

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

Vorgelegt von
Dipl.-Phys. Thomas Kriesche
aus Rudolstadt, Thüringen

Tag der mündlichen Prüfung: 15.01.2014

**Einfluss von sichtbarem und
UV-Licht auf
Titandioxidoberflächen
durch eine orts- und zeitgleiche
IR-spektroskopische, elektrische-
und Temperaturbestimmung**

Gutachter:

Prof. Dr. Thomas Bürgi

Département de Chimie Physique, Université de Genève

Prof. Dr. Annemarie Pucci

Kirchhoff-Institut für Physik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Einfluss von sichtbarem und UV-Licht auf Titandioxidoberflächen durch eine orts- und zeitgleiche IR-spektroskopische, elektrische- und Temperaturbestimmung

Das Halbleitermaterial Titandioxid (TiO_2) baut unter UV-Bestrahlung adsorbierte organische Substanzen ab und wird u.a. für die Beseitigung von organischen Umweltgiften intensiv erforscht. Am Beispiel des Malonsäureabbaus wurde versucht, die Zwischenschritte des komplexen Prozesses durch infrarotspektroskopische Oberflächenuntersuchungen im Subsekundenbereich zu erklären, um effizientere Systeme zu ermöglichen. Hierfür ist es notwendig, das Verhalten UV-Photonen-angeregter Elektronen mit Zwischenprodukten zu vermessen, um Zusammenhänge zu den kurzlebigen Spezies zu erklären. Ein multimodularer Aufbau bestehend aus einem Infrarotspektrometer mit Reflexionseinsatz, einem Messsystem zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur wurde konzipiert, um an einer mit Drähten verpressten TiO_2 -Oberfläche zeit- und ortsgleiche Messungen durchzuführen. Nach Charakterisierung des Aufbaus liegen temperaturbereinigte Daten vor, die den Einfluss von sichtbarem- und UV-Licht auf das elektronische Verhalten der Probe erklären und einen Vergleich zu den IR-Spektren ermöglicht. Das Anlegen eines externen elektrischen Feldes führte nachweislich zu einer Minimierung der Rekombination von UV-angeregten Elektronen und Löchern und beeinflusste oberflächengebundene Ladungsträger.

Influence of UV- and visible light on Titania surfaces observed by a time- and place identical IR-spectroscopic, electrical and temperature measurement

Titania (TiO_2), a semiconductor, is widely under investigation due to its capability to decompose environmental organic pollution under UV-irradiation. The original aim of this work was the analysis of the complex degradation of malonic acid including the intermediate steps occurring in sub second timescales by Infrared(IR)-surface spectroscopy and thereby enabling the development of more sophisticated devices. To achieve this it is generally necessary to characterize the interaction of UV-photon generated electrons with process products. A multi module setup was built consisting of an IR-spectrometer with a reflection unit, a system for measuring electrical conductivity and temperature. Time- and space identical measurements were performed on a TiO_2 pill embedded with wires. By characterizing the setup in detail it was possible to gain temperature corrected data. This correction enabled the explanation of the influence of visible and UV-light on the electronical behavior of the sample and providing a comparison to corresponding IR-spectra. An external electrical field decreased the extend of recombination of UV-induced electrons and holes and influenced shallow trap charge carriers.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Elektrische Leitfähigkeitserfassung	6
1.3	Elektrische Eigenschaften der Titandioxid-Tablette	10
1.4	Infrarotspektroskopie	11
1.5	Vergleich mit der Analysemethode ESR	16
1.6	Vom Leitungsband zur Photokatalyse	16
2	Material und Methoden	21
2.1	Messaufbau	21
2.2	Probenpräparation	27
2.2.1	Tablettenpressung bis zum Messbeginn	27
2.2.2	Vergleich der Oberfläche einer Tablette und eines gespincoateten Films	29
2.3	Qualitative und quantitative Charakterisierung der verwendeten Strahlung	33
2.4	Tabletten-Titandioxid-Material und verwendete Farbstoffe	40
2.4.1	Farbstoffe	40
2.5	Temperatur- und Bestrahlungseinfluss auf die IR-Spