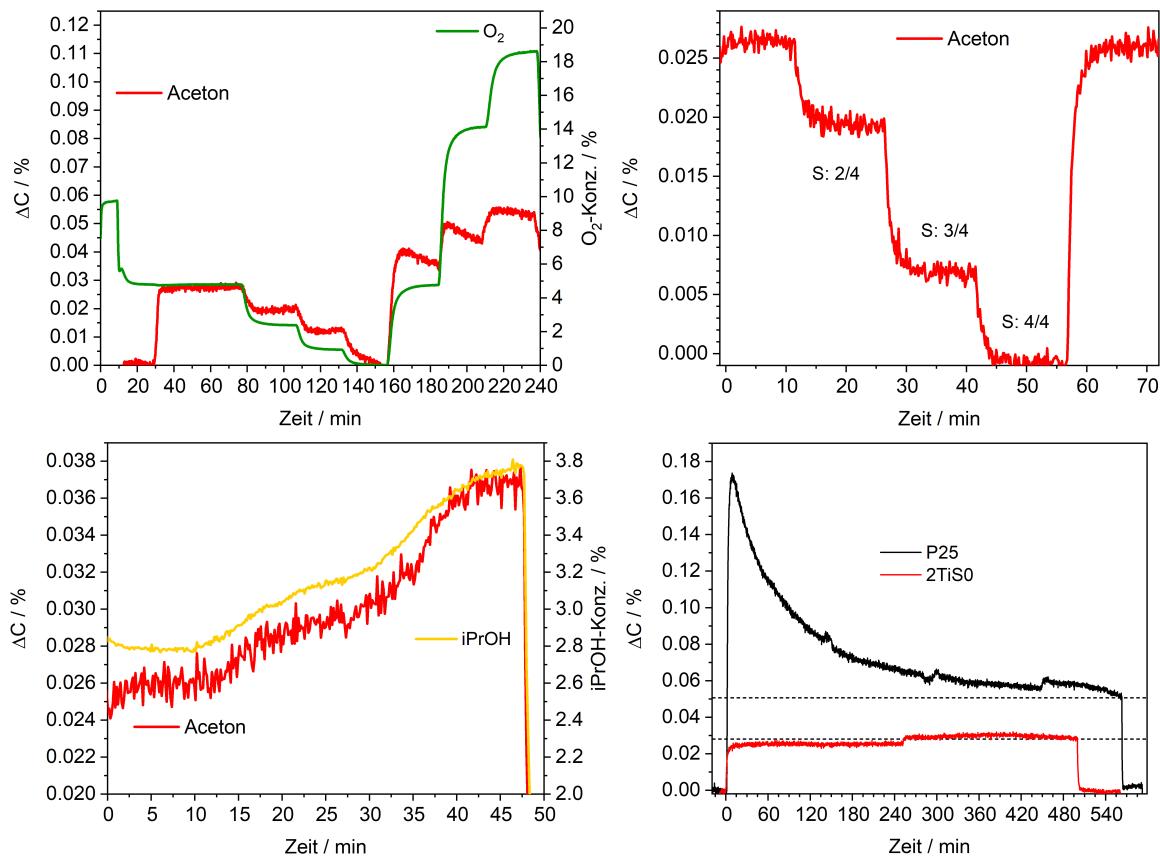


Abbildung 4.16: Oben: Variation der Sauerstoffkonzentration (links) und der Leistung (rechts). „S: 4/4“: Irisblende komplett verschlossen. Unten: Variation der Isopropanolkonzentration (links) und Langzeitmessungen an P25 und 2TiS0.

tion beobachtet, der in etwa 10 % der Isopropanolkonzentration ausmacht. Der hier beobachtete Anstieg der Isopropanolkonzentration beträgt etwa 1 %. Die Änderung der Acetonkonzentration von 0.1 % lässt sich folglich so gut erklären. Es kann also davon ausgegangen werden, dass eine Erhöhung der Isopropanolkonzentration keine positive Auswirkung auf die Acetonproduktivität hat.

Eine Langzeitmessung (Abb. 4.16 (unten rechts)) zeigt, dass die Produktivität der geträgerten Probe 2TiS0 auch nach acht Stunden noch unverändert ist. Die Produktivität der kristallinen Probe scheint sich einem Wert von ca. 0.05 % anzunähern. Es lässt sich aber nicht mit Sicherheit sagen, dass die Produktivität nach ausreichend langer Zeit nicht gegen null geht. In den durchgeführten Messungen konnte also die photokatalytische Aktivität der auf Siliziumdioxid geträgerten Katalysatoren wie auch des kristallinen P25 in der Isopropanoloxidation belegt und Unterschiede zwischen kristalliner und geträgerter Struktur gezeigt werden.

5 Schwingungsuntersuchungen

Chemische Bindungen haben charakteristische Schwingungsmoden, deren Energien im Bereich des Infrarotlichts ($4000 - 200\text{ cm}^{-2}$) liegen [48]. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie lassen sich daher sowohl die Oberflächenbeschaffenheit untersuchen, als auch an der Oberfläche adsorbierte Moleküle identifizieren. Um die Oberflächenprozesse genauer zu untersuchen und mehr über die Reaktion zu erfahren, bietet es sich also an, DRIFTS-Experimente durchzuführen.

Die Durchführung der DRIFTS-Experimente erfolgte in drei Schritten (Abb. 5.1). Zunächst wird die Probe unter 5 % O_2 /Inertgas (IG) für 60 min mit UV-Licht bestrahlt. In diesem Reinigungsschritt soll die Oberfläche von Adsorbaten befreit werden. Anschließend wird die Oberfläche mit Isopropanol gesättigt. Dazu wird das Gas bei 5°C 30 min lang durch den Sättiger geleitet. Vor der Reaktion werden die Sättiger wieder auf Überbrückung geschaltet um einen isopropanolfreien Gasstrom zu erhalten. Unter Isopropanol in der Gasphase wurden keine Produkte in den Schwingungsspektren registriert. Vermutlich findet der Austausch mit überschüssigem Isopropanol so schnell statt, dass kaum oberflächengebundenes Aceton vorhanden ist. Nach Überbrückung des Sättigers wird 10 min gewartet, um Isopropanolreste aus dem Leitungssystem zu spülen. Im dritten Schritt wird die Reaktion durch Einschalten des Lichts gestartet. Nach 90 min wird das Licht wieder ausgeschaltet.

5.1 Grundlegende Beobachtungen

Im Folgenden werden grundlegende Beobachtungen anhand exemplarischer Proben gezeigt. Generell ist bei der IR-Spektroskopie auf die Absorptionsbanden des Wassers zu achten, die sich über einen sehr weiten Bereich erstrecken (ca. $4000 - 2500\text{ cm}^{-1}$). Die Schwingungsbanden des gasförmigen Wassers und anderer im Versuchsaufbau auftretenden Hintergrundsignale werden idealerweise durch die Referenzmessung an einem Weißstandard, in diesem Fall Kaliumbromid, eliminiert. Die Darstellung der Spektren erfolgt als Zehnerlogarithmus der reziproken Reflektanz. Die beobachteten Banden verhielten sich bei allen getragerten Proben ähnlich. Zunächst werden verglei-

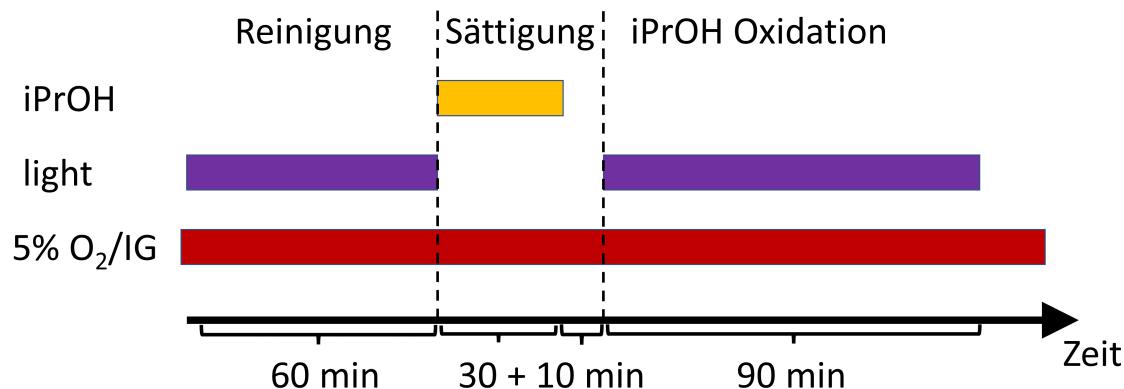


Abbildung 5.1: Der Versuchsablauf der DRIFTS-Experimente gliedert sich in drei Abschnitte: Reinigungsschritt, Isopropanolsättigung und Isopropanoloxidation. IG steht für Inertgas.

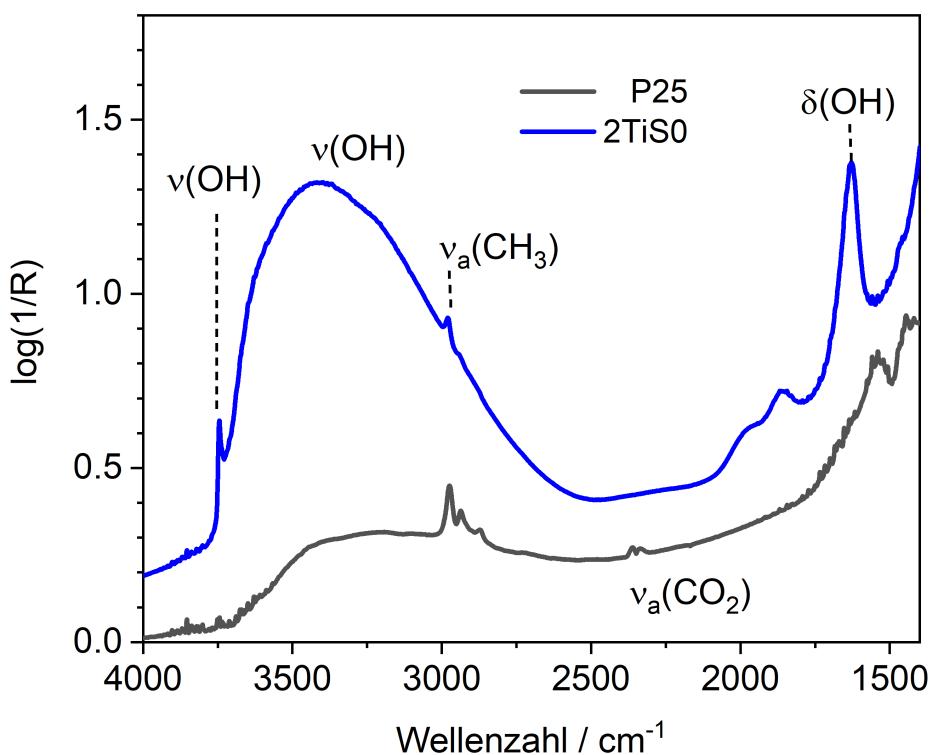


Abbildung 5.2: DRIFTS-Spektren von kristallinem P25 und 2TiS0. Es sind charakteristische Banden für OH-Gruppen, CH₃-Spezies und Wasser zu sehen. Zur besseren Übersicht sind die Spektren vertikal auf der Skala um 0.2 versetzt.

chend kristallines P25 und eine beispielhafte geträgte Probe gezeigt. Im nächsten Unterkapitel werden die Unterschiede zwischen den einzelnen geträgerten Proben diskutiert.

Abb. 5.2 zeigt die gemessenen Spektren von P25 und 2TiS0 in Umgebungsbedin-

gungen direkt nach dem Einbau. Bei beiden Proben wird eine sehr breite Bande mit Maximum bei ca. 3300 cm^{-1} beobachtet, die wechselwirkenden OH-Gruppen zugeschrieben wird. Diese und die im Vergleich dazu sehr schmale Bande bei ca. 1620 cm^{-1} sind charakteristisch für adsorbiertes Wasser [100]. Obwohl die Atmosphäre so weit wie möglich trocken gehalten wird, ist eine vollständige Befreiung der Oberfläche von Wasser ohne starkes Erhitzen nicht möglich. Von etwa 3600 cm^{-1} bis 3740 cm^{-1} ist bei der geträgernten Probe eine Schwingungsbande der isolierten Oberflächen-OH-Gruppen deutlich zu sehen [100]. Diese treten lediglich auf, wenn die OH-Gruppen nicht mit direkten Nachbarn wechselwirken. Bei P25 sind diese nur sehr schwach vertreten. Bei etwa 2980 cm^{-1} sind Banden zu sehen, die typisch für CH_3 -Gruppen sind. Die zu kleineren Wellenzahlen stark ansteigende Absorption wird SiO_2 und TiO_2 zugeordnet [102]. Bei etwa 2350 cm^{-1} ist bei der Messung an P25 die charakteristische Doppelbande von CO_2 in der Gasphase zu erkennen. Kleinere, kurzfristig auftretende Signale können ihre Ursache auch in CO_2 -Konzentrationsschwankungen in der Messapparatur haben. Wasser in der Gasphase macht sich oberhalb von 3500 cm^{-1} und unterhalb von 1800 cm^{-1} bemerkbar. Aufgrund der unzureichenden Auflösung erscheint die Rotationsfeinstruktur als scheinbares Rauschen. Die beobachteten Signale sind sowohl bei der kristallinen als auch der geträgernten Probe sehr ähnlich. Auffällig ist allerdings, dass im Spektrum der geträgernten Probe die Wasser- und Oberflächen-OH-Banden deutlich intensiver sind. Führt man sich die im Vergleich zu P25 deutlich größere Oberfläche und die damit einhergehende größere Anzahl an

Tabelle 5.1: Für die Isopropanoloxidation relevante IR-Banden [100, 101]

Spezies	Art	Position/ cm^{-1}
H_2O	$\nu(\text{OH})$	2500 - 3800
	$\delta(\text{OH})$	1620
surface OH	$\nu(\text{OH})$	3600 - 3750
TiO_2		< 1800
iPrOH	$\nu_a(\text{CH}_3)$	2975
	$\delta_a(\text{CH}_3)$	2935, 2890
	$\delta_a(\text{CH}_3)$	1465
$\text{CO}_2(\text{g})$	$\nu_a(\text{CO}_2)$	2350
Aceton	$\nu(\text{CO})$	1700-1690
Acetat	$\nu_a(\text{COO}^-)$	ca. 1550

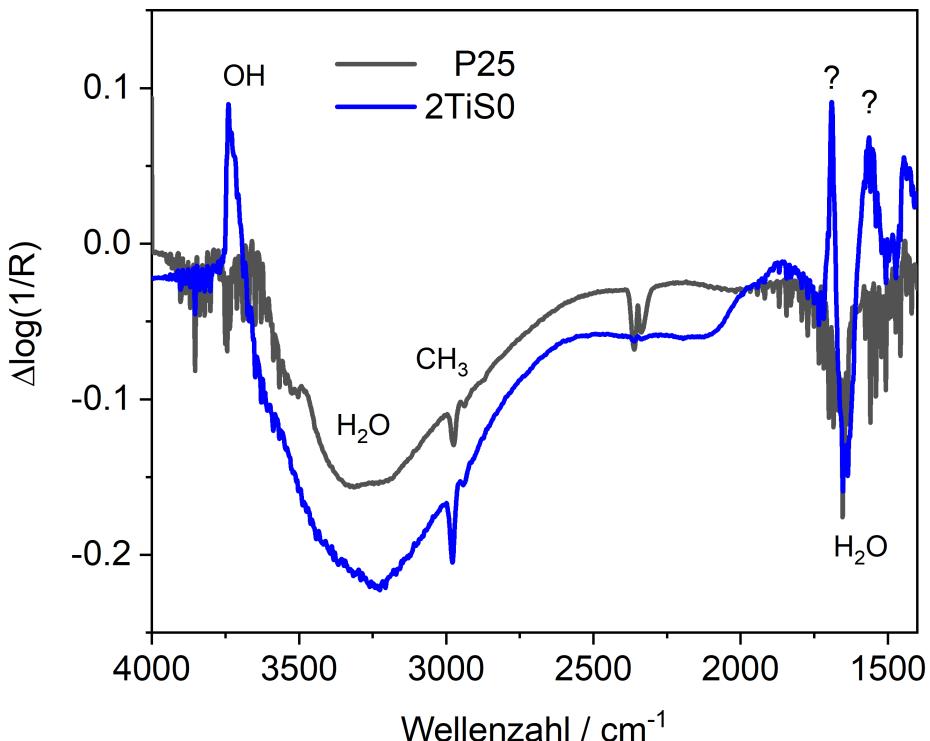


Abbildung 5.3: Differenzspektren exemplarischer Proben nach dem Reinigungsschritt. Negative Wasser- sowie CH_3 -Banden sind zu sehen. Banden isolierter Oberflächen-OH-Gruppen steigen an.

Adsorptionszentren und Oberflächen-OH-Gruppen vor Augen, sind diese Unterschiede leicht nachzuvollziehen. Eine Zusammenfassung der für diese Reaktion relevanten Banden ist in Tabelle 5.1 dargestellt.

Um die bei der Reaktion entstehenden Banden gut erkennen zu können, werden im Folgenden die Differenzspektren betrachtet. Um ein Differenzspektrum zu erstellen, wird ein Startspektrum gewählt, das anschließend von allen folgenden und vorherigen Spektren subtrahiert wird. So lassen sich kleine Änderungen als positives (entstehende Banden) bzw. negatives Signal (verschwindende Banden) aufzeigen. Gleichbleibende Bereiche verschwinden in den Differenzspektren.

Nach Einbau der Probe und Herstellung einer reinen Atmosphäre im gesamten Leitungssystem, wird ein Reinigungsschritt mit Hilfe von Licht gestartet. Als Referenzspektrum wurde eine Messung kurz vor Einschalten des Lichts gewählt. Abb. 5.3 zeigt die Differenzspektren unmittelbar danach. Zu sehen sind einige positive und negative Banden. Auffällig sind die negativen Wasserbanden um 3000 cm^{-1} und bei ca. 1620 cm^{-1} , welche auf eine Desorption von Wasser hindeuten. Außerdem erscheinen

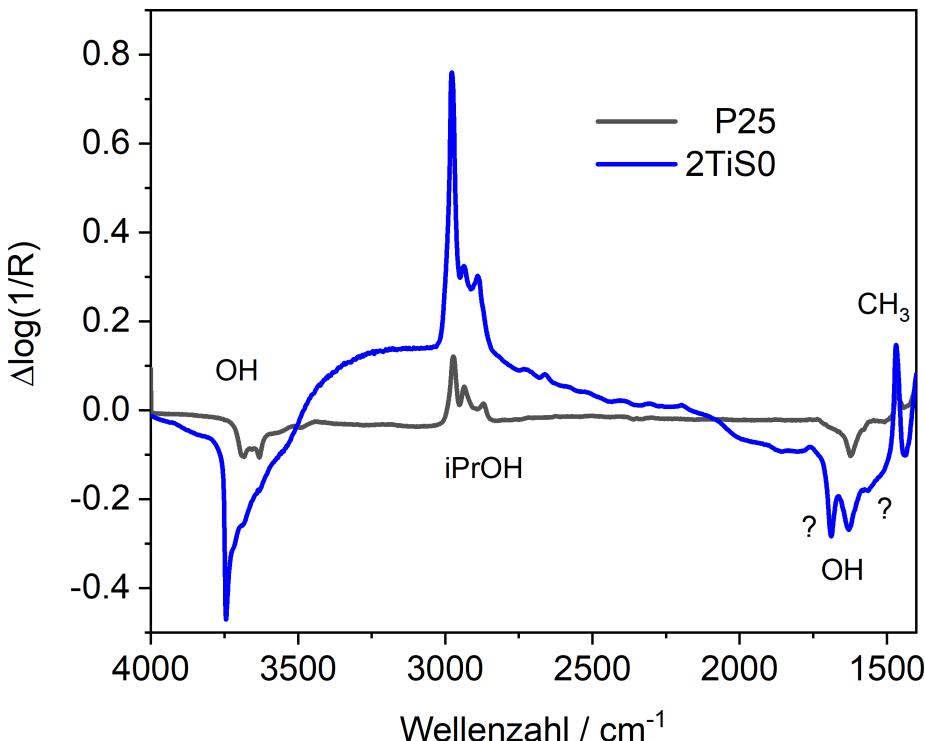


Abbildung 5.4: Differenzspektren nach der Isopropanoladsorption exemplarischer Proben. Negative Banden der Oberflächen-OH-Gruppen und positive Banden, die Isopropanol zugeordnet werden, sind zu sehen.

negative Banden bei 2980 cm^{-1} und 1465 cm^{-1} . Diese sind charakteristisch für Kohlenwasserstoffe und deuten damit auf eine Desorption der möglicherweise aus der Luft adsorbierten Moleküle hin. Gleichzeitig steigt die Bande der isolierten Oberflächen-OH-Gruppen bei 3740 cm^{-1} an. Durch Desorption verschiedener Adsorbate nimmt die Anzahl nicht wechselwirkender OH-Gruppen zu. Weitere positive Banden erscheinen bei der geträgerten Probe bei 1690 cm^{-1} und 1560 cm^{-1} , die von der negativen OH-Schwingung des Wassers überlagert werden. Hierbei handelt es sich unter Umständen um erste Produkte, die aus bereits adsorbierten Kohlenwasserstoffen entstehen. Diese Signale sind bei P25 nicht zu sehen.

Nachdem die Oberfläche gereinigt wurde, wird die Oberfläche mit Isopropanol gesättigt. Als Referenzspektrum wurde in diesem Falle eine Messung nach Ausschalten des Lichts und kurz vor Zugabe von Isopropanol gewählt. Die Differenzspektren nach 30 Minuten unter isopropanolhaltiger Atmosphäre sind in Abb. 5.4 zu sehen.

Während der Sättigung sind positive Änderungen der Banden bei ca. 2980 cm^{-1} und 1470 cm^{-1} zu sehen. Diese können CH₃-Schwingungen des Isopropanols zuge-

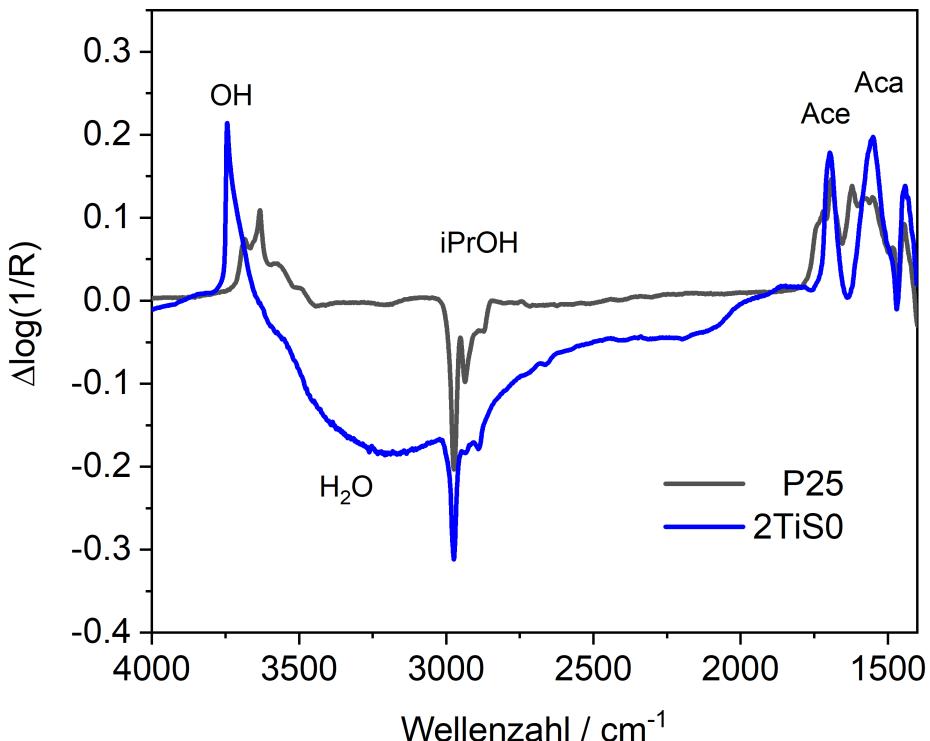


Abbildung 5.5: Differenzspektren exemplarischer Proben nach der Isopropanoloxidation. Aceton- (Ace) und Acetatbanden (Aca) zeigen sich im Bereich von 1500 bis 1700 cm⁻¹.

ordnet werden. Banden bei ca. 3740 cm⁻¹ und 1600 cm⁻¹, die isolierten Oberflächen-OH-Gruppen zugeordnet sind, werden kleiner. Die Oberflächen-OH-Gruppen wechselwirken vermehrt mit adsorbiertem Isopropanol oder werden sogar durch dieses ausgetauscht. Ein breites positives Signal um 3000 cm⁻¹ könnte auf die Adsorption von Restwasser aus dem Sättiger, aber auch auf die vermehrte Wechselwirkung der Oberflächen-OH-Gruppen mit Isopropanol hindeuten. Die im Reinigungsschritt bei der geträgerten Probe beobachteten positiven Banden bei ca. 1690 cm⁻¹ und 1560 cm⁻¹ treten hier als negative Banden auf. Die vermutlich entstandenen Produkte werden also wieder von Isopropanol verdrängt.

Die beobachteten Signale, die während der photokatalytischen Isopropanoloxidation auf P25 und 2TiS0 entstanden sind, werden in Abb. 5.5 gezeigt. Als Referenzspektrum dient eine Messung kurz vor Einschalten des Lichts. Tatsächlich erscheint nach Einschalten des Lichts, wie erwartet, die für Aceton charakteristische $\nu(\text{CO})$ -Bande bei ca. 1700 cm⁻¹. Um sicher zu gehen, dass es sich hier tatsächlich um Aceton handelt, wurde das Signal mit dem der Adsorption reinen Acetons verglichen (Anhang A.3).

Die Bande stimmt mit der hier beobachteten überein. Es kann also davon ausgegangen werden, dass tatsächlich nach Einschalten des Lichts Aceton an der Oberfläche entsteht. Zusätzlich zeigt sich eine breite Bande bei etwa 1550 cm^{-1} . Diese kann laut Literatur dem Acetat zugeordnet werden und bedeutet, dass hier ein zweiter Oxidationsschritt erfolgt ist. Diese Bande der Acetatspezies wurde teilweise auch noch am nächsten Tag beobachtet und scheint somit sehr stabil zu sein. Die geträgerete Probe zeigt hier wieder Signaturen, die auf die Desorption von Wasser hindeuten. Außerdem nimmt bei beiden Proben die Anzahl der auf der Oberfläche adsorbierten Isopropanolmoleküle ab, während die Anzahl isolierter OH-Gruppen steigt.

Das nächste Kapitel geht näher auf die Unterschiede in der Produktbildung zwischen den Proben ein.

5.2 Einfluss der Struktur auf die Produktbildung

Bei allen Proben sind die oben beschriebenen Ereignisse während der photokatalytischen Reaktion beobachtet worden: die Bildung von Produkten, das teilweise Verschwinden der Isopropanolbanden, die Desorption von Wasser und die Bildung der Oberflächen-OH-Gruppen. Insbesondere, was die Produktbildung angeht, wurden zwischen den Proben zum Teil jedoch große Unterschiede beobachtet.

Der größte Unterschied besteht zwischen den geträgereten Proben und der kristallinen Probe. Abb. 5.6 zeigt die zeitliche Entwicklung der Produktbanden im Abstand von 15 min. Die Produktbanden sind bei negativen Zeiten nicht zu sehen, entstehen also erst nach Einschalten des Lichts. Die geträgerete Probe (links) zeigt einen gleichmäßigen Anstieg sowohl der Aceton- (1) als auch der Acetatbande (2). Nach Ausschalten des Lichts fällt die Acetonbande wieder ab (gestrichelte Linie), während die Acetatbande unverändert bleibt. Auf der gleichen Zeitskala sind bei der kristallinen Probe (rechts) kaum Änderungen zu sehen. Nach Einschalten des Lichts treten schlagartig Aceton- (1) und Acetatbanden (2) auf. Ab fünfzehn Minuten Bestrahlungsdauer wächst die Acetonbande langsam weiter, während die Acetatbande langsam zu fallen beginnt (3). Im Gegensatz zu der geträgereten Probe sind hier keine klar definierten, sondern eher breite Banden, die aus vielen Komponenten zusammengesetzt sind, zu sehen. Die Reaktionskinetik der geträgereten Proben verläuft geradlinig. Bei der kris-

5. SCHWINGUNGSUNTERSUCHUNGEN

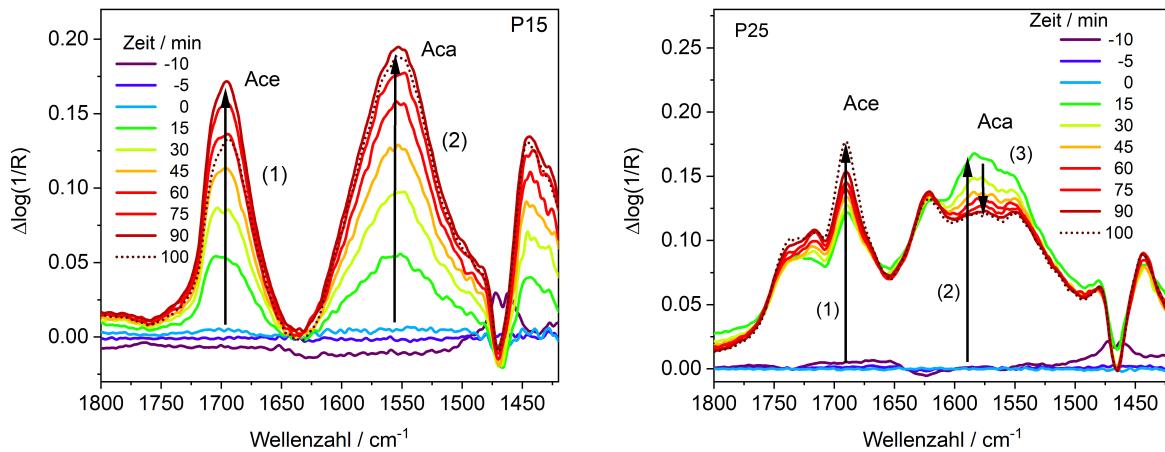


Abbildung 5.6: Zeitliche Entwicklung der Produktbanden. Aceton- (Ace) und Acetatbanden (Aca) werden bei sowohl der geträgerten (links) als auch der kristallinen Probe (rechts) beobachtet.

tallinen Probe hingegen lohnt es sich, die Prozesse direkt nach Einschalten des Lichts genauer zu betrachten (Abb. 5.7). Das linke Bild zeigt die Spektren und das rechte die zeitlichen Verläufe einzelner Banden.

Nach Einschalten des Lichts kommt es schlagartig zu einer Anhebung der Basislinie (0) bei kleineren Wellenzahlen (gepunktete Linie im rechten Bild). Dieser Effekt wurde in der Literatur mit beweglichen Ladungsträgern in Verbindung gebracht und wird mit der Zeit wieder schwächer (1) [103]. Die Acetonbande erscheint bei ca. 1690 cm^{-1}

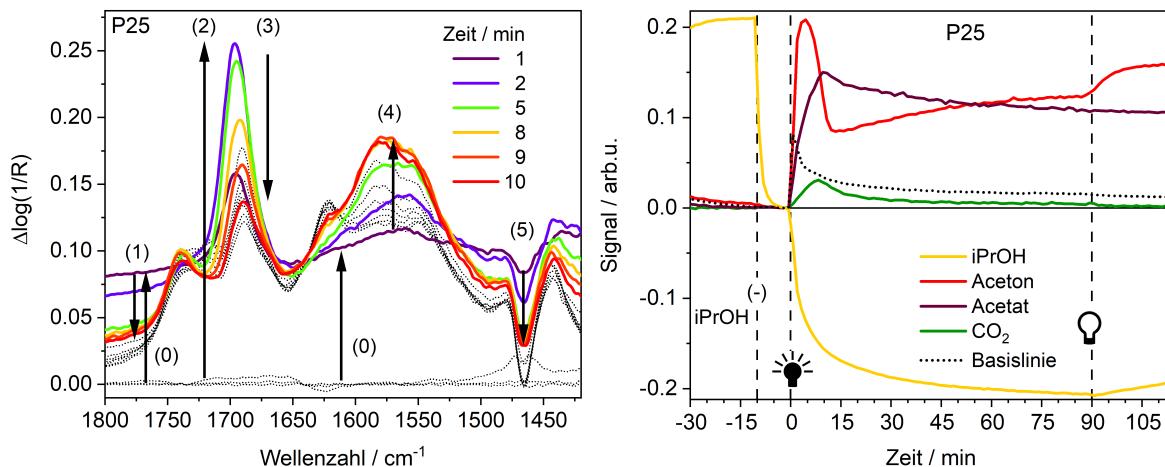


Abbildung 5.7: Kurz nach Einschalten des Lichts finden verschiedene Prozesse statt (links). Der gesamte Reaktionsablauf einzelner Banden ist rechts zu sehen. Beobachtet wird Isopropanol bei 2970 cm^{-1} , Aceton bei 1694 cm^{-1} , Acetat bei 1577 cm^{-1} , CO_2 bei 3260 cm^{-1} und die Basislinie bei 1800 cm^{-1} .

direkt nach Einschalten des Lichts, steigt zunächst für zwei Minuten an (2) und fällt anschließend wieder ab (3). Der zeitliche Verlauf zeigt deutlich, dass zunächst eine sehr schnelle Umwandlung von Isopropanol in Aceton erfolgt. Mit steigender Acetonproduktion steigt auch die Acetatproduktion und es ist sogar ein leichter Anstieg der CO₂-Banden zu verzeichnen. Aceton wird also in weiteren Oxidationsschritten in Acetat und CO₂ umgewandelt. Ist der Großteil des oberflächengebundenen Isopropanols aufgebraucht, kommt auch die Acetonproduktion wieder zum Erliegen und damit auch die Produktion von Acetat und CO₂. Die Größe der Acetonbande steigt anschließend wieder leicht an. In gemeinsamer Betrachtung mit der nun langsam abfallenden Acetatbande kommt es vermutlich zu einer langsamen Desorption von Acetat, die eine erneute Adsorption von Aceton erlaubt. Nach Ausschalten des Lichts steigen sowohl Aceton- als auch Isopropanolbanden leicht an. In der Atmosphäre verbliebene Moleküle werden nun vermutlich wieder adsorbiert.

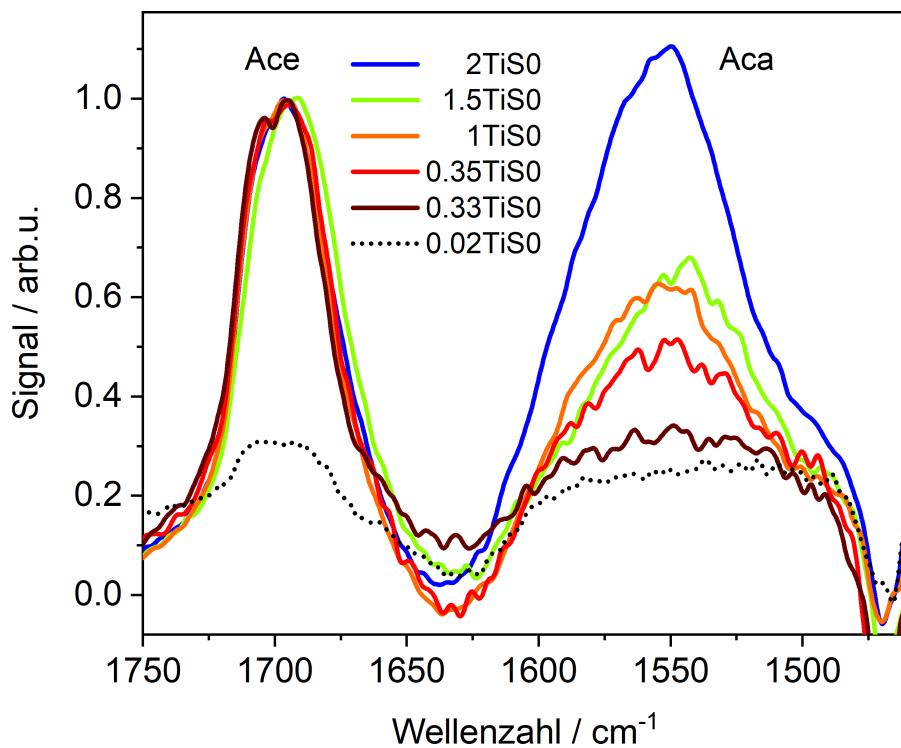


Abbildung 5.8: Differenzspektren in der Isopropanoloxidation ausgewählter Proben. Die am niedrigsten beladene Probe zeigt kaum Produkte und wurde daher nicht normiert.

Die Reaktionsdynamik der geträgerten Proben ist eindeutig: nach Einschalten des Lichts steigt die Acetonsättigung der Oberfläche stetig an, während die Isopropanol-Banden stetig abfallen. Die geträgerten Proben zeigen in der Höhe der beobachteten Acetonbanden keine direkte Verbindung zu den unterschiedlichen Beladungen. Normiert man jedoch auf die Acetonbande, fällt eine Zunahme des Acetatvorkommens mit der Beladung auf (Abb. 5.8). Es kommt also vermehrt zur hier ungewollten Überoxidation.

5.3 Einfluss von Sauerstoff auf die Reaktion

In den IR-Spektren ist ein deutlicher Unterschied zwischen sauerstoffhaltiger und sauerstofffreier Atmosphäre zu erkennen. Abb. 5.9 (links) zeigt die Differenzspektren im Bereich der Aceton- und Acetatbanden verschiedener Proben nach 90 Minuten UV-Bestrahlung. Auch ohne Sauerstoff in der Gasphase entsteht Aceton. Rechts sind die analogen Spektren unter 5 % O₂/IG dargestellt. Im Vergleich zu diesen Spektren wird ersichtlich, dass die Acetonbanden der geträgerten Proben schwächer ausfallen. Einzig die Acetonbande der kristallinen Probe ist nach 90 Minuten unter Inertgas größer. Die Höhe der Bande ähnelt mit $\Delta \log(1/R) \approx 2.5$ sehr der des Differenzspektrums nach zwei Minuten Bestrahlung unter Sauerstoff (Abb. 5.7 (links)). Der erste Oxidations schritt findet unter Lichtbestrahlung also möglicherweise auch ohne Sauerstoff in der Gasphase statt. Bei den geträgerten Proben ist in sauerstofffreier Atmosphäre die Ace-

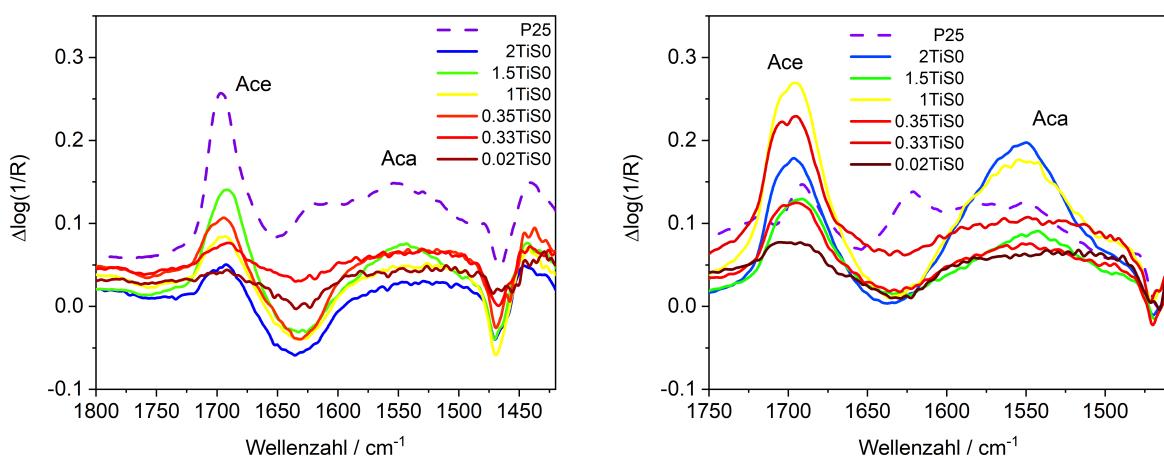


Abbildung 5.9: Produktbildung in sauerstofffreier Atmosphäre (links). Nicht normierte Spektren unter Sauerstoff zum Vergleich (rechts).

5. SCHWINGUNGSUNTERSUCHUNGEN

tonbande ebenfalls sichtbar. Sie fällt hier jedoch schwächer aus als unter Sauerstoff. Eine Acetatbande tritt bei P25 auf, jedoch nicht bei den geträgerten Proben.

Die photokatalytische Isopropanoloxidation konnte also auch in IR-Spektren beobachtet werden. Es wurde herausgefunden, dass es bei höheren Beladungen vermehrt zu einer Folgereaktion von Aceton zu Acetat kommt. Die Reaktion von Isopropanol zu Aceton verläuft bei P25 zwar sehr schnell, es bilden sich dadurch aber auch unerwünschte Nebenprodukte. Die Produktbildung verläuft bei den geträgerten Proben monoton.

6 Transiente Absorption

Experimente mit gepulsten Lasern ermöglichen es, die Zeitentwicklung elektronischer Prozesse bis zu Zeitauflösungen von wenigen Femtosekunden zu untersuchen. Eine Messung in Transmission ist dabei immer einer Messung in Reflexion vorzuziehen [14]. Aufgrund der hohen optischen Dichte der zu untersuchenden Substanzen sind Messungen in Transmission jedoch nicht möglich. In Zusammenarbeit mit Dr. Christoph Merschjann, aus der Arbeitsgruppe von PD Dr. Schedel-Niedrig am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, wurde ein Anregungs-Abfrage-Aufbau zur in situ Messung der transienten Absorption in diffuser Reflexion an heterogenen Photokatalysatoren entworfen und getestet. Ziel ist es, die Änderung der Absorptions-eigenschaften kurz nach Anregung der Probe zu analysieren und daraus Rückschlüsse auf elektronische Eigenschaften und Interaktionen zu ziehen. Um solche Messungen zu ermöglichen, mussten im Vergleich zu der für Messung in Transmission üblichen Geometrie einige Anpassungen des Experiments vorgenommen werden. So müssen die Laserstrahlen vertikal auf die Proben gelenkt werden, da Pulverproben nur liegend platziert werden können, und das diffus gestreute Licht muss möglich effizient auf den Detektor gebracht werden. Die zusätzlichen optischen Bauteile und die darüber hinaus auftretende Licht-Materie-Interaktion während des Streuvorgangs verschlechtern die Signalqualität und Zeitauflösung im Vergleich zu einem herkömmlichen Experiment in Transmission. Es sind auch zusätzliche Korrekturen notwendig, um zuverlässige Daten zu erhalten. Diese werden im folgenden Kapitel genauer beschrieben.

6.1 Grundlegende Betrachtungen

Leichte Schwankungen des generierten Weißlichtspektrums lassen sich nicht vermeiden. Zur Korrektur dieser Schwankungen wird ein Teil des Abfragelaserstrahls vor der Probe in einen Referenzpfad abgespalten und zeitgleich gemessen. Exemplarische Signale des Weißlichts (nur Abfrage oder Pr-Phase) samt Korrekturspektren sind in Abb. 6.1 zu sehen. Anzumerken ist, dass der Detektor nicht auf seine spektrale Empfindlichkeit hin kalibriert ist und somit die hier gezeigten Spektren verzerrt

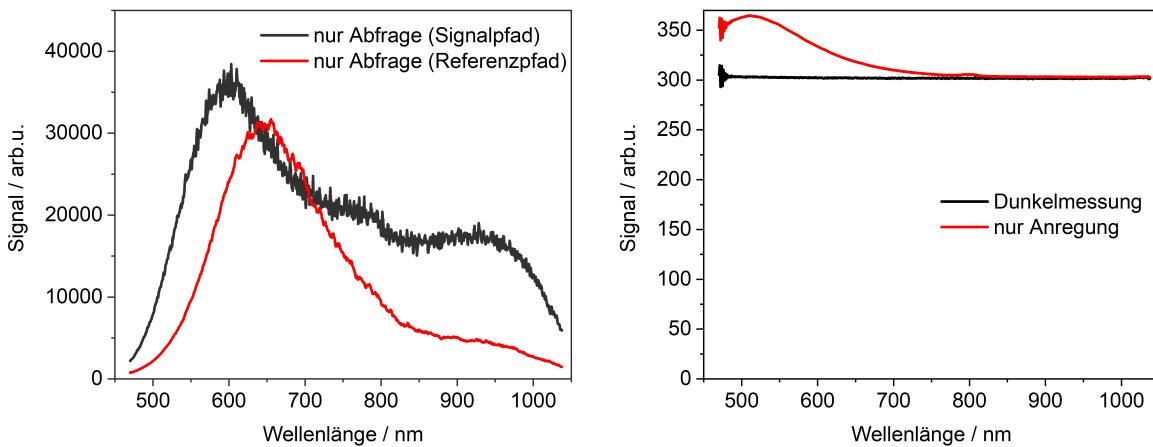


Abbildung 6.1: Gemessene Weißlicht-Spektren des Signal- und Referenzpfades (links) und die zur Korrektur verwendeten Hintergründe des Signalpfades (rechts).

sein können. Es lässt sich feststellen, dass sich das Weißlichtspektrum von knapp unter 500 nm bis 1050 nm erstreckt. Auffällig ist, dass sich das Spektrum des Signalpfades deutlich von dem des Referenzpfades unterscheidet, obwohl der Strahl erst kurz vor der Probe in Signal und Referenz aufgeteilt wird. Das Weißlicht wird durch nichtlineare Prozesse erzeugt, welche richtungsabhängig sind. Kleine Unterschiede im Strahlengang können somit eine Auswirkung auf die spektrale Form und Intensität haben. Die Schwankungen können sogar gegenläufig sein. Das heißt, wenn beispielsweise die rote Flanke des Spektrums im Signalpfad kurzzeitig intensiver wird, kann sie zur gleichen Zeit im Referenzpfad schwächer werden. Es kann also kein einfacher, linearer Zusammenhang zwischen Referenz und Signal angenommen werden. Dass die Referenzmessung dennoch von großer Wichtigkeit ist, soll später gezeigt werden. Die im Folgenden gezeigten Spektren sind alle bereits mit der Dunkelmessung bzw. der Messung der Pu-Phase korrigiert.

Bei Messungen in Transmission wird die Differenz der Absorbanz ΔA der angeregten (A^*) und der nicht angeregten Probe (A) betrachtet. Unter der Annahme, dass die Intensität des einfallenden Abfragepulses (I_0) stabil ist, ergibt sich der einfache Zusammenhang

$$\begin{aligned} \Delta A = A^* - A &= \log\left(\frac{1}{T^*}\right) - \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{T}{T^*}\right) = \log\left(\frac{I}{I^*} \cdot \frac{I_0^*}{I_0}\right) \\ &= \log\left(\frac{I}{I^*}\right), \text{ wenn } I_0 = \text{const}, \end{aligned} \quad (6.1)$$

wobei I und I^* die gemessenen Intensitäten des transmittierten Lichts der nicht angeregten, bzw. angeregten Probe sind. Gemessen werden diese in den Phasen Pr bzw. PuPr. ΔA kann also mit den Messgrößen ohne weiteres bestimmt werden. Durch Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen ΔA und der Konzentration der optisch aktiven Spezies c_A . Bei einer Messung in Reflexion ist der Zusammenhang nicht so einfach. Hier wird üblicherweise, wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, die Darstellung nach Kubelka-Munk verwendet. Die Werte der Kubelka-Munk-Funktion sind proportional zur Absorbanz A . Analog zur Berechnung in Transmission ergibt sich mit $R = \frac{I}{I_0}$, wobei I hier die Intensität des reflektierten Lichts ist,

$$\begin{aligned}\Delta KM &= KM^* - KM = \frac{(1 - R^*)^2}{2R^*} - \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{I^* - I}{2I_0} \left(\frac{I_0^2}{I \cdot I^*} - 1 \right) \\ &= \frac{\Delta I}{2I_0} \left(\frac{I_0^2}{I^2 + I \cdot \Delta I} - 1 \right), \text{ mit } \Delta I = I^* - I.\end{aligned}\quad (6.2)$$

R^* und R sind die Reflektivitäten der angeregten (PuPr-Phase) bzw. nicht angeregten (Pr-Phase) Probe, I^* und I die jeweiligen Intensitäten des reflektierten Lichts und I_0 ist die Intensität des auf die Probe treffenden Lichts. Im Gegensatz zu ΔA ist hier das transiente Signal ΔKM also nicht unabhängig von der Intensität des einfallenden Lichts $I_0(\lambda)$. Diese Größe eignet sich also nicht sehr gut zur Betrachtung der transienten Absorption. Kessler et al. fanden 1983, dass für kleine Änderungen der Reflektivität gilt: $(R - R^*) \propto c_A$ [104]. Die folgende Form wird daher gerne zur Beschreibung der Kinetik verwendet [105]:

$$\Delta R = 1 - \frac{R^*}{R} = 1 - \frac{I^*}{I} \cdot \frac{I_0}{I_0^*} \quad (6.3)$$

$$\Delta R = 1 - \frac{R^*}{R} = 1 - \frac{I^*}{I}, \text{ wenn } I_0 = \text{const.} \quad (6.4)$$

Die Bezeichnung ΔR steht dabei nicht direkt für die Differenz der Reflektivitäten, ist aber proportional zu dieser.

Abb. 6.2 zeigt die transienten Signale einer Kinetikmessung zweier Proben in einer Übersicht in unkorrigierter Fassung und unter Umgebungsbedingungen. Die Signalstärken ΔR sind farbkodiert dargestellt. Die vertikale Achse repräsentiert die Verzöge-

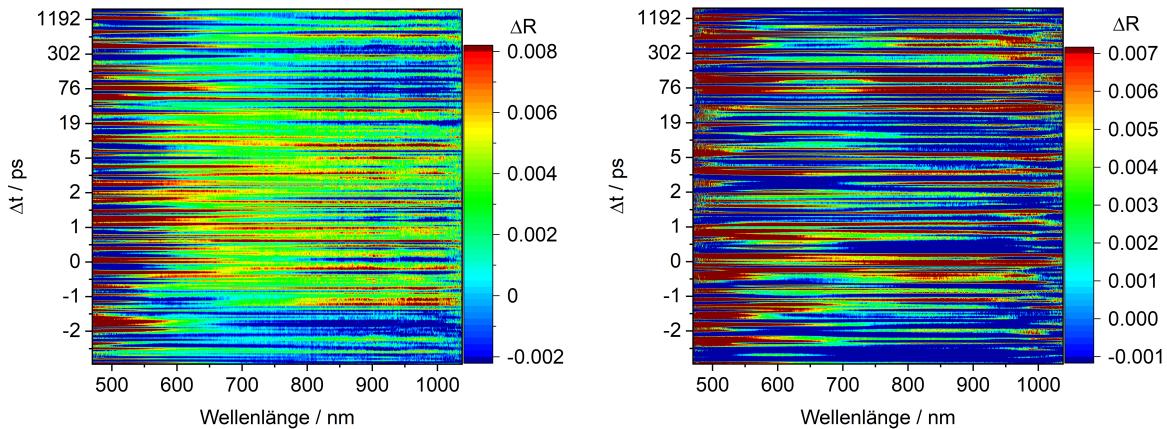


Abbildung 6.2: Unkorrigierte Signalübersicht von P25 (links) und 2.5TiSO (rechts).

rungzeiten zwischen Anregungs- und Abfragepuls in Pikosekunden. Die Darstellung folgt dabei linear den gewählten Messintervallen, welche später im Text näher beschrieben werden. In den Messungen wurde die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragepuls Δt von -10 ps bis 1800 ps variiert. Zu erwarten ist, dass das Signal für $\Delta t < 0$ nahezu null ist und ab $\Delta t = 0$ positive Werte einnimmt. Bei der geträgerten Probe wirken die Signale willkürlich, während P25 ab $\Delta t = 0$ ein positives, jedoch ebenfalls stark schwankendes Signal zeigt. Für Wellenlängen unterhalb 600 nm ist das Signal von besonders starkem Rauschen geprägt. Die Ursache für die schlechte Signalqualität ist in Schwankungen sowohl der Intensität als auch der spektralen Form der Abfragespektren zu finden, die nicht vernachlässigt werden können. Die Annahme, dass I_0 konstant ist, kann in den meisten Fällen also nicht getroffen werden.

Zur Korrektur dieser Schwankungen wird, wie in Kapitel 3.7 beschrieben, ein Teil des Laserlichts vor der Probe abgespalten. Die gemessenen Intensitäten der Phase Pr und PuPr dieses Referenzpfades sollen I_{Ref} und I_{Ref}^* genannt werden. Geht man davon aus, dass die Schwankungen im Signal- und Referenzpfad analog sind, lässt sich das Signal mit $I_{Ref}/I_{Ref}^* = I_0/I_0^*$ wie folgt korrigieren:

$$\Delta R = 1 - \frac{I^*}{I} \cdot \frac{I_{Ref}}{I_{Ref}^*}. \quad (6.5)$$

Diese Korrektur soll zur besseren Zuordnung „einfache Korrektur“ genannt werden. Die transienten Signale sind durch die einfache Korrektur schon etwas deutlicher zu sehen (Abb. 6.3). Insbesondere bei der kristallinen Probe erkennt man horizontal

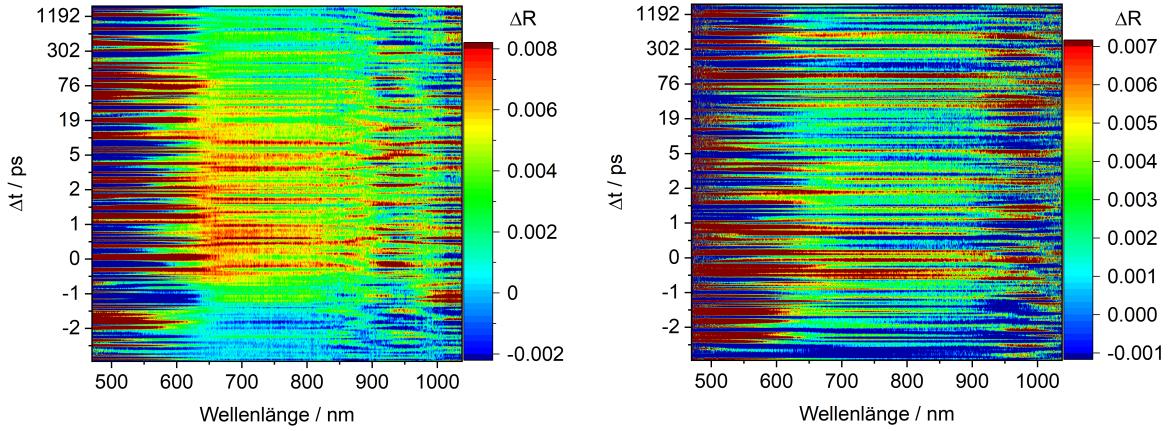


Abbildung 6.3: Einfach korrigierte Signalübersicht von P25 (links) und 2.5TiSiO (rechts).

einen groben spektralen Verlauf mit einem Maximum bei ca. 700 nm und vertikal einen zeitlichen Verlauf mit Einsetzen des Signals bei $\Delta t = 0$. Die Spektrenübersicht der geträgerten Probe sind trotz einfacher Korrektur immer noch sehr willkürlich, es deutet sich jedoch eine Zeitabhängigkeit an.

Wie oben erwähnt kann zwischen den Spektren der beiden Pfade ein hochgradig nichtlinearer Zusammenhang bestehen. Dieser Zusammenhang kann, ohne genaue Kenntnis desselben, durch geeignete Berechnungen herausgefunden und so eine deutliche Verbesserung der Korrektur erreicht werden. Die Korrekturprozedur wurde von Feng et al. beschrieben und von Dr. Christoph Merschjann für diesen Versuchsaufbau adaptiert [106, 107]. Für einen Messpunkt werden dafür 200 Einzelmessungen (soweit nicht anders angegeben) durchgeführt. Bei jeder Einzelmessung werden die vier Phasen Pr, Pu, D und PuPr sowohl der Referenz als auch des Signals aufgenommen (also insgesamt 1600 Einzelmessungen). Aus diesen Einzelmessungen wird eine Abbildung zwischen Referenz- und Signalspektrum berechnet. Diese Abbildung wird dann verwendet, um aus dem Referenzspektrum der Phase PuPr das virtuelle Signalspektrum I_{Pr}^V zu berechnen. I_{Pr}^V ist das Spektrum, das bei Bestrahlung der Probe mit dem Weißlichtspektrum der Phase PuPr gemessen würde. ΔR lässt sich dann berechnen mit

$$\Delta R = 1 - \frac{I^*}{I_{Pr}^V}. \quad (6.6)$$

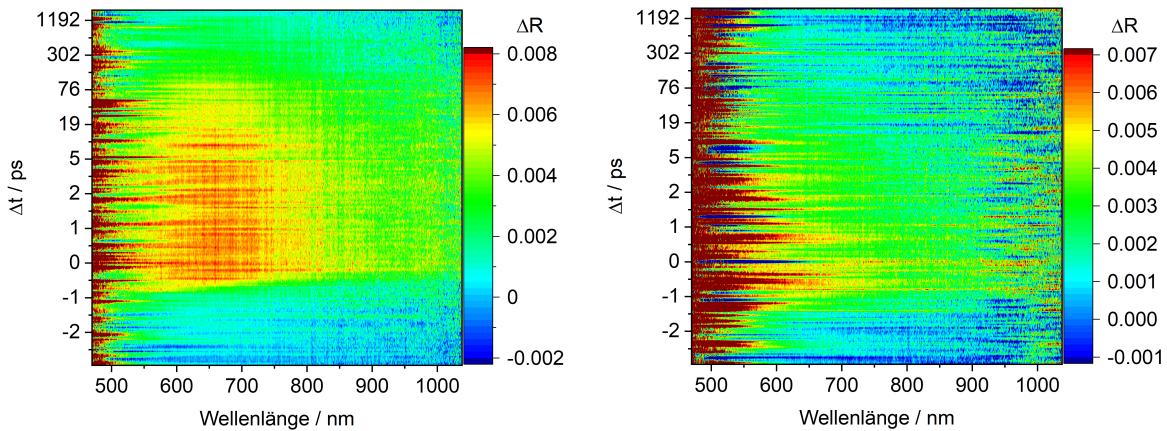


Abbildung 6.4: Übersicht des korrelationskorrigierten Signals von P25 (links) und 2.5TiSO (rechts).

Diese Korrektur soll im Folgenden Korrelationskorrektur genannt werden und ist beispielhaft in Abb. 6.4 dargestellt.

Die Signalübersicht zeigt, dass die Korrelationskorrektur eine deutliche Verbesserung gegenüber der einfachen Korrektur bewirkt. Das Rauschen unterhalb 600 nm ist deutlich kleiner, ein klarer zeitlicher sowie spektraler Verlauf ist bei beiden Proben sichtbar und ein deutlicher Unterschied der spektralen Form der kristallinen und der geträgerten Probe wird sichtbar. Während das Signal von P25 zwischen 600 nm und 700 nm ein Maximum zeigt, ist bei der Probe 2.5TiSO kein Maximum zu sehen. Dieses ist möglicherweise zu niedrigeren Wellenlängen verschoben und liegt damit außerhalb des Messbereichs.

Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass das Einsetzen des Signals bei $\Delta t = 0$ abhängig von der Wellenlänge ist. Der Grund hierfür sind wellenlängenabhängige Prozesse, denen der Laserpuls beim Durchlaufen der Optiken und insbesondere der Probe unterliegt. Die Propagationsgeschwindigkeit des Lichts c_M hängt von dem Brechungsindex $n(\nu)$ des Ausbreitungsmediums ab: $c_M(\nu) = c/n(\nu)$. Der Brechungsindex der Materialien im Versuchsaufbau (z.B. Siliziumdioxid, Saphir) nimmt mit zunehmender Frequenz zu, wodurch die Propagationsgeschwindigkeit abnimmt. Spektrale Anteile mit größerer Frequenz bzw. kürzerer Wellenlänge sind also vergleichsweise langsamer und der Puls läuft, spektral betrachtet, zeitlich auseinander („Chirp“). Für $\Delta t < 0$ trifft der Abfragepuls vor dem Anregungspuls auf die Probe. Nähert sich Δt null an, kommt es zuerst zu einer Überlappung des Anregungspulses mit dem kurzweligen

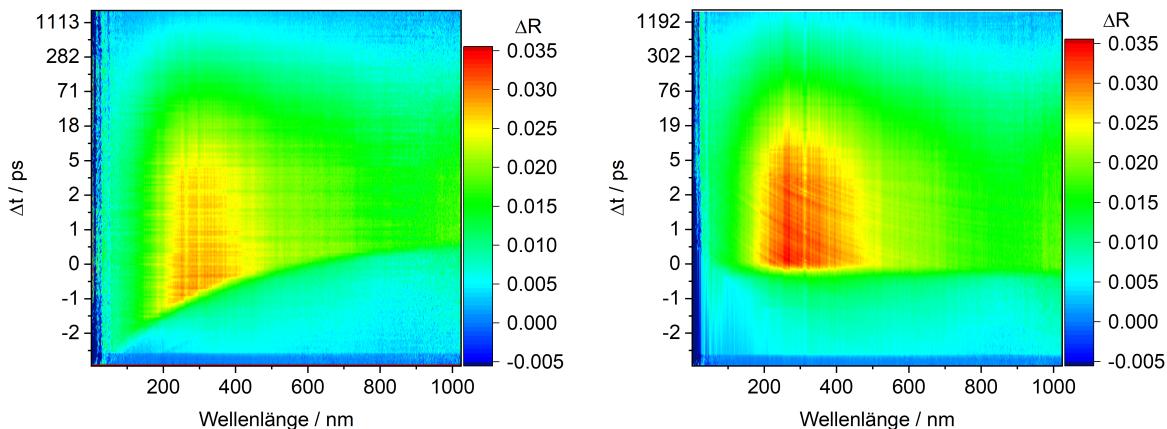


Abbildung 6.5: Links sind die ursprünglichen Messdaten zu sehen, rechts die Messdaten nach der Chirp-Korrektur.

Anteil des Abfragepulses. Das TA Signal setzt also bei kleinen Wellenlängen zuerst ein. Diese Verzerrung wird mit einem Polynom zweiter Ordnung, wie beispielhaft in Abb. 6.5 gezeigt, korrigiert.

Die im Folgenden gezeigten Spektren wurden bereits mit den beschriebenen Methoden korrigiert. Die Einzelspektren variieren trotz Korrektur noch relativ stark. Um den spektralen und zeitlichen Verlauf genauer zu betrachten, werden sie über mehrere Messungen bzw. einen geeigneten Wellenlängenbereich gemittelt. Auf diese Weise lassen sich charakteristische Spektren und Zeitverläufe finden, die gut reproduzierbar sind.

Die Messungen wurden in zwei verschiedenen Messzeiten durchgeführt. Während der zweiten Messzeit, für die Teile des Versuchsaufbaus erneut eingebaut und justiert werden mussten, wurden trotz gleichbleibender Laserleistung deutlich schwächere Signale als während der ersten Messzeit beobachtet. Die genaue Ursache für die Unterschiede konnte in der Kürze der Zeit nicht herausgefunden werden. Abb. 6.6 zeigt sowohl spektral als auch zeitlich aufgelöste TA-Signale der kristallinen Probe aus den beiden Messzeiten. Im linken Bild ist deutlich zu sehen, dass die Signalstärke der zweiten Messzeit nur etwa ein Zehntel so groß ist wie die der ersten Messzeit. Auf einen Wert normiert gleichen sich jedoch die Spektren. Auch die zeitlichen Verläufe sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Messungen sich ohne weiteres vergleichen lassen.

6.2 Spektren und Dynamik unter Umgebungsbedingung

Zunächst sollen die auftretenden Signale genauer betrachtet werden, bevor die Einflüsse der Umgebung analysiert werden.

Nach Anregung mit 267 nm tritt ein breitbandiges, positives Signal im sichtbaren Bereich auf. Dieses wird in der Literatur der Absorption des angeregten Zustandes (ESA) von $(\text{Ti}^{3+}\text{-O}^-)$ zugeschrieben [108]. Die gemessenen Spektren waren über mehrere Messungen gut reproduzierbar (s. Abb. 6.6). Die TA-Spektren der ersten beiden Messungen der ersten Messzeit jedoch weichen stark von den restlichen Messungen ab.

Abb. 6.7 zeigt das gemessene TA-Signal zusammen mit den zugrunde liegenden Weißlichtspektren der Referenz und des Signals. Es sind deutliche Unterschiede zwischen den TA-Spektren zu erkennen. Darüber hinaus unterscheiden sich allerdings auch die Formen des Weißlichtspektrums stark voneinander. Die Ursache hierfür ist ein Umbau der Weißlichterzeugung. Die Form des Weißlichtspektrums lässt sich in gewissem Maße in den TA-Spektren wiederfinden. Das gemessene Signal scheint also nicht gänzlich unabhängig von dem zugrunde liegenden Abfragespektrum zu sein. Außer bei den ersten beiden Messungen waren die Abfragespektren allerdings sehr ähnlich und somit sind die gemessenen Spektren auch untereinander ohne weiteres vergleichbar.

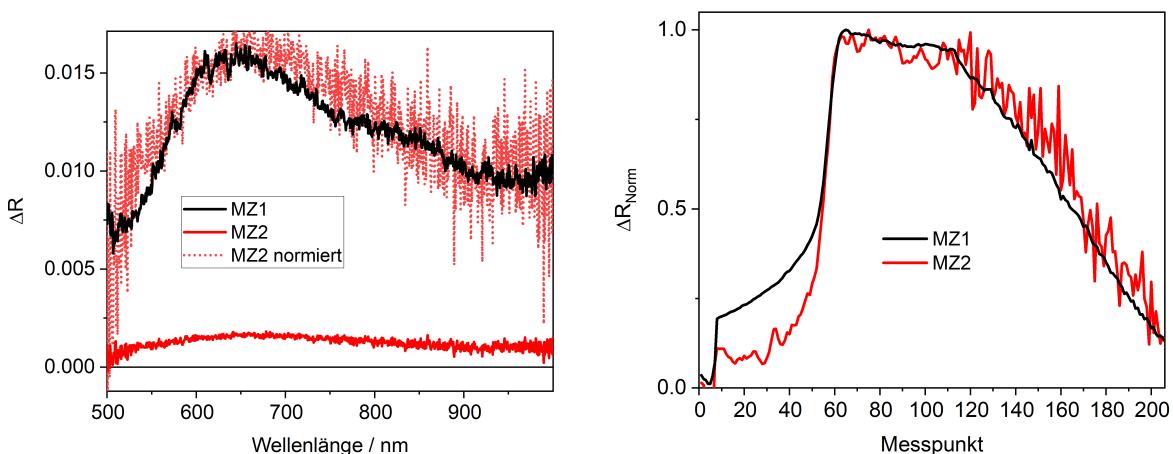


Abbildung 6.6: Vergleich zweier Messungen der gleichen Probe (P25) aus der ersten (MZ1) und der zweiten Messzeit (MZ2). Links: TA-Spektren. Die gepunktete Linie zeigt das auf die Signalstärke der MZ1 normierte Signal der MZ2. Rechts: Die normierten zeitlichen Verläufe der TA-Messungen.

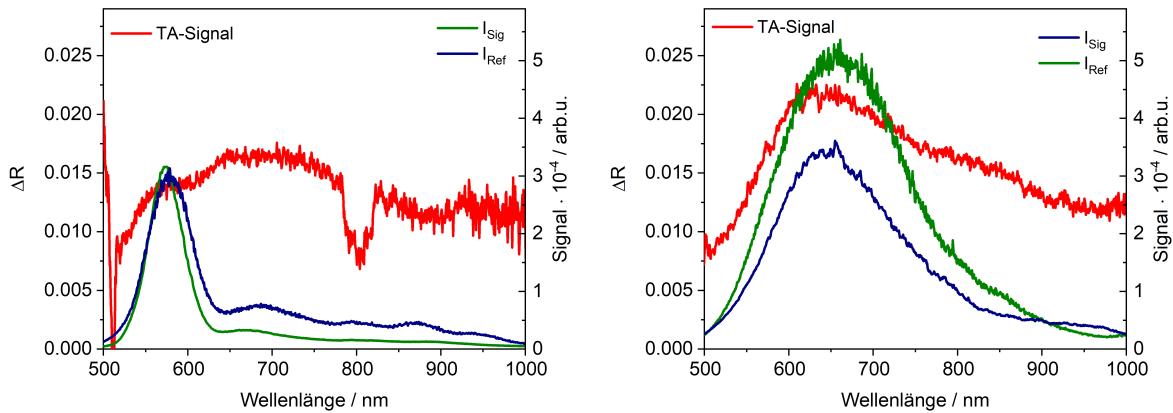


Abbildung 6.7: Zwei Messungen vor (links) und nach (rechts) Optimierung des Weißlichts.

In Abb. 6.8 sind die über mehrere Messpunkte gemittelten Spektren, typisch für verschiedene Proben, dargestellt. Der reine Träger S0 zeigte kein Signal. P25 wies die größte Signalstärke auf und bei den geträgerten Proben scheint sie mit steigendem Titan gehalt zuzunehmen. Diese Beobachtung bestärkt, dass das gemessene Signal direkt mit dem Titan zusammenhängt. Das Signalmaximum scheint sich auf den ersten Blick mit niedrigerer Beladung zu niedrigeren Wellenlängen zu verschieben. Die kristalline Probe zeigt darüber hinaus auch bei größeren Wellenlängen noch ein deutliches TA-Signal. Bei den geträgerten Proben flacht das Signal zu größeren Wellenlängen stark ab. Eine Ausnahme bildet die Probe 2.5TiS0, bei der schwache Signaturen von kristallinem TiO_2 beobachtet wurden. P25 zeigt ein Maximum bei ca. 700 nm, welches gut mit der Literatur übereinstimmt [108]. Eine Veränderung des Spektrums über

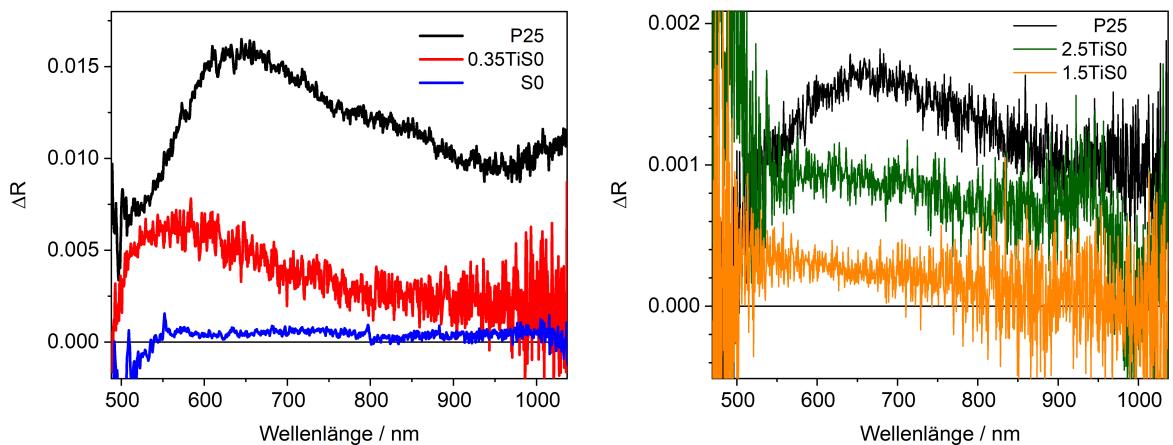


Abbildung 6.8: Typische TA-Spektren verschiedener Proben der ersten (links) und der zweiten Messzeit (rechts).

den Verlauf des Zerfalls kann zunächst nicht festgestellt werden. Es sollte also keine Rolle spielen, bei welcher Wellenlänge der Zerfall betrachtet wird. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wurde über einen ausgewählten spektralen Bereich gemittelt (550-800 nm).

Frühere Untersuchungen berichten von einer Lebensdauer des angeregten Zustandes im Pikosekundenbereich [109, 110]. Die Kinetik entspricht einem Prozess zweiter Ordnung und hat damit eine Zeitabhängigkeit folgender Form [111]:

$$[e](t) = \frac{[e]_0}{1 + [e]_0 k_{rc} t} + BL. \quad (6.7)$$

$[e]$ ist die Konzentration der freien Elektronen, k_{rc} die Zerfallsrate der Elektron-Loch-Rekombination und BL eine Basislinie. In zeitaufgelösten Messungen zur Mikrowellenleitfähigkeit wurden Rekombinationsprozesse über Grenzflächen hinweg mit einer Lebensdauer im Millisekundenbereich beobachtet [112]. Der Zerfall auf dieser Zeitskala kann mit dem hier genutzten Aufbau nicht beobachtet werden und verbleibt als vermeintliche Basislinie. $[e]_0$ ist die Konzentration der freien Elektronen unmittelbar nach Bestrahlung der Probe mit dem Anregungspuls.

Gemessen wird ein Signal ΔR , das näherungsweise proportional zur Konzentration der freien Elektronen ist (s. Kapitel 6.1). Der Proportionalitätsfaktor ist nicht bekannt und soll als κ bezeichnet werden: $\Delta R = \kappa \cdot [e]$. Da die Startkonzentration der freien Elektronen nicht bekannt ist, wird die Anpassung der Zerfallskurve mit folgender Funktion durchgeführt:

$$f(t) = \frac{A}{1 + kt} + BL^*, \quad (6.8)$$

wobei $A = [e]_0 \cdot \kappa$, $k = [e]_0 k_{rc}$ und $BL^* = BL \cdot \kappa$ ist.

Zunächst soll die Zerfallsdynamik der kristallinen Probe betrachtet werden. Abb. 6.9 (links) zeigt den zeitlichen Verlauf des TA-Signals von P25 im Pikosekundenbereich unter Umgebungsbedingungen. Um $\Delta t=0$ steigt das Signal in wenigen Pikosekunden steil an und beginnt dann wieder zurückzugehen. Bei der maximal gemessenen Verzögerungszeit von ca. 1800 ps ist das Signal noch auf einem Wert von $\Delta R=0.003$. Der Zerfall lässt sich gut mit Gleichung 6.8 anpassen. Die angepasste Funktion ist als rote, durchgezogene Linie in Abb. 6.9 (links) zu sehen. Das Residuum ist darun-

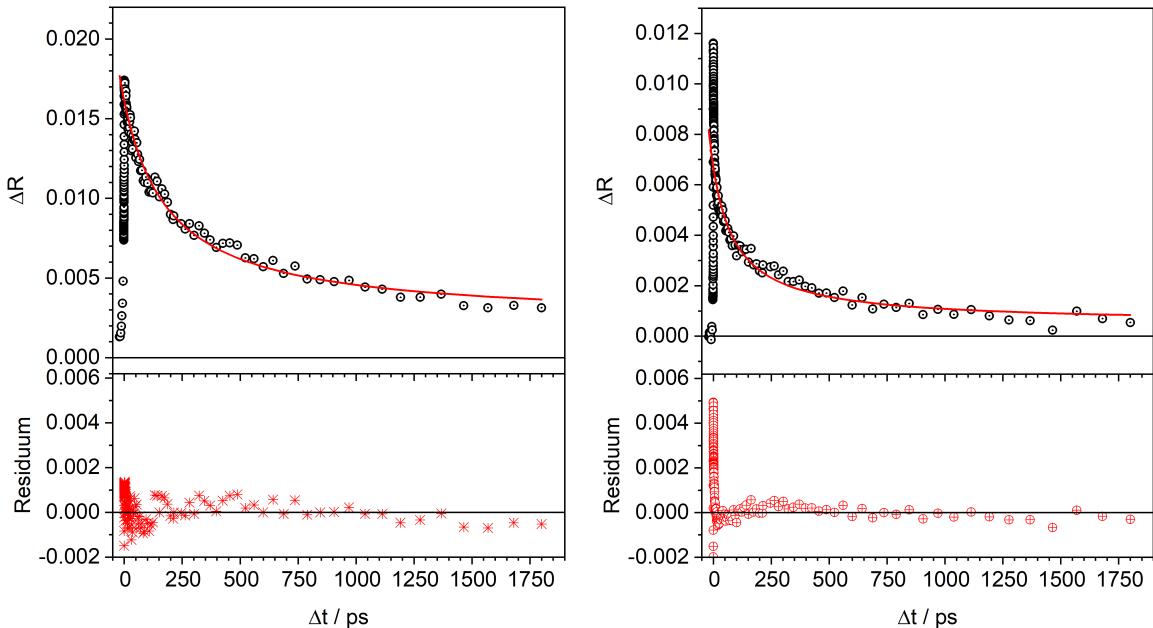


Abbildung 6.9: Links: Zerfallsdynamik samt Residuum der kristallinen P25-Probe. Rechts: Zerfallsdynamik samt Residuum der geträgerten Probe 0.35TiS0. Die angepassten Funktionen für Zerfälle zweiter Ordnung sind als rote Linie dargestellt.

ter dargestellt und verdeutlicht die gute Übereinstimmung zwischen Messwerten und Anpassungsfunktion. Aus der Anpassungsfunktion lässt sich eine Zerfallsrate k von ca. $5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ und BL^* von ca. 0.002 ± 0.0002 ableiten.

Um die Rekombinationsrate k_{rc} mit der Literatur vergleichen zu können, wird die ungefähre Anfangskonzentration der freien Elektronen abgeschätzt. Diese ergibt sich aus der Fluenz des Anregungspulses und dem Absorptionsquerschnitt von P25. Die Fluenz bei einer Spotgröße von ca. $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, einer Pulsennergie von $0.1 \mu\text{J}$ und einer Wellenlänge von 270 nm beträgt in etwa $n_p = 1.08 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Bei einem Absorptionskoeffizient von ca. 211500 cm^{-1} [113] (mit $\rho_{TiO_2} \approx 4 \text{ g cm}^{-3}$) ergibt sich die geschätzte Anfangskonzentration der freien Elektronen zu:

$$[e]_0 = n_p \alpha = 2.29 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}. \quad (6.9)$$

Mit der aus der Zerfallskurve erhaltenen Rate k ergibt sich dann die Rekombinationsrate

$$k_{rc} = \frac{k}{[e]_0} = 2.19 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}. \quad (6.10)$$

Colombo et al. erhielten 1995 in ihrer Studie für TiO₂-Nanocluster eine Rate von $1.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [111]. Das Ergebnis stimmt also sehr gut mit bekannten Werten ähnlicher Systeme aus der Literatur überein.

Abb. 6.9 (rechts) zeigt den zeitlichen Verlauf des TA-Signals der Probe 0.35TiS0 unter Umgebungsbedingungen. Auf den ersten Blick fällt bereits der deutlich steilere Abfall bei kurzen Verzögerungszeiten auf. Über den ganzen zeitlichen Verlauf lässt sich die beschriebene Anpassungsfunktion nicht angleichen. Vernachlässigt man jedoch die ersten 30 ps nach der Anregung, scheint auch hier der Zerfall einem Prozess zweiter Ordnung zu folgen. Deutlich ist dies anhand des Residuums zu erkennen, welches für alle Verzögerungszeiten, bis auf sehr kleine, nahezu null ist. Es ergibt sich eine Zerfallsrate k von $5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ und eine Basislinie von 0.00007 ± 0.0001 . Die Basislinie kann unter Berücksichtigung des vergleichsweise sehr großen Fehlers vernachlässigt werden. Die genaue Kinetik der getragerten Systeme ist nicht bekannt. Der Zerfall ähnelt zwar ab ca. 30 ps einem Prozess zweiter Ordnung, der typisch für Elektron-Loch-Rekombination ist, jedoch lässt sich die Kinetik direkt nach der Anregung mit diesem Modell nicht erklären. Eingehender soll die Bedeutung der Zerfallsdynamik im Kapitel 8 diskutiert werden.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Systemen sollen, aufgrund des fehlenden Kinetikmodells, zunächst nur qualitativ diskutiert werden. Da die größten Veränderungen kurz nach der Anregung auftreten, wurde die Darstellung zur bes-

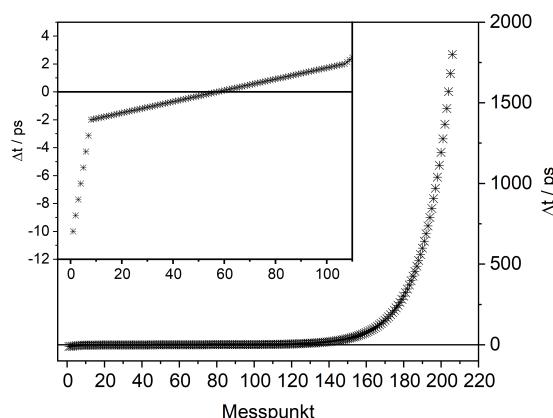


Abbildung 6.10: Verteilung der Messpunkte. Bis ca. 2 ps wurde ein linearer Abstand gewählt. Für höhere Verzögerungszeiten Intervalle mit exponentiell steigendem Abstand.

6. TRANSIENTE ABSORPTION

seren Übersicht angepasst. Die Intervalle der Zeitachse wurden in drei verschiedene Bereiche aufgeteilt (Abb. 6.10). Einen linearen Anteil mit großen Abständen für negative Verzögerungszeiten (-10 ps bis -2 ps bei einem Abstand von ca. 1 ps), einen linearen Anteil von -2 ps bis 2 ps mit einem Abstand von 0.04 ps und einen Anteil mit exponentiell steigenden Verzögerungszeiten von 2 ps bis 1800 ps mit 100 Messpunkten. Diese Aufteilung entspricht auch der Verteilung der Messintervalle.

Abb. 6.11 (links) zeigt die normierten zeitlichen Verläufe des TA-Signals verschiedener Proben unter Umgebungsbedingungen. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann zwischen den verschiedenen geträgerten Proben kein Unterschied festgestellt werden. Die kristalline Probe hebt sich jedoch deutlich ab. Insbesondere in den ersten Pikosekunden verläuft hier der Zerfall deutlich langsamer.

Abb. 6.11 (rechts) zeigt alle durchgeführten Kinetikmessungen an der kristallinen Probe. Auf den ersten Blick sind keine großen Unterschiede zwischen den Ergebnissen in unterschiedlicher Atmosphäre zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung erkennt man einen Unterschied zwischen den ersten Messungen unter Umgebungsbedingungen und unter Inertatmosphäre. Um eine Inertatmosphäre zu gewährleisten wurde die Probe in diesem Fall unter Argonstrom bis 250 °C ausgeheizt. So werden Adsorbate von der Oberfläche effizient entfernt. Ein Grund für den Unterschied könnten Interaktionen mit adsorbiertem Wasser sein. Da der Einfluss von Wasser in diesen Messungen zunächst nicht Gegenstand der Untersuchung war, wurde diese Beobachtung bisher

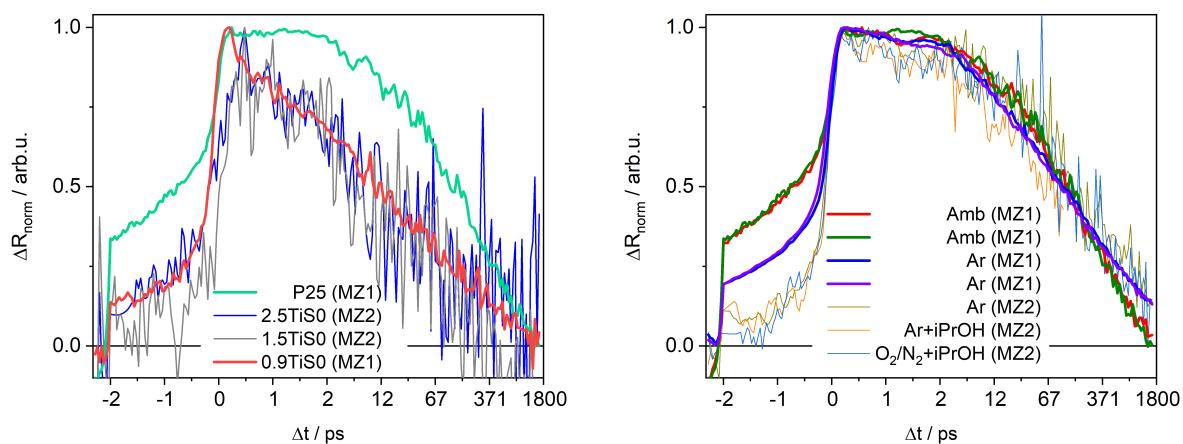


Abbildung 6.11: Links: Normierte Zeitverläufe des TA-Signals verschiedener Proben unter Umgebungsbedingungen. Rechts: Normierten TA-Zeitverläufe von P25 unter verschiedenen Bedingungen. MZ1 = erste Messzeit, MZ2 = zweite Messzeit.

nicht weiter verfolgt. An dieser Stelle sei erwähnt, dass das Ausheizen bei zukünftigen Messungen unter deutlich milderer Bedingungen durchgeführt wurde (max. 60 °C), da bei einigen geträgeren Proben unter Inertgas und Hitze eine Verfärbung festgestellt wurde. Da das meiste Wasser bereits bei relativ niedriger Temperatur desorbiert, wie TPD-Untersuchungen zeigten (Kapitel 4.1), sollte diese mildere Behandlung ausreichend sein. Bei den geträgeren Proben konnte unter sauerstofffreier Atmosphäre kein ausreichend starkes Signal für Kinetikmessungen detektiert werden. Die Atmosphäre scheint hier also einen Einfluss auf die TA-Signale zu haben, der mit der vorliegenden Signalstärke allerdings nicht näher bestimmt werden kann. Zunächst soll der Einfluss der Atmosphäre daher mit einer anderen Messmethode untersucht werden. Dazu wird kontinuierlich bei einer fixierten Verzögerungszeit gemessen. Auf diese Weise erhält man einen Messpunkt im Abstand weniger Sekunden und kann Änderungen in Echtzeit beobachten. Die Untersuchung des Atmosphäreneinflusses bei fester Verzögerungszeit wird im folgenden Kapitel beschrieben.

6.3 Messungen bei konstanter Verzögerungszeit

Anhand der vorher beschriebenen Zerfallskurven wurde zur Beobachtung des TA-Signals eine Verzögerungszeit von $\Delta t=2\text{ ps}$ gewählt. Zu dieser Zeit sind kohärente Effekte des Pumplichts bereits abgeklungen und die Intensität des TA-Signals ist noch ausreichend hoch. Änderungen in der Kinetik sollten auch bei Betrachtung nur eines Punktes zu beobachten sein. In dieser Messreihe konnten aus zeitlichen Gründen nur wenige Übersichtsmessungen an ausgewählten Proben erfolgen. Zur Verringerung des Rauschens wurden die Signalstärken spektral von 600 nm bis 900 nm gemittelt. Zusätzlich wurden die Zeitverläufe, wenn nötig, zur besseren Darstellung geglättet (Origin, Savitzky-Golay-Methode).

Die kristalline Probe wurde zunächst unter Inertatmosphäre bei 60 °C gereinigt und anschließend verschiedenen Gaskombinationen ausgesetzt (Abb. 6.12). Trotz Änderungen der Atmosphäre blieb das gemittelte Signal relativ konstant auf einem Wert von $\Delta R=0.005$. Bei der kristallinen Probe kann also kein nennenswerter Einfluss von Sauerstoff oder Isopropanol auf das TA-Signal erkannt werden. Selbst bei Erhitzen bis 200 °C (20 K/min) bleibt das Signal unverändert.

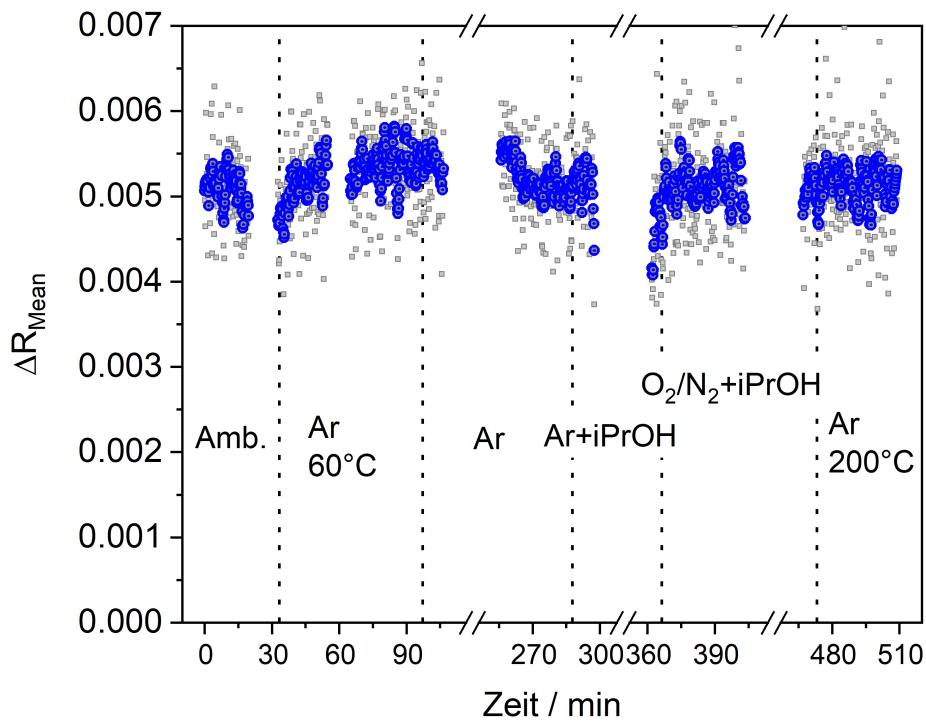


Abbildung 6.12: Gemittelte Signalstärke der kristallinen Probe bei unterschiedlichen Bedingungen. Zur besseren Übersicht wurden die Daten geglättet. Die ursprünglichen Daten sind als graue Kästen im Hintergrund zu sehen.

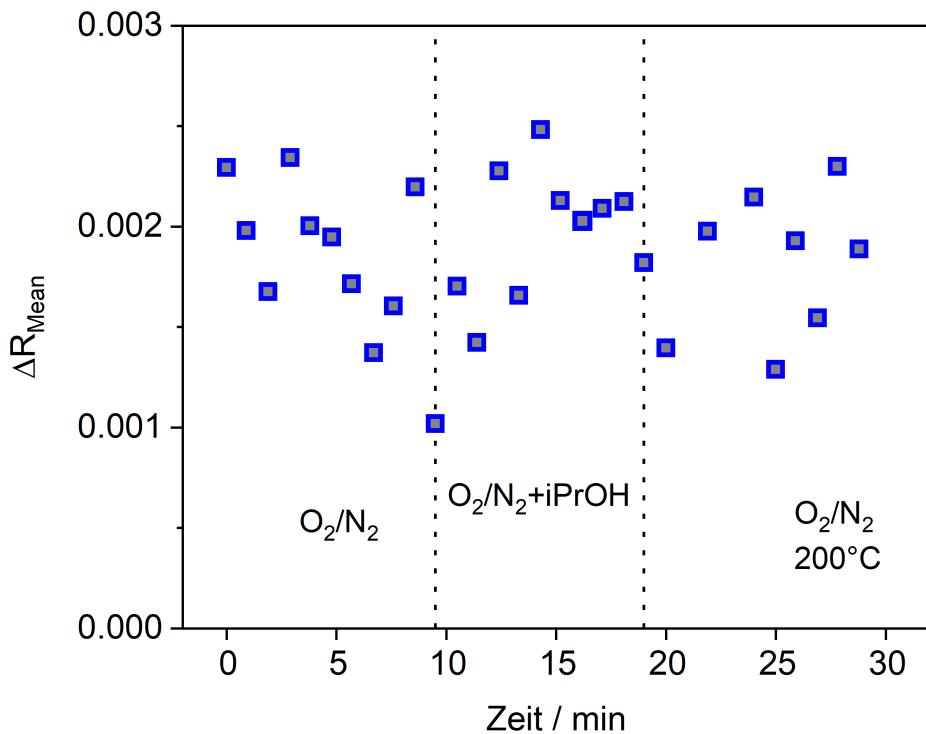


Abbildung 6.13: Signaländerung der Probe 2.5TiS0 je nach Atmosphäre.

Das Signal der Messung an der höchstbeladenen Probe 2.5TiS0 unterlag großen Schwankungen. Hier konnte zwischen sauerstoffhaltiger Atmosphäre mit und ohne Isopropanol kein Unterschied festgestellt werden (Abb. 6.13). Weitere Bedingungen wurden hier aufgrund der schlechten Signalqualität nicht untersucht.

Die Signalqualität der Messung an der Probe 2TiS0 ist deutlich besser und damit ließen sich Änderungen der Signalstärke gut beobachten. Abb. 6.14 zeigt den zeitlichen Verlauf der Signalstärke während des Experimentes. Zunächst wird eine Druckluftatmosphäre hergestellt. Bei Wechseln auf Inertgas nimmt die Signalstärke schlagartig auf etwa zwei Drittel ab. Nach erneutem Umschalten auf Druckluft steigt das Signal wieder auf seine ursprüngliche Stärke an. Das Hinzuschalten von Isopropanol bewirkt anschließend keine Änderung, während wieder ein starker Abfall auf ca. die halbe Signalstärke bei Argon und Isopropanol beobachtet wird. Das Signal ist nun sogar etwas schwächer als nur unter Argon. Wird nun wieder auf reinen Argonfluss umgestellt, bleibt die Signalstärke allerdings annähernd gleich.

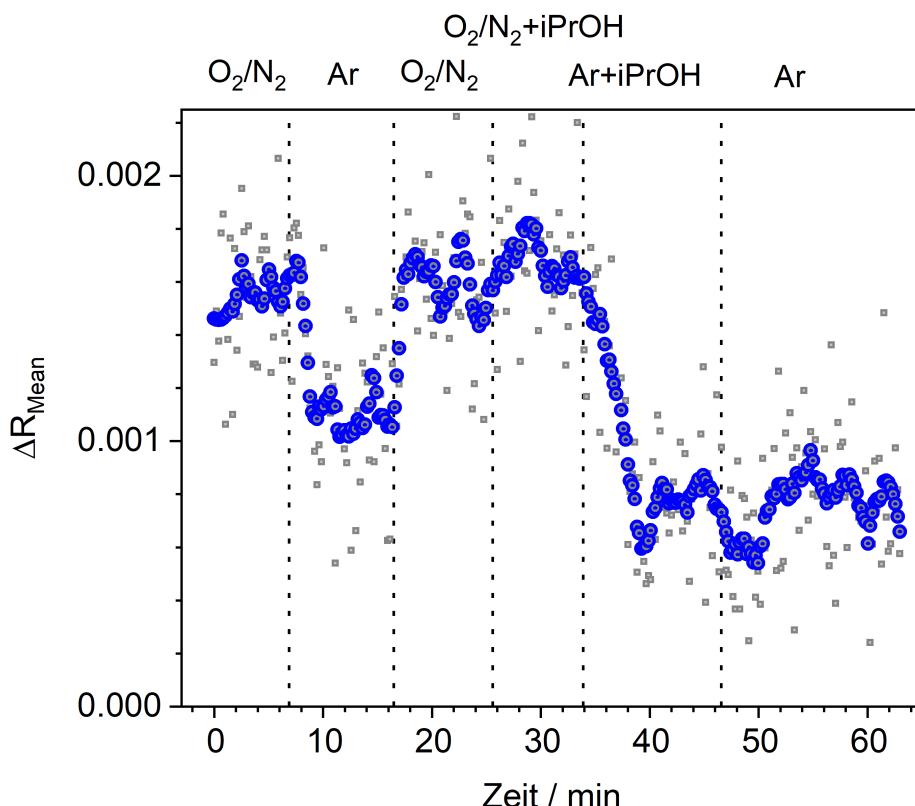


Abbildung 6.14: Signaländerung bei Zugabe von Isopropanol unter Inertgasatmosphäre am Beispiel der Probe 2TiS0. Zur besseren Übersicht wurden die Daten geblättert. Die ursprünglichen Daten sind als graue Kästen im Hintergrund zu sehen.

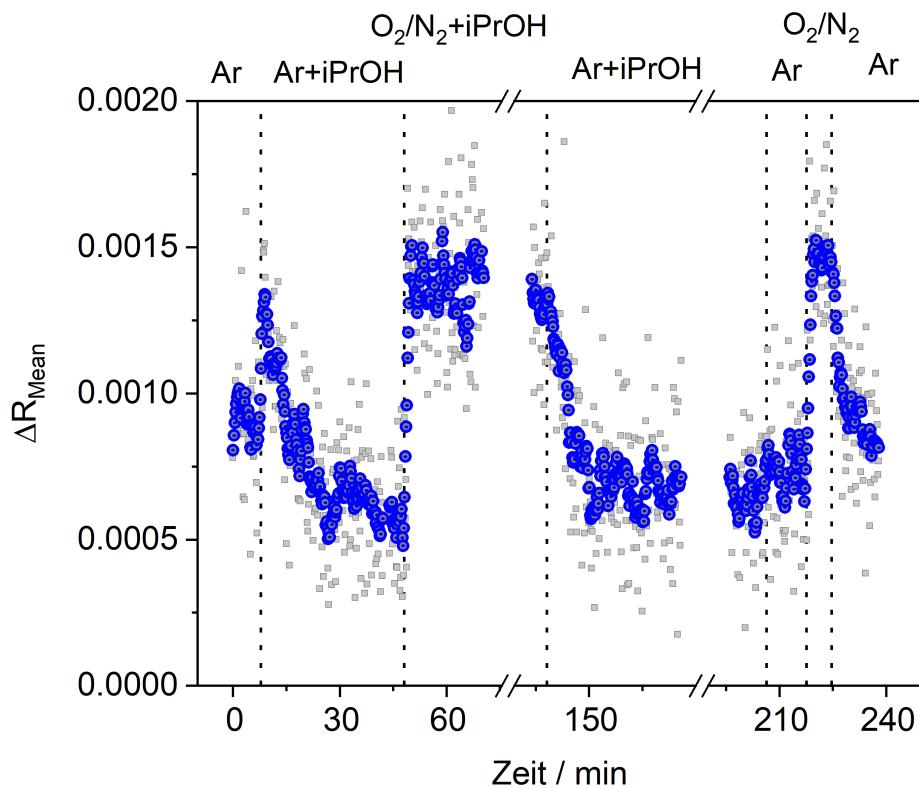


Abbildung 6.15: Signaländerung der Probe 1.5TiS0 unter verschiedenen Bedingungen. Zur besseren Übersicht wurden die Daten geglättet. Die ursprünglichen Daten sind als graue Kästen im Hintergrund zu sehen.

Die Probe 1.5TiS0 wurde ebenfalls auf ihr Verhalten in verschiedenen Atmosphären hin untersucht (Abb. 6.15). Bei dieser Probe wurde versucht, von einer Inertatmosphäre aus zu starten. Dazu wurde die Probe vor der Messung bei 60 °C unter Argonfluss ausgeheizt. Bei Zuschalten des Isopropanolsättigers nimmt das Signal zunächst kurz zu, um anschließend auf etwas mehr als die halbe Höhe abzufallen. Die vorübergehende Zunahme könnte mit im Sättiger befindlichem Restsauerstoff zusammenhängen. Die anschließende Zugabe von Sauerstoff bewirkt erneut ein starkes Ansteigen um etwa den Faktor drei. Dieser Prozess ist reversibel, d.h. bei Wechsel auf Inertgas mit Isopropanol fällt die Signalstärke auf den vorherigen Wert. Ohne Isopropanol ist nahezu der gleiche Effekt zu beobachten.

Es wurde beobachtet, dass sich die Zerfallskinetiken der kristallinen und geträgerten Proben grundlegend unterscheiden. Die Spektren der geträgerten Proben scheinen im Vergleich zum kristallinen P25 zu kleineren Wellenlängen verschoben zu sein. Die

Anwesenheit von Sauerstoff hat bei den geträgererten Proben einen großen Einfluss auf die Signalstärke. Die Bedeutung dieser Beobachtungen wird in Kapitel 8.1 erörtert.

6.4 Lumineszenz

Wie in Kapitel 3.7 beschrieben, kann in diesem Aufbau ebenfalls die Photolumineszenz gemessen werden. Da die spektrale Empfindlichkeit des Detektors allerdings nicht kalibriert ist, kann die Form des Spektrums in diesem Experiment nicht bzw. nur bei verschiedenen Messungen relativ zueinander beurteilt werden. Insbesondere der zeitliche Verlauf der integrierten Intensität lässt sich dennoch gut verfolgen.

Bei allen Proben wurde ein deutliches Lumineszenzsignal bei niedrigeren Wellenlängen beobachtet (Abb. 6.16). Während die PL-Spektren der geträgereten Proben sich nicht merklich voneinander unterscheiden, ist das Maximum der kristallinen Probe zu niedrigeren Wellenlängen verschoben.

Eine Änderung des Signals bei variierender Verzögerungszeit ist nicht zu erwarten. Die Ankunft des Pumppulses wird zwar relativ zur Auslösung des Detektors variiert, dieser misst aber während eines Fensters von mehreren Millisekunden. Änderungen im Pikosekundenbereich sollten also keine Auswirkung auf das detektierte Signal haben. Abb. 6.17 zeigt, dass die mittlere Intensität des Lumineszenzsignals bei verschiedenen Verzögerungszeiten konstant bleibt, während das TA-Signal den gewohnten Verlauf zeigt und bestätigt diese Annahme somit.

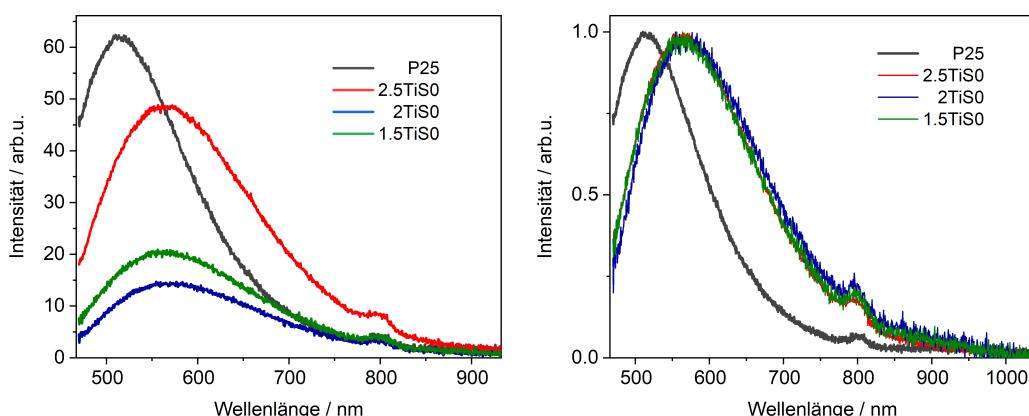


Abbildung 6.16: Messung ohne Tastpuls (Phase Pu). Nach Abzug des Hintergrunds verbleibt ein deutliches Signal am höherenergetischen Ende des sichtbaren Spektrums (links: gemessene Werte, rechts: normiert).

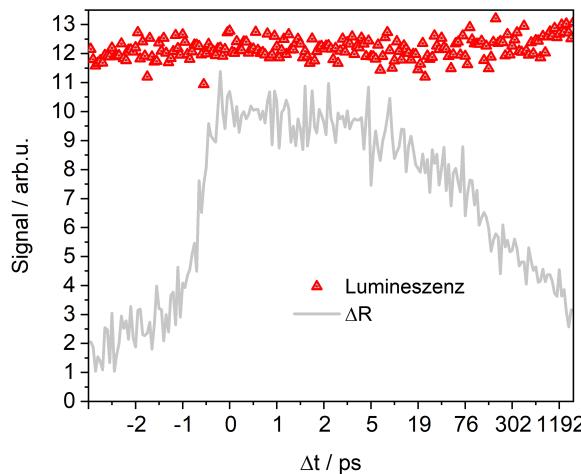


Abbildung 6.17: Verlauf der Lumineszenzintensität während einer Kinetikmessung. Der Zeitverlauf des TA-Signals ΔR und ein konstantes Lumineszenzsignal werden beobachtet.

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, dass die Atmosphäre einen starken Einfluss auf das TA-Signal haben kann. Im Folgenden sollen nun die Auswirkungen auf die Lumineszenz betrachtet werden.

Bei der kristallinen Probe bewirken Sauerstoff und Isopropanol sowie Temperatur keine deutliche Änderung des TA-Signals, wohingegen die Lumineszenz deutliche Änderungen in ihrer Intensität zeigt (Abb. 6.18). Bei Erhöhung der Temperatur (ab ca. 30 min) scheint die Intensität zunächst leicht geringer zu werden. Bei erneuter Abkühlung auf Raumtemperatur steigt das Signal wieder an. Verschiedene Kombinationen aus Argon, Druckluft und Isopropanol bewirken keine Änderung der Signalstärke. Bei Erhitzung der Probe auf 200 °C mit einer Rate von 20 K/min sinkt die Signalintensität jedoch wieder um etwa zwei Drittel. Die PL-Intensität hängt bei der kristallinen Probe also hauptsächlich von der Temperatur ab.

Die Messung an der Probe 2.5TiS0 ließ, aufgrund einer schlechten Signalqualität, keine Änderungen des TA-Signals erkennen. Das PL-Signal hingegen unterlag deutlich weniger Schwankungen und konnte somit gut verfolgt werden. Die Anwesenheit von Isopropanol zeigt hier lediglich eine leichte Abschwächung des Signals, die ihre Ursache auch in üblichen Signalschwankungen haben könnte. Ähnlich wie bei P25 zeigt sich auch hier ein deutlicher Abfall der Signalstärke bei Erhitzen der Probe auf 200 °C (Abb. 6.19). Das Signal verschwindet innerhalb von 10 min fast vollständig.

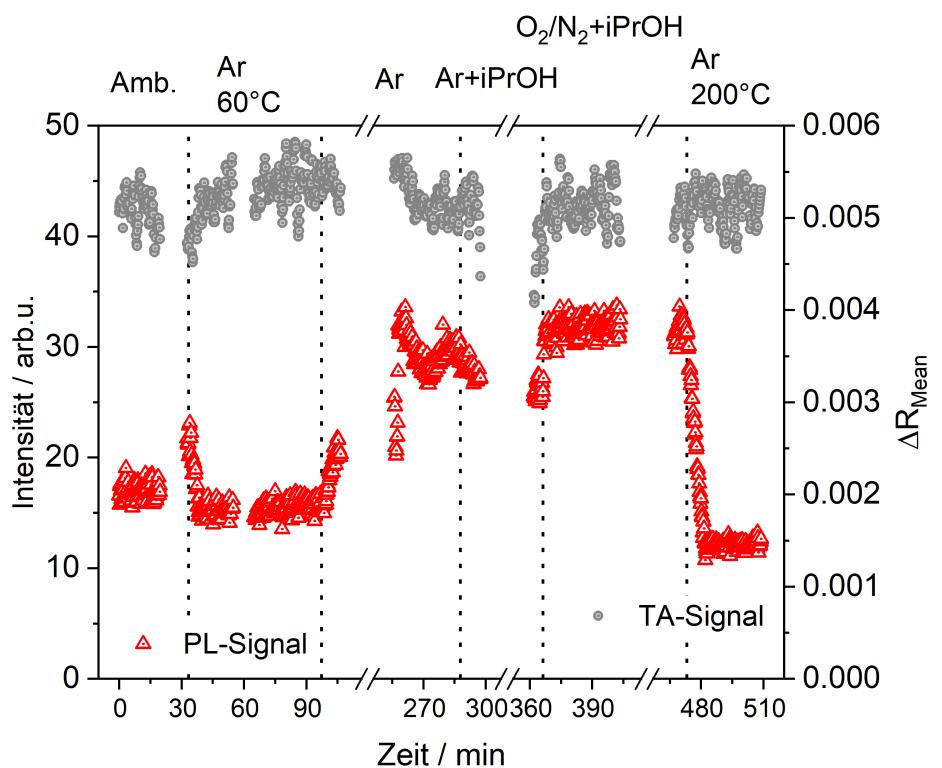


Abbildung 6.18: PL-Signalstärke der kristallinen Probe P25 bei unterschiedlichen Bedingungen.

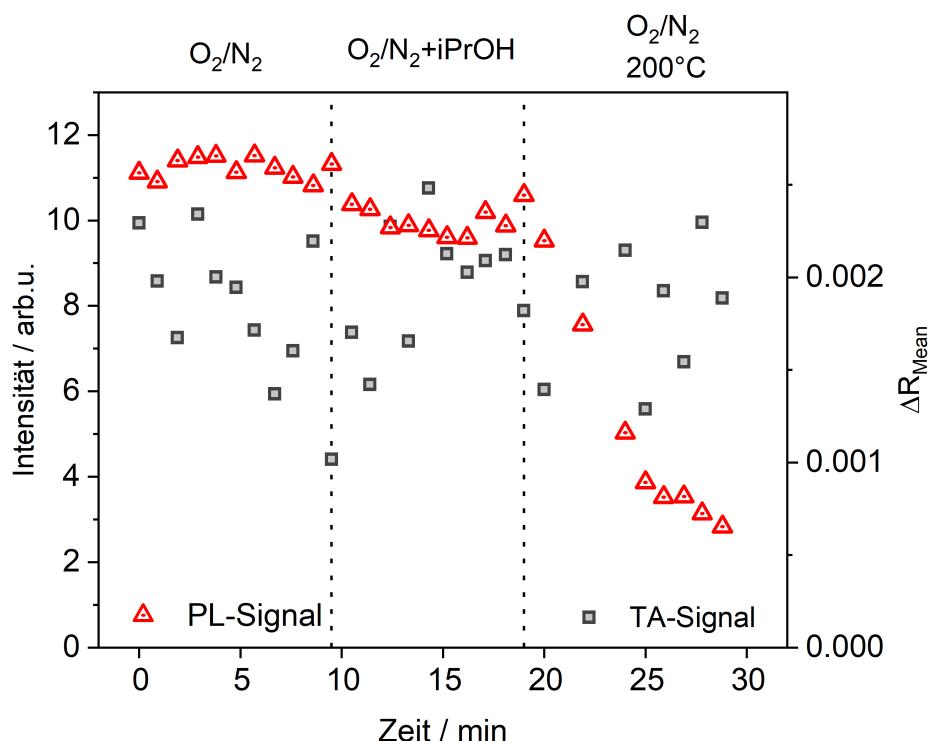


Abbildung 6.19: Signaländerung je nach Atmosphäre der Probe 2.5TiS0.

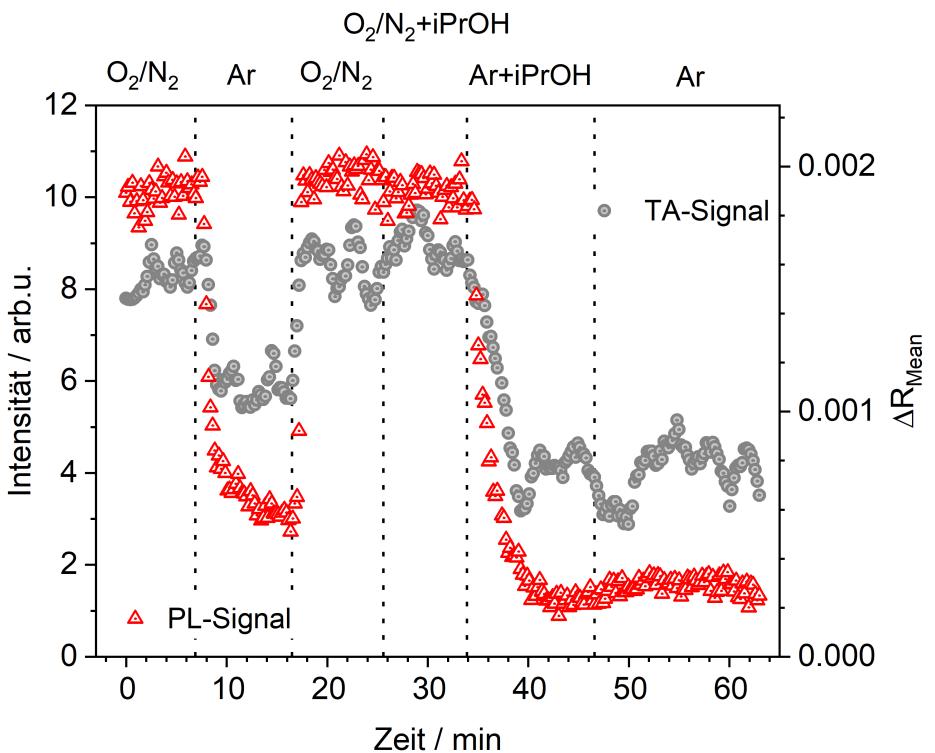


Abbildung 6.20: Signaländerung je nach Atmosphäre der Probe 2.5TiS0. Die Lumineszenzintensität folgt dem Verlauf des TA-Signals.

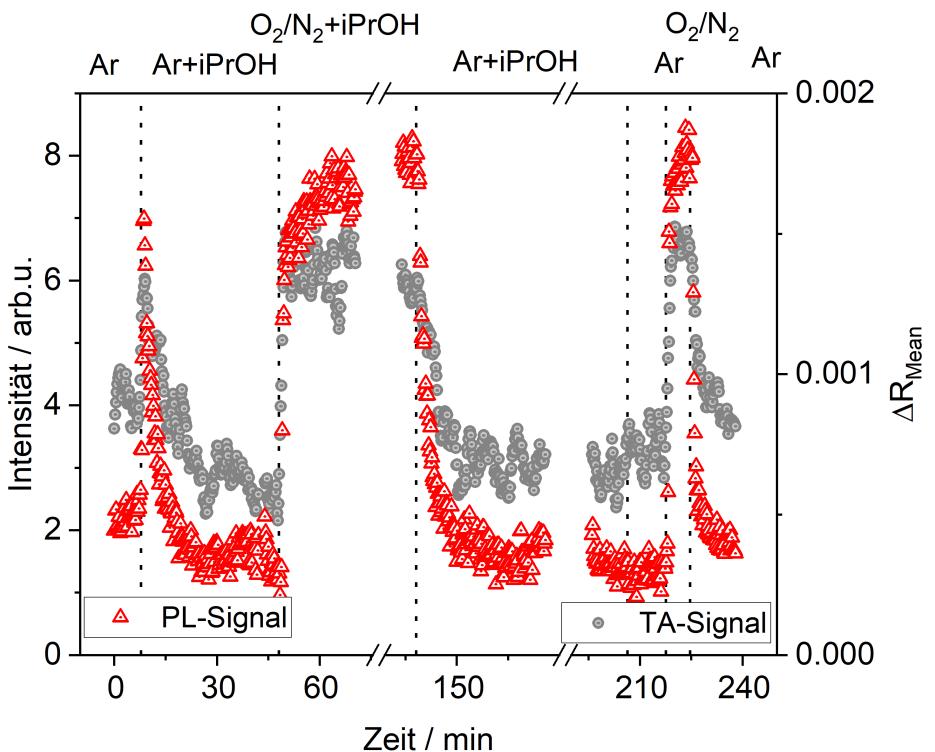


Abbildung 6.21: Signaländerung je nach Atmosphäre der Probe 1.5TiS0. Die Lumineszenzintensität folgt dem Verlauf des TA-Signals.

6. TRANSIENTE ABSORPTION

Die Anwesenheit von Sauerstoff wirkt sich stark auf die TA-Signale der Proben 2TiS0 und 1.5TiS0 aus. Auch die Signalstärke der Lumineszenz sinkt schlagartig ab, wenn Sauerstoff aus der Atmosphäre entfernt wird (Abb. 6.20 und 6.21). Bei erneuter Zugabe von Sauerstoff steigt auch hier die Intensität gut erkennbar auf den ursprünglichen Wert an. Bei Zuschalten von Isopropanol bleibt die Intensität unverändert. Ein Einfluss von Isopropanol kann also auch hier nicht beobachtet werden. Der Einfluss der Temperatur wurde aufgrund der möglichen Gelbfärbung bei diesen Proben nicht untersucht.

Nach Betrachtung der bisher durchgeführten Experimente lässt sich sagen, dass dieser *in situ* Aufbau sehr gut funktioniert. Die kristalline Probe reagierte nicht auf Änderungen der Atmosphäre, dafür aber in ihrem PL-Signal sehr deutlich auf Temperaturänderungen. Die geträgerten Proben reagieren ebenfalls in ihrem PL-Signal auf Erhitzen. Zusätzlich wird das TA-Signal hier in sauerstofffreier Atmosphäre stark abgeschwächt. Bei Zugabe von Sauerstoff wird die ursprüngliche Signalstärke wieder hergestellt. Eine Auswirkung von Isopropanol auf die Signalstärke konnte nicht zweifelsfrei festgestellt werden.

Die Lumineszenz wurde in dem Aufbau zur Messung der transienten Absorption zwar mitgemessen, ihre genaue spektrale Form sowie die Kinetik konnte allerdings nicht bestimmt werden. Zur genaueren Erforschung wurden die Proben in einem weiteren Experiment untersucht.

7 Photolumineszenz

Bei Materialien, deren angeregter Zustand zumindest teilweise strahlend zerfällt, lässt sich nach Anregung eine Emission messen. Das Emissionsspektrum ist oftmals charakteristisch für bestimmte Spezies. Der Zeitverlauf der Emission hängt von der Kinetik des angeregten Zustandes ab und lässt folglich Rückschlüsse auf Rekombinationsprozesse zu. Für titanoxidhaltige Systeme wurde in mehreren Studien ein PL-Signal beobachtet. Die Position der Emission variiert, je nach Studie, zwischen ca. 450 nm und 500 nm [38, 39]. Bouma et al. stellten einen Zusammenhang zwischen der Menge an verbundenen Titanzentren und der Position der Emissionsbande her [43].

Die Messungen der PL wurden mit freundlicher Hilfe von Julian Klein aus der Arbeitsgruppe von Prof. Gerd Bacher an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Die Energie der einfallenden Lichtquanten muss mindestens der Energie der Absorptionskante entsprechen. Angeregt wurden die Proben daher mit Licht einer Wellenlänge von 266 nm, sofern nicht anders angegeben. Die entsprechende Photonenergie von ca. 4.6 eV ist ausreichend, um alle verwendeten Proben anzuregen.

7.1 Lumineszenz unter Umgebungsbedingungen

Erste Messungen zur Beobachtung der Lumineszenz wurden unter Umgebungsbedingungen durchgeführt. Die gezeigten Ergebnisse sind bereits mit der zugehörigen Gerätewirkung korrigiert. Zu beachten ist, dass die Intensität des Signals hier nicht auf die Lumineszenzausbeute zurückgeführt werden kann. Anders als bei Messungen in Transmission kann man keinen absoluten Zusammenhang zwischen gemessener Intensität und Konzentration der Emittoren herstellen. Verändert man den experimentellen Aufbau jedoch nicht, kann davon ausgegangen werden, dass die Spektren relativ zueinander verglichen werden können. Untersucht wurden verschiedene geträgergefüllte Proben, P25 und der reine Träger S0. Dabei wurden vier verschiedene Spektrenarten beobachtet, welche in normierter Form anhand exemplarischer Proben in Abb. 7.1 dargestellt sind. Die Lumineszenzmaxima befinden sich für alle Proben zwischen 450 nm und 600 nm. Die Spektren zeigen mehr oder weniger ausgeprägte Schultern im niedrigen

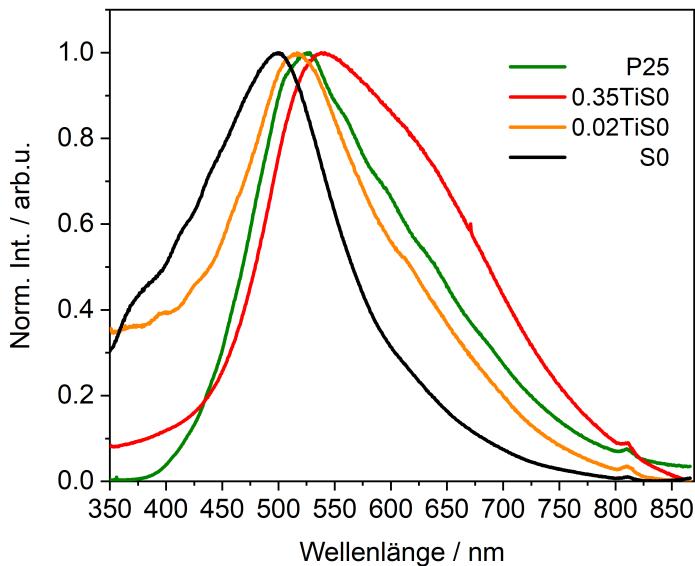


Abbildung 7.1: Normiertes PL-Signal verschiedener exemplarischer Proben.

und höherenergetischen Teil der Emission. Das Maximum der reinen Siliziumdioxidprobe (S0) befindet sich bei ca. 500 nm und somit bei der kleinsten Wellenlänge dieser Messreihe. In der hochenergetischen Flanke ist eine deutliche Schulter zu sehen. Das Maximum mit der größten Wellenlänge gehört zu der geträgerten Probe und liegt bei ca. 550 nm. Diese Probe zeigt eine deutliche Schulter im niederenergetischen Bereich und ähnelt in ihrer Form stark der in einer Studie berichteten Lumineszenz von Rutil [114]. Sie ähnelt allerdings auch der Lumineszenz von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in einer anderen Studie und wird hier in Verbindung mit Oberflächen-OH-Gruppen gebracht [115]. Dies wirft natürlich die Frage auf, ob die Lumineszenz direkt mit Titan in Zusammenhang steht oder ihre Ursache in einer anderen Spezies hat. Die kristalline Probe hat ihr Maximum bei ca. 525 nm und stimmt in seiner Form gut mit der Literatur überein [114, 116]. Im Allgemeinen wird die Lumineszenz in Titandioxidmaterialien einem LMCT-Übergang zugeschrieben [39]. Das Emissionsspektrum der hier ebenfalls gezeigten Probe 0.02TiS0 scheint eine Mischung aus dem Spektrum des reinen Trägers und dem der geträgerten Proben zu sein. Das Maximum ist hier bei etwa 515 nm.

Abb. 7.2 (links) zeigt die absolut gemessenen Intensitätsverläufe, um einen Eindruck der Emissionsstärken der unterschiedlichen Proben zu bekommen. Die absoluten Intensitäten sind, wie oben erwähnt, allerdings nur als grobe Richtwerte zu betrachten. Der reine Träger S0 zeigt tatsächlich die stärkste Emission, obwohl bei der Anregungswellenlänge keine wesentliche Absorption beobachtet wurde.

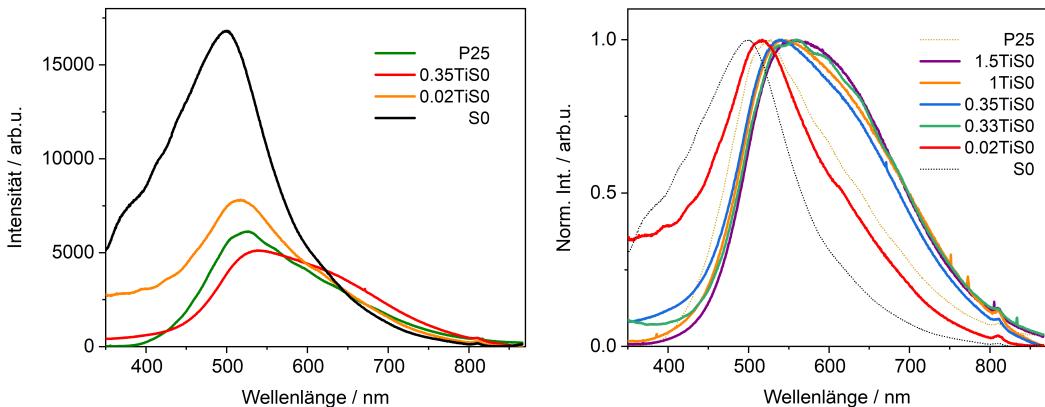


Abbildung 7.2: Links: Gemessene Signalstärke der in Abb. 7.1 gezeigten Proben. Rechts: Lumineszenzspektren aller geträgerierten Proben. Die Spektren des Trägers S0 und der kristallinen Probe P25 sind zum Vergleich als gepunktete Linien eingetragen.

Abb. 7.2 (rechts) zeigt die normierten Emissionsspektren aller beladenen Proben im Vergleich. Zwischen den Proben ist, bis auf die Probe 0.02TiS0, kein wesentlicher Unterschied zu erkennen. Die Beladung scheint also keinen entscheidenden Einfluss auf das Emissionsspektrum zu haben. Bei einigen Messungen wurde eine Wellenstruktur beobachtet (s. 0.33TiS0 in Abb. 7.2 (rechts)). Eine Systematik des Auftretens konnte nicht festgestellt werden. Nimmt man an, es handele sich um ein Interferenzmuster aus einer Überlagerung verschiedener Emittoren und betrachtet die Abstände der Positionen der Maxima λ_1 und λ_2 , so erhält man mit

$$(n + 1)\lambda_1 = n\lambda_2 \quad \text{und} \quad (7.1)$$

$$d = n\lambda_2 \quad (7.2)$$

Strukturen einer charakteristischen Größe d von ca. $10 \mu\text{m}$. Diese Größenordnung stimmt gut mit den in REM-Bildern beobachteten Teilchengrößen überein.

7.2 Einfluss der Anregungswellenlänge

Einige ausgewählte Proben wurden in einem weiteren Experiment zusätzlich mit einer anderen Wellenlänge angeregt, um zu untersuchen, ob dies eine Auswirkung auf das Emissionsspektrum hat. Abb. 7.3 zeigt die normierten Spektren von drei ausgewählten Proben (P25, 0.35TiS0 und S0) bei Anregung mit 325 nm (Anregung:

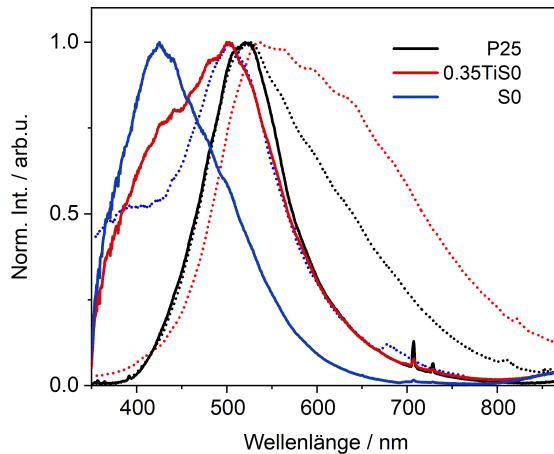


Abbildung 7.3: PL-Spektren nach Anregung mit 325 nm (durchgezogen) und nach Anregung mit 267 nm (gepunktet).

Helium-Cadmium Laser IK5451R-E, Kimmon; Detektion: Horiba iHR320 & Horiba Symphony II). Zum Vergleich sind die Spektren derselben Proben bei der üblichen Anregungswellenlänge von 266 nm gepunktet dargestellt. Die absolute Intensität zwischen den verschiedenen Messungen lässt sich hier nicht vergleichen, da sie in verschiedenen Aufbauten erhoben wurden. Es fällt sofort auf, dass sich die normierten Spektren unterschiedlicher Anregungswellenlänge stark voneinander unterscheiden. Bei dieser Anregungswellenlänge tritt die oben beobachtete niederenergetische Schulter der titanhaltigen Proben nicht auf. Die Photonenenergie der Anregung ist hier niedriger als die Bandlücke isolierter Titandioxidspezies. Möglicherweise besteht also ein Zusammenhang dieser Spezies zu der niederenergetischen Schulter. Das Spektrum der kristallinen Probe hat sich ansonsten kaum verändert. Die geträgte Probe, sowie der reine Träger zeigen nun eine im Verhältnis deutlich stärkere Schulter bei kleineren Wellenlängen.

7.3 Einfluss der Atmosphäre

Auch bei diesen Messungen soll die Auswirkung der Atmosphärenänderung auf das Signal untersucht werden. Die weiter oben beschriebenen Trends lassen sich auch hier wiederfinden. Die Änderung von Inertatmosphäre (Stickstoff) zu sauerstoffhaltiger Atmosphäre bewirkt einen instantanen Anstieg der Lumineszenzintensität um ca. das dreifache (Abb. 7.4 (links)). Bei erneutem Herstellen einer Inertatmosphäre sinkt

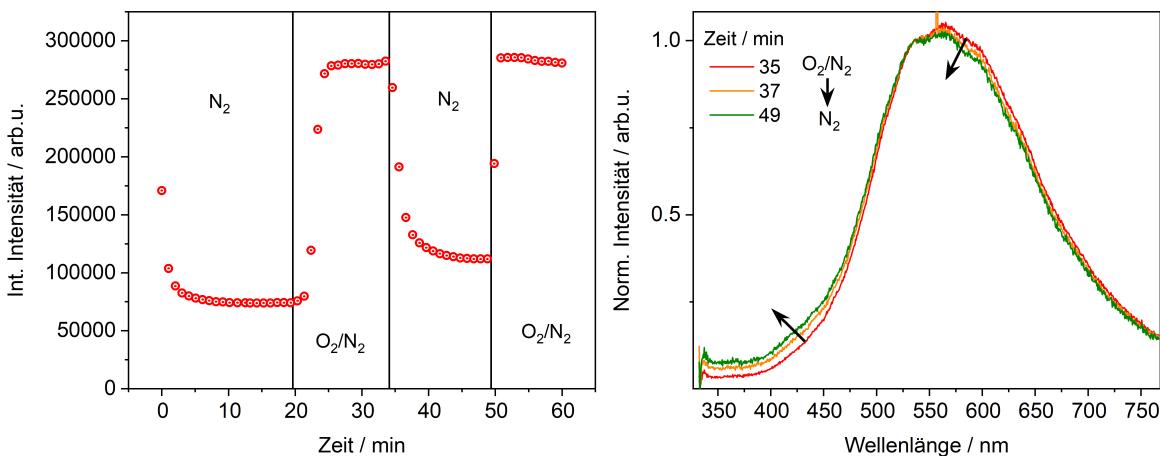


Abbildung 7.4: PL-Intensität (links) und Spektren (rechts) der Probe 2TiS0 bei Atmosphärenwechseln zwischen Inertgas und sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

die Intensität wieder. Dieser Wechsel kann mehrfach wiederholt werden.

Abb. 7.4 (rechts) zeigt die in diesem Experiment gemessenen PL-Spektren in normierter Form. Es sind sehr feine Unterschiede zwischen der PL in sauerstoffhaltiger und sauerstofffreier Atmosphäre zu beobachten. Die niederenergetische Schulter nimmt relativ gesehen leicht ab, während die höherenergetische Schulter leicht zunimmt. Dieser Effekt tritt zwar zuverlässig und reproduzierbar auf, ist jedoch sehr schwach und kann unter Umständen auch auf eine Verzerrung durch Normierung bei Intensitätsabnahme zurückgeführt werden.

Der Wechsel in Anwesenheit von Sauerstoff zwischen Isopropanolhaltiger und Isopropanolfreier Atmosphäre zeigt in dieser Messreihe, im Gegensatz zur Messreihe der

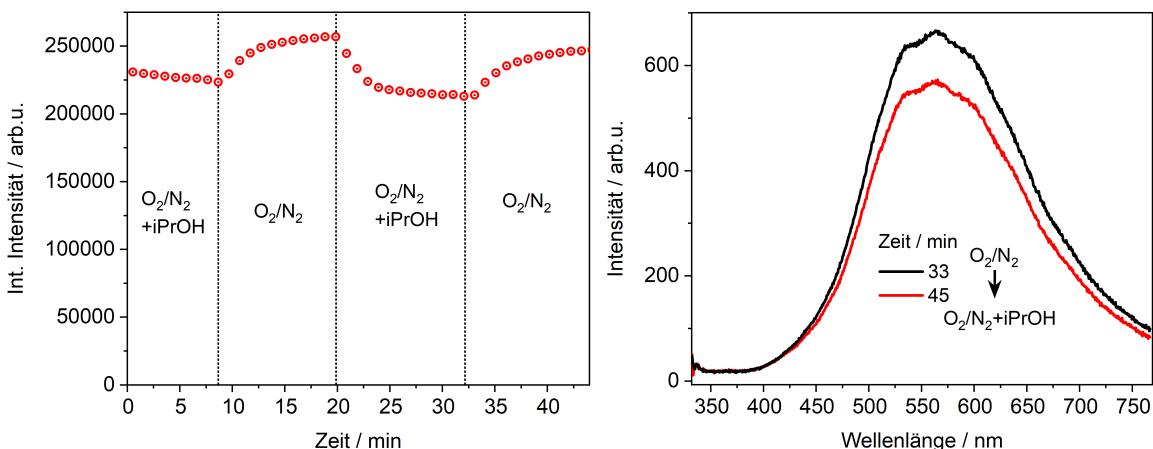


Abbildung 7.5: PL-Intensität (links) und Spektren (rechts) der Probe 2TiS0 in sauerstoffhaltiger Atmosphäre mit und ohne Isopropanol.

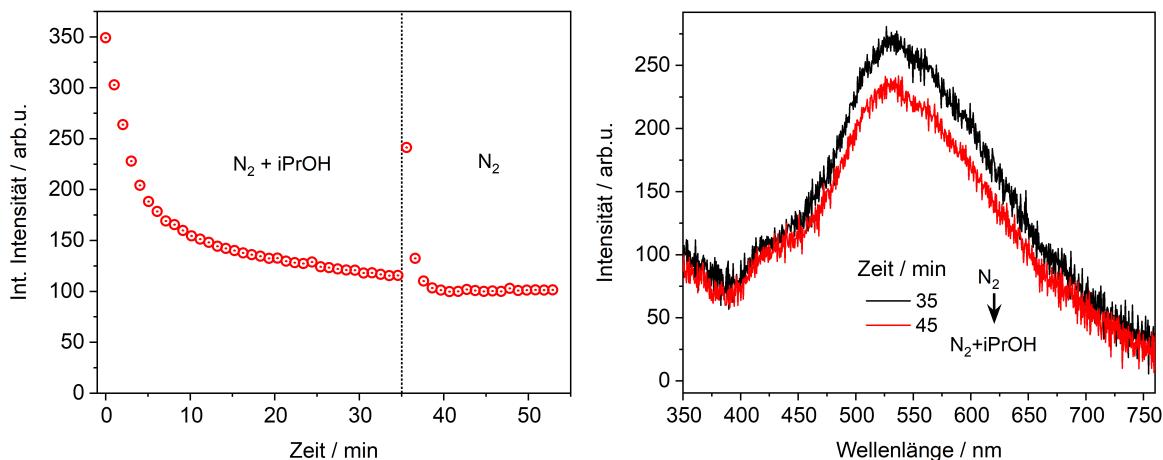


Abbildung 7.6: PL-Intensität (links) und Spektren (rechts) der Probe 2TiS0 unter sauerstofffreier Atmosphäre mit und ohne Isopropanol.

transienten Absorption, eine Änderung der Lumineszenzintensität (Abb. 7.5 (links)). Die Abschwächung des Signals in Anwesenheit von Isopropanol ist dabei aber deutlich geringer als bei dem Wechsel zwischen sauerstoffhaltiger und sauerstofffreier Atmosphäre und die Spektren sind qualitativ nicht voneinander zu unterscheiden (Abb. 7.5 (rechts)).

In sauerstofffreier Atmosphäre lässt sich kein eindeutiger Unterschied der spektralen Form oder Intensität feststellen (Abb. 7.6). Bei Umschalten von Stickstoff und Isopropanol zu reinem Stickstoff kommt es zu einem kurzfristigen, aber starken Anstieg der Signalintensität. Dies ist vermutlich auf Restsauerstoff in bis dahin unbenutzten Leitungsabschnitten zurückzuführen.

Die Lumineszenzspektren der geträgerten Proben und P25 unterscheiden sich deutlich. Bei Anregung unterhalb der Bandkante verschwindet die niederenergetische Schulter der titanhaltigen Proben. Auch für den reinen Träger wird ein starkes Signal gemessen. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass die Lumineszenz nicht ausschließlich im Zusammenhang mit Titandioxid steht. Die genauere Untersuchung der Lumineszenz bestätigte den Einfluss der Signalstärke von der Sauerstoffverfügbarkeit. Die Atmosphäre wirkt sich in geringem Maße auf die spektrale Form der Lumineszenz aus.

8 Diskussion und Ausblick

In den vorherigen Kapiteln wurden die Ergebnisse verschiedener Experimente zur Erforschung der photokatalytischen Aktivität und der ihr zugrunde liegenden Prozesse von auf Siliziumdioxid geträgerter Titandioxidspezies im Vergleich mit einem kristallinen System beschrieben. Ziel ist es, der Ursache der mehrfach berichteten höheren Aktivität der geträgerten Spezies auf den Grund zu gehen. In diesem Kapitel wird diskutiert, welche Schlüsse sich aus den Ergebnissen ziehen lassen und welche offenen Fragen verbleiben.

8.1 Ti/SBA-15 als Photokatalysator in der Isopropanol Oxidation

Es wurde eine Reihe an Ti/SBA-15-Photokatalysatoren mit Hilfe der Graftingmethode synthetisiert, die sich nur in ihrer Titanbeladung unterscheiden. Es konnte ein klarer Trend zwischen der eingesetzten Präkursormenge in der Synthese zur Oberflächenbeladung gezeigt werden. Unterhalb einer Beladung von 1.5 Ti/nm^2 konnte die Menge des in der Synthese benötigten Präkursor N_{Pr} näherungsweise aus dem linearen Zusammenhang

$$N_{Pr} = SD \cdot SA \cdot M_S \cdot 4 \cdot 10^{-6} \text{ mmol} \quad (8.1)$$

mit der spezifischen Oberfläche des Trägers SA in m^2/g , der Menge des Trägers M_S in g und der Oberflächenbeladung SD in cm^{-2} abgeschätzt werden. Die Verteilung der Titandioxidspezies auf der Oberfläche ist homogen und der Anteil an isolierten Spezies wächst mit niedrigerer Beladung. Bei sukzessiver Erhöhung der Beladung steigt zunächst der Oligomerisierungsgrad und erst nach drei aufeinanderfolgenden Graftingschritten konnten kristalline Strukturen nachgewiesen werden. Die Methode eignet sich also hervorragend, um gezielt Oberflächenspezies mit bestimmten Domänengrößen herzustellen.

Im Kapitel 4.3 wurde gezeigt, dass die Aktivität in der photokatalytischen Umwandlung von Isopropanol zu Aceton mit dem Titangehalt zunimmt. In der Literatur wird häufig die höhere photokatalytische Aktivität isolierter Zentren betont [76, 117],

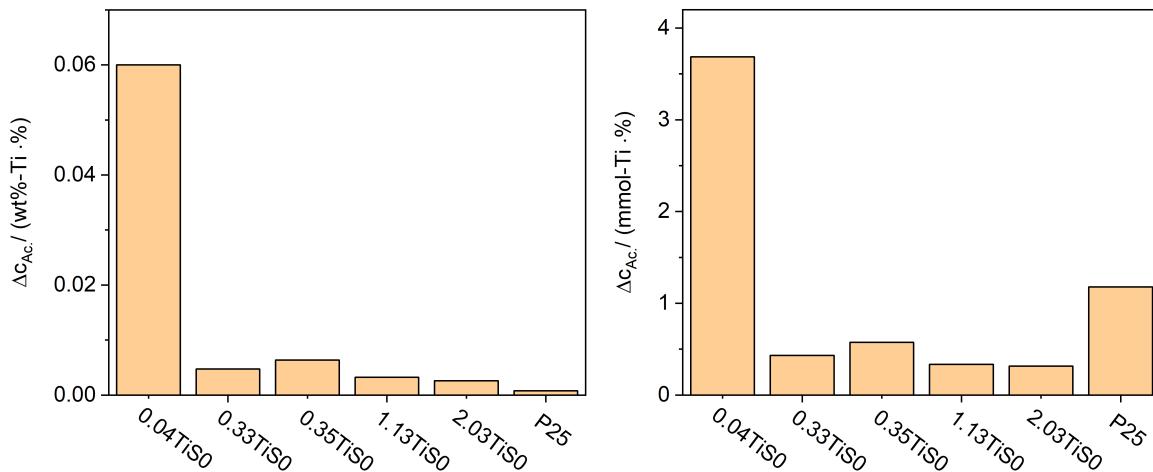


Abbildung 8.1: Aktivität in der Acetonproduktion verschiedener Proben, normiert auf ihren Titangehalt (links) und das an der Oberfläche verfügbare Titandioxid (rechts).

wobei die Aktivität der titanhaltigen Photokatalysatoren meist normiert auf ihren Titangehalt angegeben wird (sowohl für geträgerete, als auch für kristalline Proben) [76, 118]. Betrachtet man die Acetonproduktivitäten pro Massenanteil TiO_2 , scheint die am geringsten beladene Probe am aktivsten zu sein (Abb. 8.1 (links)). Die kristalline Probe ist in dieser Darstellung die inaktivste Probe. In diesem Fall ist es allerdings fraglich, ob die Normierung auf den Massenanteil Sinn ergibt. Geht es um die Bewertung der photokatalytischen Aktivität einer Spezies, wird P25 in dieser Darstellung deutlich unterschätzt. Die kristalline Probe P25 beinhaltet zwar deutlich mehr Titanatome, jedoch kann nur ein kleiner, sich an der Oberfläche befindlicher Bruchteil als aktive Zentren fungieren. Eine Betrachtung der Aktivität bezogen auf die an der Oberfläche verfügbaren Titandioxidspezies scheint hier also sinnvoller zu sein. Es wird angenommen, dass sich etwa zehn Titanatome pro Quadratnanometer auf der P25-Oberfläche befinden [119]. Weiterhin ist zu beachten, dass durch das Grafting bei den höher beladenen Proben durch Blockierung der Poren die Oberfläche schrumpft [120], sodass effektiv weniger Titanzentren verfügbar sind. Bezogen auf die an der Oberfläche befindlichen Titanatome ist P25 aktiver als alle geträgereten Proben, bis auf 0.04TiSO (Abb. 8.1 (rechts)). Die Ursache hierfür könnte in dem Absorptionsquerschnitt liegen, der aufgrund der höheren Dichte absorbierender Zentren in der kristallinen Probe deutlich höher ist. P25 hat eine Partikelgröße von etwa 340 nm

[121]. Die Eindringtiefe von Licht im UV-Bereich liegt schätzungsweise bei ca. 30 nm [122]. Bei gleichmäßiger Bestrahlung von allen Seiten könnten theoretisch also etwa 45 % der Titandioxidspezies von Licht erreicht werden. Da in diesem Halbleiter die durch Anregung frei beweglichen Ladungsträger zum Teil an die Oberfläche diffundieren und in Elektronen- oder Lochfallen gefangen werden [103, 123], kann man davon ausgehen, dass bei P25 deutlich mehr Ladungsträger zur Verfügung stehen. Möglicherweise ist dies der Grund dafür, dass P25 trotz einer deutlich kleineren Oberfläche aktiver ist als die meisten getragerten Proben. Bezogen auf das an der Oberfläche verfügbare Titandioxid ist die am niedrigsten beladene Probe jedoch immer noch deutlich aktiver als alle anderen Proben. Möglicherweise agieren kleinere Oligomere als nur ein aktives Zentrum. Da es bei der Probe 0.04TiS0 aufgrund der extrem geringen Beladung denkbar ist, dass hier fast ausschließlich Monomere vorliegen, ist die Anzahl der Titanatome nahezu gleich der Anzahl aktiver Zentren. Man stelle sich eine Probe vor, die gleich beschaffen ist wie 0.04TiS0 und die gleiche photokatalytische Aktivität hat, jedoch ausschließlich über dimere Titandioxidspezies verfügt, die ebenfalls je als ein aktives Zentrum fungieren. Die auf die verfügbare Titanmenge normierte Aktivität bei dieser fiktiven Probe wäre dann halb so hoch wie die von 0.04TiS0.

Letztendlich ist bei Betrachtung der Aktivität immer entscheidend, welche Eigenschaft untersucht werden soll. Besteht die aktive Spezies beispielsweise aus einem sehr teuren Material, kann es durchaus sinnvoll sein, die Stoffmenge des aktiven Materials zu minimieren („Atomökonomie“) und nach obigem Beispiel also eine Probe mit ausschließlich Monomeren herzustellen. Geht es allerdings nur darum, insgesamt eine hohe Aktivität zu erreichen, scheinen höhere Beladungen in diesem Fall die bessere Wahl zu sein. Eine hohe Produktivität ist in der Industrie jedoch nicht die einzige Anforderung an einen Katalysator. Zusätzlich ist es auch von großer Wichtigkeit, eine hohe Selektivität zu erreichen, da anderenfalls weitere Schritte zur Trennung der verschiedenen Produkte notwendig sind, die wiederum energieaufwändig sein können. DRIFTS-Messungen zeigten, dass es bei höheren Beladungen vermehrt zur Überoxidation zu Acetat kommt und bei P25 wurden sogar geringe Mengen CO₂ detektiert. Anhand theoretischer Überlegungen könnte man dies mit der Domänengröße der aktiven

8. DISKUSSION UND AUSBLICK

Zentren in Verbindung bringen. Bei Monomeren steht in einem aktiven Zentrum nach Anregung des LMCT-Übergangs lediglich ein Ladungsträgerpaar zur Verfügung. Erfolgt die Desorption nach Reaktion schnell, ist also nur ein Oxidationsschritt möglich. In größeren Oligomeren stehen direkt mehrere und in Halbleitern nahezu unbegrenzt Ladungsträger zur Verfügung. Mehrere aufeinander folgende Oxidationsschritte könnten dadurch begünstigt werden. Die Desorption von Aceton verläuft schnell, während Acetat auf der Oberfläche von Titandioxid vergleichsweise stabil ist. Somit kommt es durch Überoxidation zur Vergiftung des Katalysators [124]. Die Bindung von Acetat erfolgt zweizähnig [125]. Dies könnte ein weiterer Grund sein, warum bei den niedrig beladenen Proben mit vermehrt Monomeren weniger Acetat gefunden wird, da hier nur ein Adsorptionszentrum in unmittelbarer Umgebung gefunden wird.

Zeitaufgelöste *in situ* Experimente wurden durchgeführt, um zu untersuchen, ob die Relaxationskinetik und Wechselwirkungen des angeregten Zustandes mit Adsorbaten die Ursachen für unterschiedliche Aktivitäten sein könnten. Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit war es, in Teilen auch der COVID-19-Situation geschuldet, nicht möglich, allumfassende systematische Studien an den hergestellten Systemen durchzuführen. Erste Messungen zeigen jedoch, dass sich der Aufbau gut eignet, um die Wechselwirkungen mit verschiedenen Atmosphären zu untersuchen. Aktivitätsmessungen zeigten, dass Sauerstoff für die Reaktion unabdingbar ist. Es wurde also nach Wechselwirkungen des angeregten Zustandes mit Sauerstoff und Isopropanol gesucht. Es wurde festgestellt, dass das transiente Signal der Absorption bei den geträgerten Proben unter Inertatmosphäre stark abnimmt. Dieser Effekt wurde bei der kristallinen Probe nicht beobachtet. Die Photolumineszenz folgte dem gleichen Trend. Dies wurde in zwei unabhängigen Versuchsaufbauten in Duisburg und Berlin bestätigt.

In den DRIFTS-Spektren taucht die Acetonbande auch ohne Sauerstoff auf, jedoch wird kaum Aceton in der Gasphase beobachtet. Das spricht dafür, dass die Oxidationsreaktion zumindest zum Teil auch ohne oder mit Restsauerstoff stattfindet. Ist kein Gasphasensauerstoff vorhanden, führt dies unweigerlich zu einer Reduktion des Photokatalysators. Bei Reaktionen unter Sauerstoffschluss wird dieser Effekt als Blaufärbung des Materials beobachtet, welche gefangenen Elektronen in Ti^{3+} -Oberflächenzentren zugeschrieben wird [126, 127]. In kristallinen Proben ist es denk-

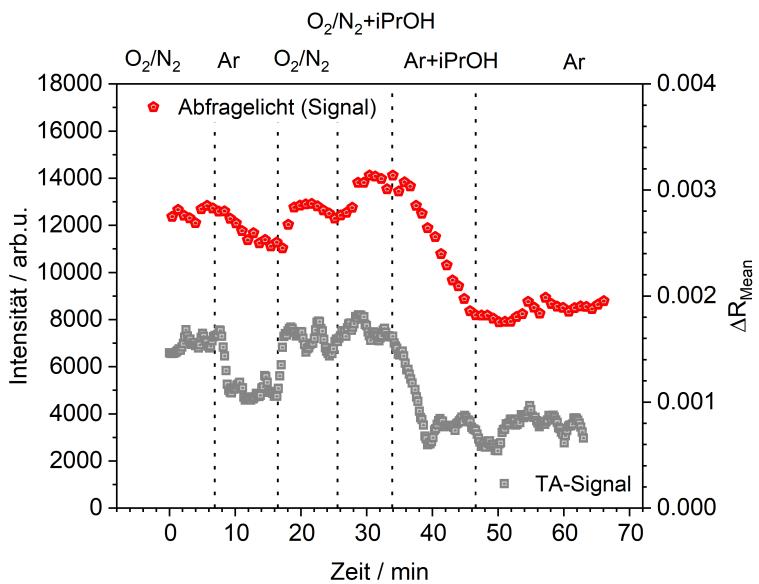


Abbildung 8.2: Verlauf der integrierten Weißlichtintensität während einer Messung an der Probe 2TiS0.

bar, dass die aus der Isopropanoloxidation zurückgebliebenen Elektronen mit Löchern aus dem Kristallinneren rekombinieren, weshalb hier kein Zusammenhang zwischen Sauerstoffkonzentration und TA-Signal festgestellt wird. Aufgrund der isolierenden Eigenschaft des Siliziumdioxids ist dies in den geträgerten Spezies jedoch nicht möglich. Die Ansammlung der Ladungsträger müsste in einer Blaufärbung des Pulvers resultieren [126]. Tatsächlich wird je nach Atmosphäre eine Intensitätsänderung des reflektierten Weißlichtspektrums beobachtet (Abb. 8.2). Dies könnte ein weiteres Indiz sein, dass das Signal aufgrund einer Reduktion des Materials schwächer wird. Der Verlauf der Weißlichtintensität stimmt allerdings nicht genau mit dem der TA überein. Zum Beispiel ist ein Intensitätsanstieg bei Zuschalten von Isopropanol zu O_2/N_2 zu sehen. Anhand der vorliegenden Daten können diesbezüglich keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden. Um genauere Aussagen treffen zu können, wären weitere Kinetikmessungen hilfreich.

Zeitaufgelöste Messungen unter Umgebungsbedingungen belegen, dass die Relaxationsdynamiken der kristallinen Probe und der selbst hergestellten geträgerten Proben verschieden sind. Der Zerfall des angeregten Zustandes der kristallinen Probe folgt einem Prozess zweiter Ordnung, während die Kinetik der geträgerten Probe besonders für kurze Zeiten nach der Anregung stark davon abweicht. Nimmt man an, es handele

8. DISKUSSION UND AUSBLICK

sich bei dem gemessenen Zerfall um eine Überlagerung aus zwei unabhängigen Spezies, so lässt sich der Zerfall gut mit der Funktion für Prozesse zweiter Ordnung (Fkt. 6.8) und einer monoexponentiellen Funktion (Fkt. 2.4) anpassen. Die entsprechende Lebensdauer des monoexponentiellen Anteils beträgt ca. 2 ps, deutet auf einen paarigen Zerfall hin und könnte den molekülähnlichen Charakter der isolierten Titandioxidspezies widerspiegeln. Der Zerfall zweiter Ordnung der etwas langsamer zerfallenden Komponente deutet auf einen nicht-paarigen Zerfall hin. Ohne ein genaues kinetisches Modell kann allerdings nur spekuliert werden. Die kristalline und geträgerete Probe unterscheiden sich ebenfalls in ihrem Spektrum. Um den kompletten spektralen Verlauf der geträgereten Probe auflösen zu können, wäre eine Abänderung des Messbereiches notwendig. Es lässt sich aber auch so erkennen, dass das Maximum der geträgereten Proben zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist und diese bei höheren Wellenlängen kaum ein Signal zeigen. Das breitbandige Signal der kristallinen Probe passt gut zu der Bänderstruktur im Gegensatz zu diskreteren Übergängen zwischen Orbitalen in molekülartigen Spezies.

Dass die gemessene PL-Intensität aus dem Anregungs-Abfrage-Experiment sich sehr ähnlich wie die TA-Intensität verhält, lässt einen gemeinsamen Ursprung vermuten. Die niederenergetische Schulter tritt bei Anregung mit einer Wellenlänge oberhalb der Absorptionskante nicht auf und lässt ebenfalls eine Verbindung dieses Anteils mit Titandioxidspezies vermuten. Bestärkt wird diese Vermutung dadurch, dass eben dieser niedrigerenergetische Anteil unter Inertatmosphäre, in der auch das TA-Signal verschwindet, abzunehmen scheint. Interessant wäre es, die Kinetik der Lumineszenz zu untersuchen, um herauszufinden, ob es sich bei den verschiedenen Lumineszenzbeiträgen um unabhängige Spezies handelt und ob die Zerfallsdynamik mit derjenigen der TA in Verbindung gebracht werden kann. Die Tatsache, dass der reine Träger sogar eine stärkere Lumineszenz als die titanhaltigen Spezies zeigt und dass die für Titandioxid beobachteten Spektren in ähnlicher Weise auch bei anderen Metalloxiden beobachtet werden [115, 128], zieht den direkten Zusammenhang zwischen dem LMCT-Übergang der Titandioxidspezies und der Lumineszenz in Zweifel. Da Siliziumdioxid bei der Anregungswellenlänge von ca. 270 nm aufgrund der deutlich größeren Bandlücke eigentlich kein Licht absorbieren dürfte, muss die Lumineszenz

hier von Defektstellen oder Ähnlichem ausgehen. In einigen Veröffentlichungen wird eine ähnliche Lumineszenz Oberflächen-OH-Gruppen zugeschrieben [115]. In jedem Falle scheint die genaue Herkunft der Emission in TiO₂-Materialien noch nicht geklärt zu sein.

8.2 Kommentare zu den Versuchsaufbauten

Um einzelne Prozesse einer Reaktion genauer zu untersuchen, ist es von großem Vorteil, die Bedingungen im Experiment einfach variieren zu können. Wegen der sehr kurzen Zeitskalen, auf denen die photokatalytischen Reaktionen vonstatten gehen, wurde angestrebt, die hergestellten Systeme mit in situ-Untersuchungsmethoden zur Messung der transienten Absorption und Photolumineszenz zu untersuchen. Durch diese in situ-Aufbauten war es möglich, die Signaländerungen bei Atmosphärenwechsel in Echtzeit zu verfolgen. Da genauere Untersuchungen zeitlich nicht möglich waren, dienten die bisher durchgeführten Experimente vor allem auch der Überprüfung der Versuchsaufbauten. In mehreren Messungen konnten klar erkennbare Signale detektiert werden, die sich gut reproduzieren ließen. Der Verlauf der Kinetik ließ sich bei den Messungen der transienten Absorption gut beobachten (s. Abb. 6.9). Sowohl bei der Messung der Lumineszenz, als auch der transienten Absorption konnten direkte Reaktionen der Signale auf die Änderung der Atmosphäre beobachtet werden. Um heterogene Systeme jedoch eingehender untersuchen zu können, ist eine verbesserte Signalqualität notwendig. Insbesondere bei Proben mit einer hochenergetischen Absorptionskante, wie es bei den vorliegenden Materialien der Fall ist, gestaltete sich dies als schwierig, da die Erzeugung ultravioletter Laserpulse in diesem Aufbau keine allzu hohe Intensität zuließ. Des weiteren bestand ein Zusammenhang zwischen TA-Signal und dem Spektrum der Abfragepulse. Im Sinne der Reproduzierbarkeit sollte eine Möglichkeit gefunden werden, diese Abhängigkeit zu eliminieren.

Die Isopropanoloxidation eignet sich aufgrund des geringen Gefahrenpotentials der beteiligten Stoffe und der guten Durchführbarkeit gut als Testreaktion für Photokatalytische Reaktionen, hat industriell gesehen allerdings keine große Bedeutung. Idealerweise kann der Versuchsaufbau nach Optimierung dafür eingesetzt werden, weitere Reaktionen und Systeme zu untersuchen. Im Grunde können beliebige gas-

8. DISKUSSION UND AUSBLICK

förmige Reaktanten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen eingesetzt werden. In vielen Veröffentlichungen wird von der photokatalytischen Aktivität von TiO₂ in der CO₂-Reduktion berichtet [58, 59]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden an den vorliegenden Systemen erste Untersuchungen der Aktivität in dieser Reaktion durchgeführt (Anhang A.4).

9 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, die zugrunde liegenden Prozesse der Photokatalyse geträgerten Titandioxids auf mesoporösem Siliziumdioxid genauer zu untersuchen, und zu erforschen, was diese Systeme von kristallinen Strukturen unterscheidet. Zu diesem Zwecke wurde zunächst eine Reihe titanhaltiger Photokatalysatoren, in verschiedener Menge auf der Oberfläche verankert, synthetisiert und umfassend charakterisiert. Die Synthesemethode erwies sich dabei als zuverlässig sowohl in dem Erreichen der gewünschten Beladung, als auch der homogenen Verteilung der Oberflächenspezies. Es wurde bewiesen, dass die vorliegenden Proben bei der Oxidation von Isopropanol zu Aceton als Photokatalysatoren aktiv sind. Dabei wurde ein Zusammenhang der Produktivität mit der Titanbeladung gezeigt. Je höher die Titanbeladung ist, desto mehr Isopropanol wird zu Aceton umgesetzt. Unter sauerstofffreier Atmosphäre konnte keine Reaktion beobachtet werden. In Untersuchungen zu oberflächengebundenen Spezies wurde gezeigt, dass die Selektivität der Reaktion mit geringerer Beladung zunimmt. Die Aktivität der kristallinen Probe nimmt mit der Zeit ab. Dies ist möglicherweise auf die Überoxidation zu Acetat und der damit einhergehenden Blockierung aktiver Zentren zurückzuführen. Zur genaueren Untersuchung der zugrunde liegenden Prozesse wurden in Zusammenarbeit mit anderen Gruppen zeitaufgelöste optische *in situ*-Experimente entworfen, aufgebaut und getestet. Angestrebte umfassendere Untersuchungen an den synthetisierten Proben konnten im Rahmen dieser Arbeit noch nicht durchgeführt werden. Es zeigt sich in wenigen Messungen jedoch bereits deutlich, dass der Versuchsaufbau funktioniert, und erste Ergebnisse konnten vorgelegt werden. Isopropanol scheint die Signale der transienten Absorption und Photolumineszenz nicht zu beeinflussen. Die Anwesenheit von Sauerstoff hat jedoch eine deutliche und instantane Auswirkung auf die transiente Absorption und die Photolumineszenz und damit auch auf die diesen zugrunde liegenden elektronischen Eigenschaften. Deren Verständnis ist wiederum für die Optimierung photokatalytischer Reaktionen von großer Bedeutung. Diese Vorversuche können die Grundlage für weitergehende Untersuchungen sein, die dann unter optimierten Bedingungen erfolgen können.

A Anhang

A.1 Zusätzliche REM-Bilder

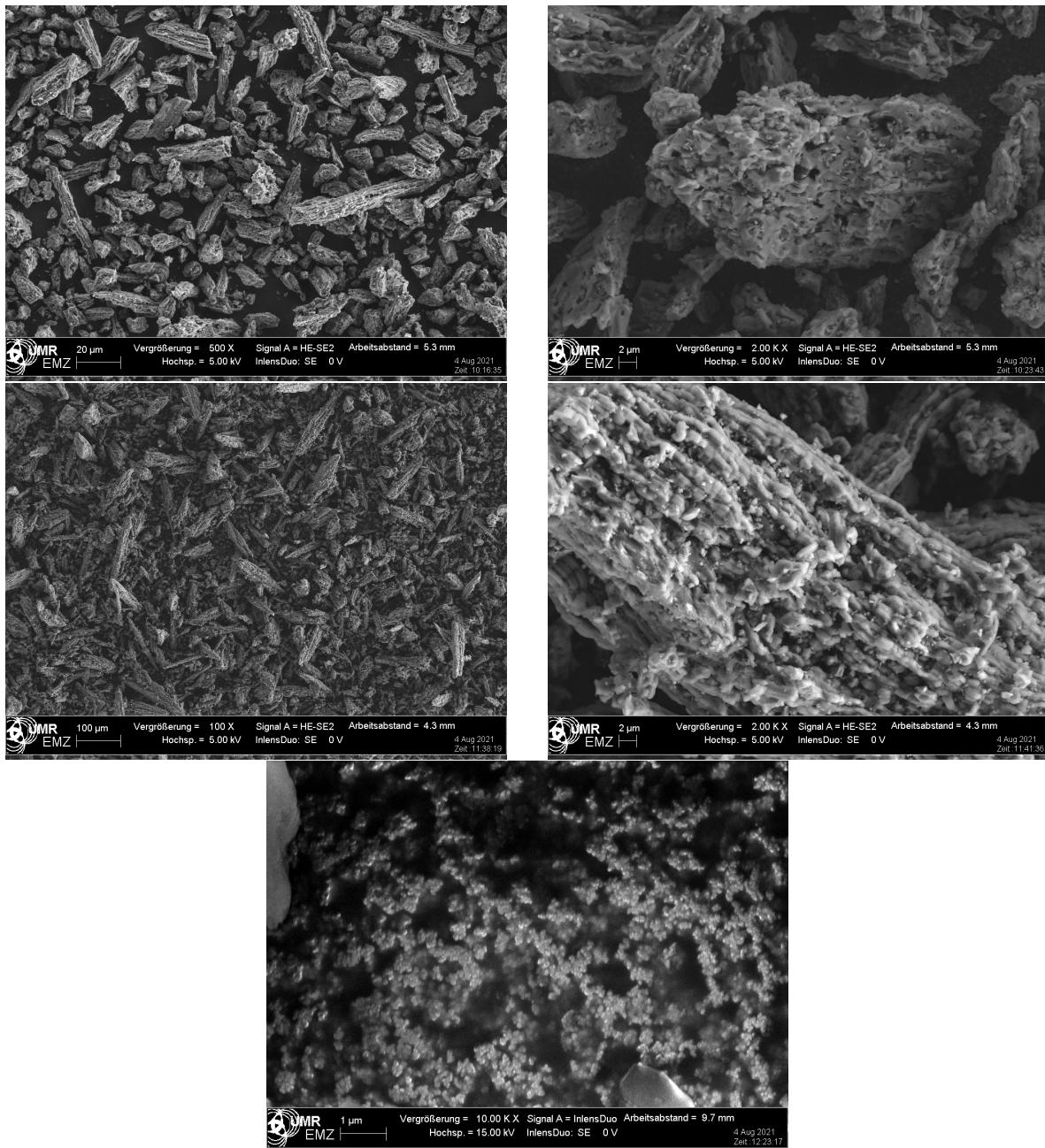


Abbildung A.1: REM-Bilder. Erste Zeile: 2TiSO 500 X (links) und 2000 X (rechts). Zweite Zeile 0.33TiSO 100 X (links) und 2000 X (rechts). Dritte Zeile: 0.33TiSO 10000 X.

Abb. A.1 zeigt REM-Aufnahmen zwei beispielhafter geträgerter Proben. Die Partikel sind etwa 10 bis 20 μm groß. Bei näherer Betrachtung wird eine Löcherstruktur sichtbar. In den Randbereichen der Probe waren außerdem Partikel zu sehen, die deutlich kleiner als ein Mikrometer waren.

A.2 Variation der Träger

Im Verlauf dieser Arbeit wurden zusätzlich noch andere Träger hergestellt. S1 und S2 sind selbst hergestellte mesoporöse Silikamaterialien mit spezifischen Oberflächen von $744 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $798 \text{ m}^2/\text{g}$, haben aber eine zu breite Porenverteilung, um als SBA-15 bezeichnet werden zu können. S3 ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) ist kommerzielles „fumed silica“ mit vergleichsweise geringer spezifischer Oberfläche. Die Absorptionsspektren aller Proben sind in Abb. A.2 dargestellt. Die Absorptionsspektren des Titandioxids auf S3 sind in ihrer Intensität trotz der teilweise hohen Beladung sehr niedrig. Da die Oberfläche dieses Trägers deutlich kleiner ist, ist der Stoffmengenanteil bei gleicher Oberflächenbeladung ebenfalls kleiner. Da die Intensität des Absorptionssignals von dem

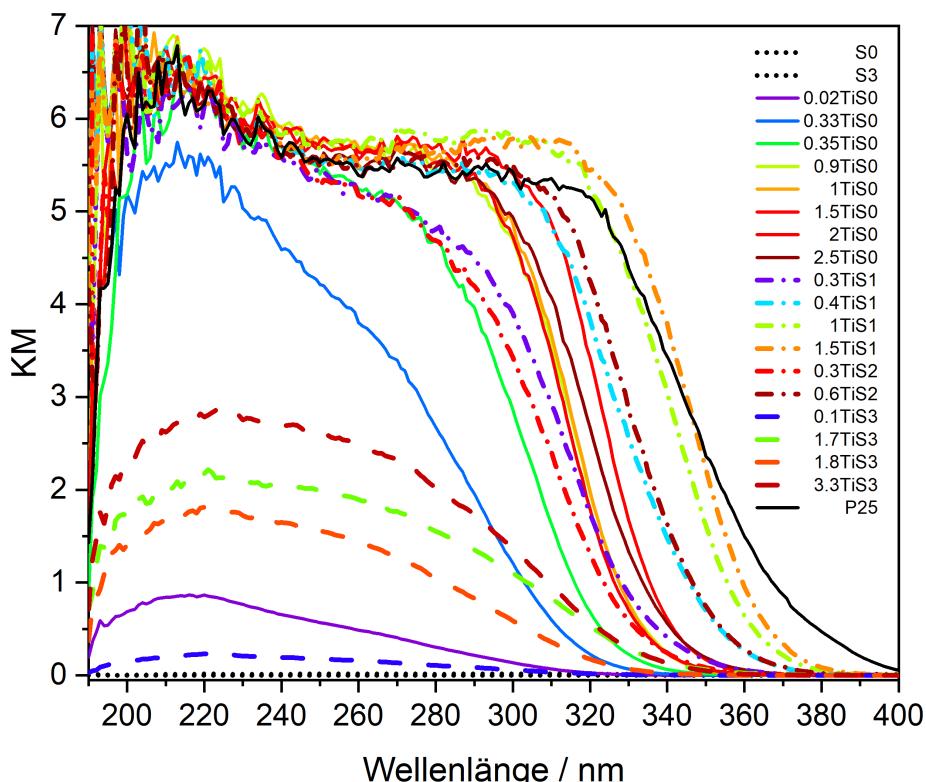


Abbildung A.2: UV-VIS-Spekturen aller synthetisierten geträgerten Proben.

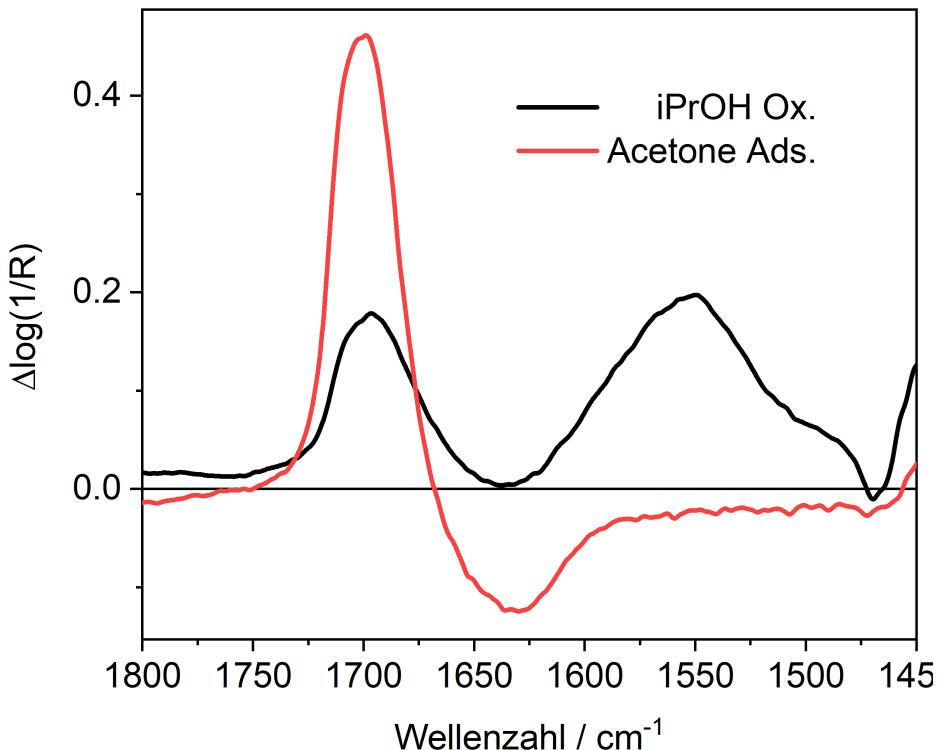


Abbildung A.3: DRIFTS-Spektrum adsorbierten Acetons auf 2TiS0 im Vergleich zu den bei der Isopropanoloxidation auftretenden Signalen.

Stoffmengenanteil abhängt, entspricht die geringere Intensität also der Erwartung. Die Absorptionsspektren der Proben unterscheiden sich auch in Ihrer Form deutlich von den Proben auf mesoporösem Siliziumdioxid. Sie weisen einen deutlich flacheren, undefinierteren Verlauf auf. Ein linearer Teil ist nicht auszumachen.

A.3 Aceton Adsorption

Nach Adsorption von Aceton an der Oberfläche einer geträgerten Probe entsteht eine Bande bei ca. 1700 cm^{-1} (Abb. A.3). Diese Bande stimmt gut mit der bei der Isopropanoloxidation beobachteten Bande überein.

A.4 CO_2 Reduktion

Es wurde in vielen Studien bereits berichtet, dass Titandioxid als Photokatalysator in der CO_2 -Reduktion aktiv ist [70, 129, 130]. Die Aktivität geträgerter Spezies soll größer sein, als die kristalliner Proben. Die photokatalytische Reduktion von CO_2

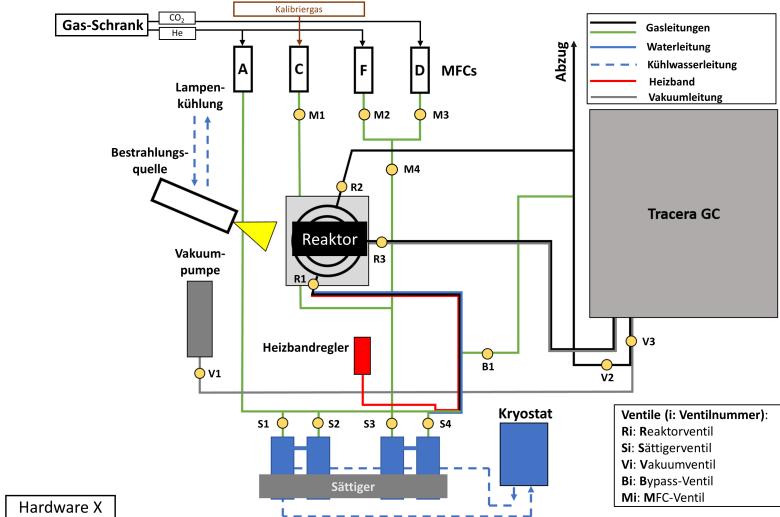


Abbildung A.4: Versuchsaufbau zur Messung der Aktivität in der photokatalytischen CO₂-Reduktion. Entnommen und übersetzt aus N. G. Moustakas et. al, Hardware X, (in Bearbeitung).

zu höherwertigen Molekülen ist von großem Interesse. Sonnenenergie könnte so chemisch gespeichert und bei Bedarf wieder freigesetzt werden. Möglicherweise könnten in Zukunft so auch kostengünstig Kohlenwasserstoffe zur kommerziellen Nutzung hergestellt werden. Die Untersuchung und das genauere Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse ist für diese Reaktion also von besonderem Interesse. Die oben beschriebenen Experimente sind ideal für diese Zwecke. Im Rahmen dieser Arbeit sollte auch diese Reaktion genauer untersucht werden. Bei der Messung der Aktivität kam es allerdings zu einigen Problemen, sodass dieses Vorhaben nicht abgeschlossen werden konnte. Dennoch sollen Zwischenergebnisse im Folgenden gezeigt werden.

Als Hauptprodukte bei der CO₂-Reduktion auf Titandioxid werden CO oder Methan genannt [59, 131]. Die Produktivität bewegt sich dabei in einer Größenordnung von weniger als 10 µmol g⁻¹ h⁻¹ [132]. Um solch kleine Mengen messen zu können, ist eine empfindliche Messtechnik notwendig. In den für diese Arbeit durchgeführten Messungen kam dafür ein Gaschromatograph mit sowohl einem BID- als auch einem FID-Detektor zum Einsatz. Zusätzlich muss auf eine hohe Reinheit der Versuchskammer, aller Leitungen sowie der Gasversorgung geachtet werden. Da CO₂ eine thermodynamisch sehr stabile Verbindung ist, reagieren andere Kohlenstoffverbindungen meist bevorzugt. Kleine Verunreinigungen können also die Versuchsergebnisse ent-

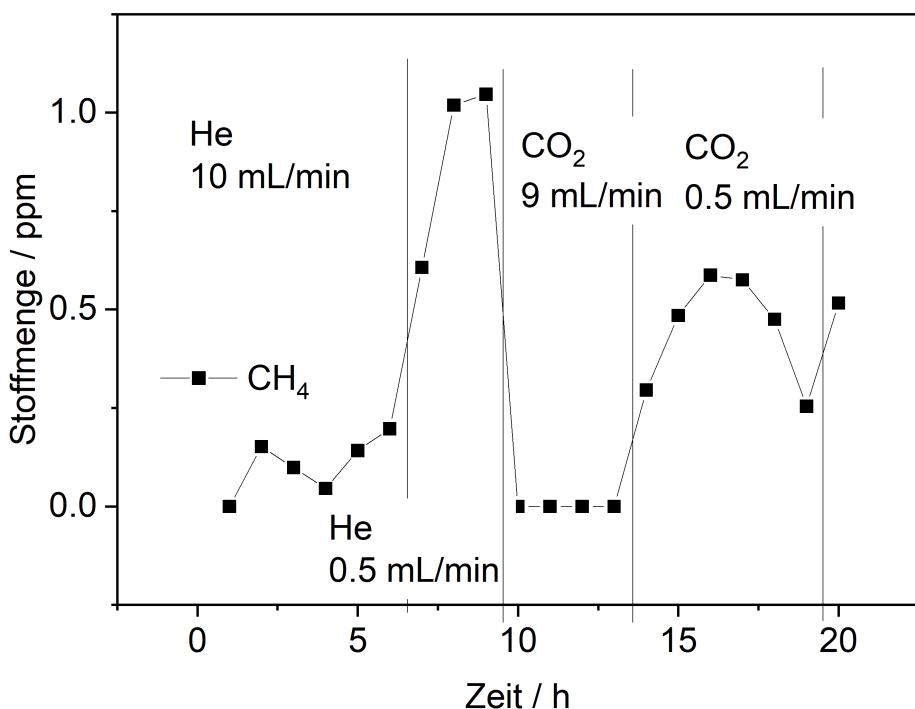


Abbildung A.5: Messung im Flussmodus.

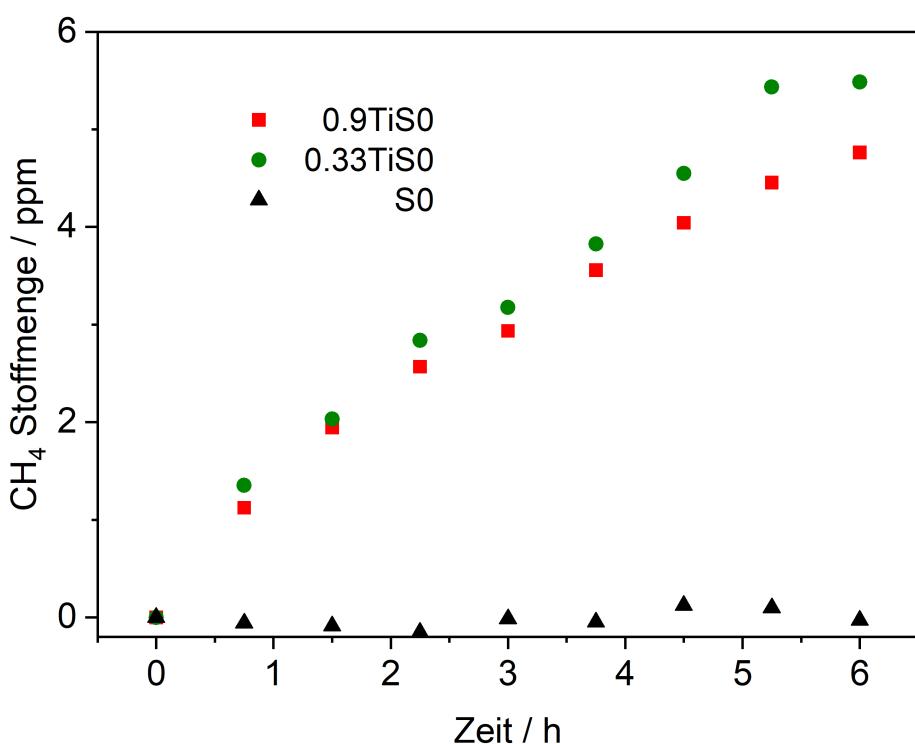


Abbildung A.6: Messung im Batch-Modus.

scheidend verfälschen, insbesondere da die Produkte in sehr geringer Konzentration vorliegen. Es muss also sichergestellt sein, dass die beobachteten Produkte weder aus Verunreinigungen hervorgehen, noch Verunreinigungen fälschlicherweise als Produkte gewertet werden. Abb. A.4 zeigt schematisch den Versuchsaufbau.

Zunächst wurde versucht die Produkte im Flussmodus zu detektieren. Bei Variation des Flusses wird eine Änderung der Produkte beobachtet. Die Methanproduktion konnte so aber nicht mit CO₂ in Verbindung gebracht werden (Abb. A.5). Betreibt man den Aufbau als Satzreaktor, konzentrieren sich bei einer Messung im abgeschlossenen System die Produkte in der Reaktoratmosphäre (Batch-Modus). Somit sind kleinere Mengen detektierbar. Jede dieser Messungen besteht aus einer Reinigungsprozedur, einer Aufnahme einer Basislinie und der CO₂-Reduktion. Hier wurde, nach Abzug der Basislinie, eine Methanproduktion beobachtet, die in den meisten Fällen in Anwesenheit von CO₂ größer war (Abb. A.6). Jedoch schwankt die Methanproduktion bei mehreren aufeinanderfolgenden Basislinienexperimenten in einem ähnlichen Maß, wie die auf CO₂ zurückgeführte Aktivität. Es kann also nicht zweifelsfrei festgestellt werden, ob die Aktivität auf CO₂ zurückzuführen ist. Aufgrund der Dauer einer Messung finden die Bestimmung der Basislinie und die Bestimmung der Aktivität an verschiedenen Tagen statt. Was sich zwischen den Experimenten auf der Probe abspielt, kann nicht beobachtet werden. Ein weiteres Experiment mit kürzeren Messabständen wurde durchgeführt, um dieses Problem zu umgehen. Der Reinigungsschritt im Durchflussmodus wurde über Nacht durchgeführt. Anschließend wurde am selben Tag direkt hintereinander die Basislinien- und Aktivitätsmessung durchgeführt. In diesen Messungen wurden keine Produkte beobachtet. Diese Deaktivierung der photokatalytischen Aktivität ist analog zu der beobachteten Deaktivierung des TA-Signals unter sauerstofffreier Atmosphäre. Die Deaktivierung des TA-Signals bedeutet, dass bei Anregung keine zusätzlichen Ladungsträger erzeugt werden, welche für die photokatalytische Reaktion zur Verfügung stehen könnten. Zeitaufgelöste Messungen könnten einen tieferen Einblick geben und zum besseren Verständnis der Reaktionsabläufe führen.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Jennifer Strunk, die diese Arbeit erst möglich gemacht hat und mich trotz der fremden Fachrichtung in ihre Arbeitsgruppe aufgenommen hat. Des weiteren möchte ich mich bei Prof. Stefan Lochbrunner herzlich dafür bedanken, dass er sich die Zeit genommen hat, mit mir in zahlreichen Gesprächen physikalische Themen zu erörtern. Dr. Marcus Klahn stand mir während der kompletten Zeit als Büronachbar und Betreuer bei jeglichen chemischen und nicht chemischen Fragen zur Seite. Auch den restlichen Mitgliedern der AG Strunk möchte ich für die tolle Zusammenarbeit danken.

Großer Dank gilt auch der Werkstatt und Analytik des LIKATs. Insbesondere Thomas Rall und Andreas Hutter fanden stets gute Lösungen für jegliche Probleme. Im Allgemeinen möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des LIKATs für die nette und sehr hilfsbereite Zusammenarbeit bedanken.

Bei Dr. Thomas Schedel-Niedrig und Dr. Christoph Merschjann bedanke ich mich für die tolle Zusammenarbeit. Ausdrücklich möchte ich mich noch einmal bei Dr. Christoph Merschjann für die zahlreichen sehr interessanten Gespräche und für die Hilfe bei der Lösung diverser Probleme bedanken. Auch gilt mein Dank Prof. Gerd Bacher und Julian Klein. Die Messzeit und die darauffolgenden Diskussionen werde ich sowohl fachlich, als auch privat in guter Erinnerung behalten.

Zu guter Letzt bedeutet mir die außergewöhnliche Unterstützung meiner Eltern, meiner Schwester Katharina und meiner Partnerin besonders viel und war sehr hilfreich. Ganz besonders möchte ich mich zuletzt bei Elisabeth Funck bedanken, die mir trotz zahlreicher eigener Aufgaben die volle Konzentration auf die Fertigstellung der Arbeit ermöglichte.

Literatur

- [1] B Valeur and MN Berberan-Santos. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH. Verlag Weinheim, Germany:, 2002.
- [2] R. E. H. Sims. Renewable energy: a response to climate change. *Solar Energy*, 76(1):9–17, 2004.
- [3] Nadarajah Kannan and Divagar Vakeesan. Solar energy for future world: - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62:1092–1105, 2016.
- [4] Holger Dau, Philipp Kurz, and Marc-Denis Weitze. *Künstliche Photosynthese*. Springer, 2019.
- [5] Robert E Blankenship. *Molecular mechanisms of photosynthesis*. John Wiley & Sons, 2021.
- [6] Klaus Brettel and Winfried Leibl. Electron transfer in photosystem i. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1507(1):100–114, 2001.
- [7] Masaya Matsuoka and Masakazu Anpo. Local structures, excited states, and photocatalytic reactivities of highly dispersed catalysts constructed within zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 3(3):225–252, 2003.
- [8] Bianca Kortewille, Israel E. Wachs, Niklas Cibura, Oliver Pfingsten, Gerd Bacher, Martin Muhler, and Jennifer Strunk. Photocatalytic methanol oxidation by supported vanadium oxide species: Influence of support and degree of oligomerization. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018(33):3725–3735, 2018.
- [9] Bianca Kortewille, Israel E. Wachs, Niklas Cibura, Oliver Pfingsten, Gerd Bacher, Martin Muhler, and Jennifer Strunk. Proof of equivalent catalytic functionality upon photon-induced and thermal activation of supported isolated vanadia species in methanol oxidation. *ChemCatChem*, 10(11):2360–2364, 2018.
- [10] Xingtao Gao, Simon R. Bare, J. L. G. Fierro, Miguel A. Banares, and Israel E. Wachs. Preparation and in-situ spectroscopic characterization of molecularly dispersed titanium oxide on silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(29):5653–5666, 1998.

- [11] Severin N. Habisreutinger, Lukas Schmidt-Mende, and Jacek K. Stolarczyk. Photocatalytic reduction of co₂ on tio₂ and other semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(29):7372–7408, 2013.
- [12] D Philip Colombo and Robert M Bowman. Femtosecond diffuse reflectance spectroscopy of tio₂ powders. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(30):11752–11756, 1995.
- [13] Akihiro Furube, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Hiromi Yamashita, and Masakazu Anpo. Direct observation of a picosecond charge separation process in photoexcited platinum-loaded tio₂ particles by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 336(5):424–430, 2001.
- [14] Jonathan Blitz. Diffuse reflectance spectroscopy. In Francis Mirabella, editor, *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*, volume 14. John Wiley & Sons, 1998.
- [15] N. Serpone and A. V. Emeline. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of Photoenergy*, 4:943970, 2002.
- [16] Davide Ravelli, Daniele Dondi, Maurizio Fagnoni, and Angelo Albini. Photocatalysis. a multi-faceted concept for green chemistry. *Chemical Society Reviews*, 38(7):1999–2011, 2009.
- [17] Frank E. Osterloh. Photocatalysis versus photosynthesis: A sensitivity analysis of devices for solar energy conversion and chemical transformations. *ACS Energy Letters*, 2(2):445–453, 2017. doi: 10.1021/acsenergylett.6b00665.
- [18] Xiaogang Yang and Dunwei Wang. Photocatalysis: From fundamental principles to materials and applications. *ACS Applied Energy Materials*, 1(12):6657–6693, 2018. doi: 10.1021/acsaem.8b01345.
- [19] Karim Kakaei, Mehdi D. Esrafil, and Ali Ehsani. Chapter 1 - introduction to catalysis. In Karim Kakaei, Mehdi D. Esrafil, and Ali Ehsani, editors, *Interface Science and Technology*, volume 27, pages 1–21. Elsevier, 2019.
- [20] H. Gerischer. Charge transfer processes at semiconductor-electrolyte interfaces in connection with problems of catalysis. *Surface Science*, 18(1):97–122, 1969.
- [21] Horst Kisch. *Semiconductor photocatalysis: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2015.

- [22] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, 2010.
- [23] Erwin Riedel. *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, 2011.
- [24] Michael Kasha. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of the Faraday Society*, 9(0):14–19, 1950.
- [25] Omar Ricardo Fonseca-Cervantes, Alejandro Pérez-Larios, Víctor Hugo Romero Arellano, Belkis Sulbaran-Rangel, and Carlos Alberto Guzmán González. Effects in band gap for photocatalysis in tio_2 support by adding gold and ruthenium. *Processes*, 8(9):1032, 2020.
- [26] Haowei Peng, Jingbo Li, Shu-Shen Li, and Jian-Bai Xia. First-principles study of the electronic structures and magnetic properties of 3d transition metal-doped anatase tio_2 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(12):125207, 2008.
- [27] Matthias Batzill. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. *Energy & Environmental Science*, 4(9):3275–3286, 2011.
- [28] Tina F. R. Shen, Ming-Hong Lai, Thomas C. K. Yang, I. Ping Fu, Nai-Yun Liang, and Wen-Tung Chen. Photocatalytic production of hydrogen by vanadium oxides under visible light irradiation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(1):95–101, 2012.
- [29] Mark T. Greiner and Zheng-Hong Lu. Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces. *Npg Asia Materials*, 5:e55, 2013.
- [30] Huihua Gong, Yue Cao, Yifeng Zhang, Yu Zhang, Kewei Liu, Hongmei Cao, and Hongjian Yan. The synergetic effect of dual co-catalysts on the photocatalytic activity of square-like wo_3 with different exposed facets. *RSC Advances*, 7(31):19019–19025, 2017.
- [31] National Renewable Energy Laboratory. <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>. Zugegriffen am: 14.12.2021 22:00.
- [32] Pierre Bouguer. *Traité d'optique sur la gradation de la lumiere: ouvrage posthume de m. Bouguer,... Et publié par m. l'abbé De la Caille,... Pour servir de suite aux Mémoires de l'Académie royale des Sciences*. HL Guerin & LF Delatour, 1760.

- [33] Johann Heinrich Lambert. *Photometria*. 1760.
- [34] August Beer. Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flüssigkeiten. *Ann. Physik*, 162:78–88, 1852.
- [35] Frédéric Laquai, Denis Andrienko, Carsten Deibel, and Dieter Neher. Charge carrier generation, recombination, and extraction in polymer–fullerene bulk heterojunction organic solar cells. In Karl Leo, editor, *Elementary Processes in Organic Photovoltaics*, pages 267–291. Springer International Publishing, Cham, 2017.
- [36] Guido Rothenberger, Jacques Moser, Michael Graetzel, Nick Serpone, and Devendra K Sharma. Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles. *Journal of the American Chemical Society*, 107(26):8054–8059, 1985.
- [37] Xiujuan Yang and Naoto Tamai. How fast is interfacial hole transfer? in situ monitoring of carrier dynamics in anatase tio_2 nanoparticles by femtosecond laser spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(16):3393–3398, 2001.
- [38] Masakazu Anpo, Norikazu Aikawa, Yutaka Kubokawa, Michel Che, Catherine Louis, and Elio Giamello. Photoluminescence and photocatalytic activity of highly dispersed titanium oxide anchored onto porous vycor glass. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(23):5017–5021, 1985.
- [39] H Tang, H Berger, PE Schmid, F Levy, and G Burri. Photoluminescence in tio_2 anatase single crystals. *Solid State Communications*, 87(9):847–850, 1993.
- [40] Biswajit Choudhury and Amarjyoti Choudhury. Oxygen defect dependent variation of band gap, urbach energy and luminescence property of anatase, anatase–rutile mixed phase and of rutile phases of tio_2 nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 56:364–371, 2014.
- [41] Kan Fujihara, Shinobu Izumi, Teruhisa Ohno, and Michio Matsumura. Time-resolved photoluminescence of particulate tio_2 photocatalysts suspended in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 132(1):99–104, 2000.
- [42] K. Wakabayashi, Y. Yamaguchi, T. Sekiya, and S. Kurita. Time-resolved luminescence spectra in colorless anatase tio_2 single crystal. *Journal of Luminescence*, 112(1):50–53, 2005.

- [43] B. Bouma and G. Blasse. Dependence of luminescence of titanates on their crystal structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56(2):261–265, 1995.
- [44] Paul Kubelka and Franz Munk. An article on optics of paint layers. *Z. Tech. Phys.*, 12(593-601):259–274, 1931.
- [45] Paul Kubelka. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. part i. *Journal of the Optical Society of America*, 38(5):448–457, 1948.
- [46] Bruce Hapke. *Theory of reflectance and emittance spectroscopy*. Cambridge university press, 2012.
- [47] Milan Králik. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12):1625–1638, 2014.
- [48] Wolfgang Bechmann and Ilko Bald. *Einstieg in die physikalische Chemie für Naturwissenschaftler*. Springer, 2018.
- [49] Amy L Linsebigler, Guangquan Lu, and John T Yates Jr. Photocatalysis on tio₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3):735–758, 1995.
- [50] Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, and Akira Fujishima. Tio₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*, 44(12R):8269, 2005.
- [51] Akira Fujishima and Kenichi Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358):37–38, 1972.
- [52] Ann Lorette Pruden and David F. Ollis. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis*, 82(2):404–417, 1983.
- [53] Andrew Mills, Richard H. Davies, and David Worsley. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 22(6):417–425, 1993.
- [54] G Lu, A Linsebigler, and John T Yates Jr. Photooxidation of ch₃cl on tio₂ (110): a mechanism not involving h₂o. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(19):7626–7631, 1995.

- [55] Kayano Sunada, Yoshihiko Kikuchi, Kazuhito Hashimoto, and Akira Fujishima. Bactericidal and detoxification effects of tio₂ thin film photocatalysts. *Environmental Science & Technology*, 32(5):726–728, 1998.
- [56] Alexander Lüken, Martin Muhler, and Jennifer Strunk. On the role of gold nanoparticles in the selective photooxidation of 2-propanol over au/tio₂. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 17(16):10391–10397, 2015. Journal Article.
- [57] Minoo Tasbihi, Urška Lavrenčič Štangar, Andrijana Sever Škapin, Alenka Ristić, Venčeslav Kaučič, and Nataša Novak Tušar. Titania-containing mesoporous silica powders: Structural properties and photocatalytic activity towards isopropanol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2):167–178, 2010.
- [58] Tooru Inoue, Akira Fujishima, Satoshi Konishi, and Kenichi Honda. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 277(5698):637–638, 1979.
- [59] Martin Dilla, Robert Schlögl, and Jennifer Strunk. Photocatalytic co₂ reduction under continuous flow high-purity conditions: Quantitative evaluation of ch₄ formation in the steady-state. *ChemCatChem*, 9(4):696–704, 2017.
- [60] Zakiya H. N. Al-Azri, Wan-Ting Chen, Andrew Chan, Vedran Jovic, Toshiaki Ina, Hicham Idriss, and Geoffrey I. N. Waterhouse. The roles of metal cocatalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of m/tio₂ photocatalysts (m=pd, pt, au) in different alcohol–water mixtures. *Journal of Catalysis*, 329:355–367, 2015.
- [61] Masakazu Anpo and Yutaka Kubokawa. Photoinduced and photocatalytic reactions on supported metal oxide catalysts. excited states of oxides and reaction intermediates. *Reviews of Chemical Intermediates*, 8(1):105–124, 1987.
- [62] Diganta Bhuyan, Kaliaperumal Selvaraj, and Lakshi Saikia. Pd@sba-15 nanocomposite catalyst: Synthesis and efficient solvent-free semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 241:266–273, 2017.
- [63] Thammanoon Sreethawong and Susumu Yoshikawa. Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over cu-, pd-, and au-loaded mesoporous tio₂ photocatalysts. *Catalysis Communications*, 6(10):661–668, 2005.

- [64] Xianzhi Fu, Louis A. Clark, Qing Yang, and Marc A. Anderson. Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. *Environmental Science & Technology*, 30(2):647–653, 1996.
- [65] Bastian Mei, Anna Pougin, and Jennifer Strunk. Influence of photodeposited gold nanoparticles on the photocatalytic activity of titanate species in the reduction of CO_2 to hydrocarbons. *Journal of Catalysis*, 306(Supplement C):184–189, 2013.
- [66] J. van de Loosdrecht, F. G. Botes, I. M. Ciobica, A. Ferreira, P. Gibson, D. J. Moodley, A. M. Saib, J. L. Visagie, C. J. Weststrate, and J. W. Niemantsverdriet. 7.20 - fischer-tropsch synthesis: Catalysts and chemistry. In Jan Reedijk and Kenneth Poeppelmeier, editors, *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, pages 525–557. Elsevier, Amsterdam, 2013.
- [67] Xingtao Gao, Simon R. Bare, Bert M. Weckhuysen, and Israel E. Wachs. In situ spectroscopic investigation of molecular structures of highly dispersed vanadium oxide on silica under various conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(52):10842–10852, 1998.
- [68] Moritz Lang, Marcus Klahn, and Jennifer Strunk. Photophysical and catalytic properties of silica supported early transition metal oxides relevant for photocatalytic applications. *Catalysis Letters*, 149(8):2291–2306, 2019.
- [69] Fumiaki Amano, Tsuyoshi Yamaguchi, and Tsunehiro Tanaka. Photocatalytic oxidation of propylene with molecular oxygen over highly dispersed titanium, vanadium, and chromium oxides on silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(1):281–288, 2006.
- [70] Masakazu Anpo and Katsuichi Chiba. Photocatalytic reduction of CO_2 on anchored titanium oxide catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, 74(1):207–212, 1992.
- [71] Lev Davydov, Ettireddy P. Reddy, Paul France, and Panagiotis G. Smirniotis. Transition-metal-substituted titania-loaded mcm-41 as photocatalysts for the degradation of aqueous organics in visible light. *Journal of Catalysis*, 203(1):157–167, 2001.
- [72] Yun Hu, Gianmario Martra, Jinlong Zhang, Shinya Higashimoto, Salvatore Coluccia, and Masakazu Anpo. Characterization of the local structures of Ti-MCM-41 and their photocatalytic reactivity for the decomposition of NO into N_2 and O_2 . *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(4):1680–1685, 2006.

- [73] Wenyong Lin, Hongxian Han, and Heinz Frei. Co₂ splitting by H₂O to CO and O₂ under UV light in TiMCM-41 silicate sieve. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(47):18269–18273, 2004.
- [74] Hisao Yoshida, Chizu Murata, and Tadashi Hattori. Photocatalytic epoxidation of propene by molecular oxygen over highly dispersed titanium oxide species on silica. *Chemical Communications*, (16):1551–1552, 1999.
- [75] Hiromi Yamashita, Yuichi Ichihashi, Masaru Harada, Gina Stewart, Marye Anne Fox, and Masakazu Anpo. Photocatalytic degradation of 1-octanol on anchored titanium oxide and on TiO₂ powder catalysts. *Journal of Catalysis*, 158(1):97–101, 1996.
- [76] Masakazu Anpo, Hiromi Yamashita, Yuichi Ichihashi, Yo Fujii, and Miwa Honda. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides anchored within micropores of zeolites: Effects of the structure of the active sites and the addition of Pt. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(14):2632–2636, 1997.
- [77] Masakazu Anpo, Takahito Shima, Sukeya Kodama, and Yutaka Kubokawa. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. *Journal of physical chemistry*, 91(16):4305–4310, 1987.
- [78] David Nitsche and Christian Hess. Structure of isolated vanadia and titania: A deep UV Raman, UV-vis, and IR spectroscopic study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(2):1025–1037, 2016.
- [79] Elizabeth I. Ross-Medgaarden, Israel E. Wachs, William V. Knowles, Andrew Burrows, Christopher J. Kiely, and Michael S. Wong. Tuning the electronic and molecular structures of catalytic active sites with titania nanoligands. *Journal of the American Chemical Society*, 131(2):680–687, 2009.
- [80] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350):548–552, 1998. Yt527 Times Cited:8244 Cited References Count:38.
- [81] Dongyuan Zhao, Qisheng Huo, Jianglin Feng, Bradley F. Chmelka, and Galen D. Stucky. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric

- surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(24):6024–6036, 1998.
- [82] Guoan Du, Sangyun Lim, Mathieu Pinault, Chuan Wang, Fang Fang, Lisa Pfefferle, and Gary L. Haller. Synthesis, characterization, and catalytic performance of highly dispersed vanadium grafted sba-15 catalyst. *Journal of Catalysis*, 253(1):74–90, 2008.
- [83] Jose Iglesias, Juan A. Melero, L. Fernando Bautista, Gabriel Morales, Rebeca Sánchez-Vázquez, Maria Teresa Andreola, and Arantzazu Lizarraga-Fernández. Zr-sba-15 as an efficient acid catalyst for fame production from crude palm oil. *Catalysis Today*, 167(1):46–55, 2011.
- [84] Qiangqiang Sun, Laisheng Li, Huihua Yan, Xiaoting Hong, K. S. Hui, and Zhaoqi Pan. Influence of the surface hydroxyl groups of mnox/sba-15 on heterogeneous catalytic ozonation of oxalic acid. *Chemical Engineering Journal*, 242:348–356, 2014.
- [85] François Bérubé, Bendaoud Nohair, Freddy Kleitz, and Serge Kaliaguine. Controlled postgrafting of titanium chelates for improved synthesis of ti-sba-15 epoxidation catalysts. *Chemistry of Materials*, 22(6):1988–2000, 2010.
- [86] Yinchuan Lou, Huichun Wang, Qinghong Zhang, and Ye Wang. Sba-15-supported molybdenum oxides as efficient catalysts for selective oxidation of ethane to formaldehyde and acetaldehyde by oxygen. *Journal of Catalysis*, 247(2):245–255, 2007.
- [87] Z. A. Weinberg, G. W. Rubloff, and E. Bassous. Transmission, photoconductivity, and the experimental band gap of thermally grown SiO_2 films. *Physical Review B*, 19(6):3107–3117, 1979. PRB.
- [88] Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2):309–319, 1938.
- [89] EP Barrett, LG Joyner, and PP Halenda. Study of pore size distribution by capillary absorption method. *J. Am. Chem. Soc.*, 73:373–380, 1951.
- [90] Takashi Yamamoto. Assignment of pre-edge peaks in k-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: electric dipole or quadrupole? *X-Ray Spectrometry*, 37(6):572–584, 2008.

- [91] Scott Calvin. *XAFS for Everyone*. CRC press, 2013.
- [92] Ch Antoine. Thermodynamic vapor pressures: New relation between the pressures and the temperatures (thermodynamique, tensions des vapeurs: Novelle relation entre les tensions et les temperatures). *CR Hebd. Seances Acad. Sci*, 107(681):836, 1888.
- [93] M. Cozzolino, M. Di Serio, R. Tesser, and E. Santacesaria. Grafting of titanium alkoxides on high-surface sio₂ support: An advanced technique for the preparation of nanostructured tio₂/sio₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 325(2):256–262, 2007.
- [94] François Farges, Gordon E. Brown, and J. J. Rehr. Ti *k*-edge xanes studies of ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment. *Physical Review B*, 56(4):1809–1819, 1997. PRB.
- [95] Seung-Lim Oh, Kyong-Hoon Choi, Ji-Eun Im, Kang-Kyun Wang, Hae-Yong Yaung, Kyungkon Kim, and Yong-Rok Kim. Fabrication of mesoporous titania membrane of dual-pore system and its photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance. *Nanotechnology*, 22(27):275309, 2011.
- [96] Aleksandra Korzeniowska, Weronika Strzempek, Wacław Makowski, Elżbieta Menaszek, Wiesław J. Roth, and Barbara Gil. Incorporation and release of a model drug, ciprofloxacin, from non-modified sba-15 molecular sieves with different pore sizes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 294:109903, 2020.
- [97] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2):627–637, 1966.
- [98] E. A. Davis and N. F. Mott. Conduction in non-crystalline systems v. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 22(179):0903–0922, 1970. doi: 10.1080/14786437008221061.
- [99] Joseph Cunningham and Benjamin K. Hodnett. Kinetic studies of secondary alcohol photo-oxidation on zno and tio₂ at 348 k studied by gas-chromatographic analysis. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 77(11):2777–2801, 1981.
- [100] Anton Litke, Yaqiong Su, Ionut Tranca, Thomas Weber, Emiel J. M. Hensen, and Jan P. Hofmann. Role of adsorbed water on charge carrier dynamics in

- photoexcited tio₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(13):7514–7524, 2017.
- [101] Marie C. Holz, Kevin Kähler, Katharina Tölle, André C. van Veen, and Martin Muhler. Gas-phase oxidation of 2-propanol over au/tio₂ catalysts to probe metal–support interactions. *physica status solidi (b)*, 250(6):1094–1106, 2013.
- [102] D. Kumar, J. Merline Shyla, and Francis P. Xavier. Synthesis and characterization of tio₂/sio₂ nano composites for solar cell applications. *Applied Nanoscience*, 2(4):429–436, 2012.
- [103] Steven H. Szczepankiewicz, John A. Moss, and Michael R. Hoffmann. Slow surface charge trapping kinetics on irradiated tio₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(11):2922–2927, 2002. doi: 10.1021/jp004244h.
- [104] R. W. Kessler, G. Krabichler, S. Uhl, D. Oelkrug, W. P. Hagan, J. Hyslop, and F. Wilkinson. Transient decay following pulse excitation of diffuse scattering samples. *Optica Acta: International Journal of Optics*, 30(8):1099–1111, 1983.
- [105] Tsuyoshi Asahi, Akihiro Furube, Hiroshi Fukumura, Musubu Ichikawa, and Hiroshi Masuhara. Development of a femtosecond diffuse reflectance spectroscopic system, evaluation of its temporal resolution, and applications to organic powder systems. *Review of scientific instruments*, 69(2):361–371, 1998.
- [106] Yuan Feng, Ilya Vinogradov, and Nien-Hui Ge. General noise suppression scheme with reference detection in heterodyne nonlinear spectroscopy. *Optics Express*, 25(21):26262–26279, 2017.
- [107] Yuan Feng, Ilya Vinogradov, and Nien-Hui Ge. Optimized noise reduction scheme for heterodyne spectroscopy using array detectors. *Optics Express*, 27(15):20323–20346, 2019.
- [108] Akihiro Furube, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Hiromi Yamashita, and Masakazu Anpo. Charge carrier dynamics of standard tio₂ catalysts revealed by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16):3120–3127, 1999.
- [109] Yoshiaki Tamaki, Akihiro Furube, Miki Murai, Kohjiro Hara, Ryuzi Katoh, and M. Tachiya. Dynamics of efficient electron-hole separation in tio₂ nanoparticles

- revealed by femtosecond transient absorption spectroscopy under the weak-excitation condition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(12):1453–1460, 2007.
- [110] D. Philip Colombo and Robert M. Bowman. Does interfacial charge transfer compete with charge carrier recombination? a femtosecond diffuse reflectance investigation of tio₂ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(47):18445–18449, 1996.
- [111] D. Philip Colombo, Kirsten A. Roussel, Jamal Saeh, David E. Skinner, Joseph J. Cavalieri, and Robert M. Bowman. Femtosecond study of the intensity dependence of electron-hole dynamics in tio₂ nanoclusters. *Chemical Physics Letters*, 232(3):207–214, 1995.
- [112] Scot T. Martin, Hartmut Herrmann, Wonyong Choi, and Michael R. Hoffmann. Time-resolved microwave conductivity. part 1.—tio₂ photoreactivity and size quantization. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(21):3315–3322, 1994.
- [113] Uriel Caudillo-Flores, Osmín Avilés-García, Gabriel Alonso-Núñez, Anna Kubacka, and Marcos Fernández-García. Assessing quantitatively charge carrier fate in 4-chlorophenol photocatalytic degradation using globular titania catalysts: Implications in quantum efficiency calculation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5):106074, 2021.
- [114] Fritz J. Knorr, Candy C. Mercado, and Jeanne L. McHale. Trap-state distributions and carrier transport in pure and mixed-phase tio₂: Influence of contacting solvent and interphasial electron transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(33):12786–12794, 2008. doi: 10.1021/jp8039934.
- [115] V. O. Stoyanovskii and V. N. Snytnikov. Laser-induced luminescence associated with surface hydroxide groups in al₂o₃. *Kinetics and Catalysis*, 50(3):450–455, 2009.
- [116] Riley Rex, Fritz Knorr, and Jeanne McHale. *Spectroelectrochemical photoluminescence of titanium dioxide nanosheets and nanoparticles in aqueous and nonaqueous environments*, volume 9165 of *SPIE NanoScience + Engineering*. SPIE, 2014.
- [117] Chia-Ming Wu, Rui Peng, Nada M. Dimitrijevic, Tijana Rajh, and Ranjit T. Koodali. Preparation of tio₂–sio₂ aperiodic mesoporous materials with controllable formation of tetrahedrally coordinated ti⁴⁺ ions and their performance

- for photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1):127–136, 2014.
- [118] Masakazu Anpo. Photocatalysis on titanium oxide catalysts: Approaches in achieving highly efficient reactions and realizing the use of visible light. *Catalysis Surveys from Asia*, 1(2):169–179, 1997.
- [119] Jennifer Strunk, William C. Vining, and Alexis T. Bell. A study of oxygen vacancy formation and annihilation in submonolayer coverages of tio_2 dispersed on mcm-48. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(40):16937–16945, 2010.
- [120] Cheralathan Kanakkampalayan Krishnan, Takahiro Hayashi, and Masaru Ogura. A new method for post-synthesis coating of zirconia on the mesopore walls of sba-15 without pore blocking. *Advanced Materials*, 20(11):2131–2136, 2008.
- [121] Xiaoling Wang, Simo O. Pehkonen, Jaakko Rämö, Marja Väänänen, James G. Highfield, and Kari Laasonen. Experimental and computational studies of nitrogen doped degussa p25 tio_2 : application to visible-light driven photo-oxidation of as(iii). *Catalysis Science & Technology*, 2(4):784–793, 2012.
- [122] Axel Wahl and Jan Augustynski. Charge carrier transport in nanostructured anatase tio_2 films assisted by the self-doping of nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(40):7820–7828, 1998.
- [123] Russell F Howe and Michael Gratzel. Epr observation of trapped electrons in colloidal titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(21):4495–4499, 1985.
- [124] J. Araña, A. Peña Alonso, J. M. Doña Rodríguez, G. Colón, J. A. Navío, and J. Pérez Peña. Ftir study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different tio_2 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(1):204–213, 2009.
- [125] François P. Rotzinger, Janet M. Kesselman-Truttmann, Stephan J. Hug, Valery Shklover, and Michael Grätzel. Structure and vibrational spectrum of formate and acetate adsorbed from aqueous solution onto the tio_2 rutile (110) surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(16):5004–5017, 2004. doi: 10.1021/jp0360974.

- [126] Nikolaos G. Moustakas, Felix Lorenz, Martin Dilla, Tim Peppel, and Jennifer Strunk. Pivotal role of holes in photocatalytic co₂ reduction on tio₂. *Chemistry – A European Journal*, 27(68):17213–17219, 2021.
- [127] Yan Yan, Weidong Shi, Wei Peng, Yuhan Lin, Chunxi Zhang, Lailai Li, Young Sun, Huanxin Ju, Junfa Zhu, Wanrong Ma, and Jincai Zhao. Proton-free electron-trapping feature of titanium dioxide nanoparticles without the characteristic blue color. *Communications Chemistry*, 2(1):88, 2019.
- [128] Julian Klein, Laura Kampermann, Sascha Saddeler, Jannik Korte, Oliver Kowallik, Tim Smola, Stephan Schulz, and Gerd Bacher. Atmosphere-sensitive photoluminescence of co_xfe_{3-x}o₄ metal oxide nanoparticles. *RSC Advances*, 11(54):33905–33915, 2021.
- [129] Masakazu Anpo, Hiromi Yamashita, Yuichi Ichihashi, and Shaw Ehara. Photocatalytic reduction of co₂ with h₂o on various titanium oxide catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 396(1-2):21–26, 1995.
- [130] Martin Dilla, Alina Mateblowski, Simon Ristig, and Jennifer Strunk. Photocatalytic co₂ reduction under continuous flow high-purity conditions: Influence of light intensity and h₂o concentration. *ChemCatChem*, 9(23):4345–4352, 2017.
- [131] Lianjun Liu, Huilei Zhao, Jean M. Andino, and Ying Li. Photocatalytic co₂ reduction with h₂o on tio₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry. *ACS Catalysis*, 2(8):1817–1828, 2012.
- [132] Jennifer Strunk. 10 - requirements for efficient metal oxide photocatalysts for co₂ reduction. In Yuping Wu, editor, *Metal Oxides in Energy Technologies*, pages 275–301. Elsevier, 2018.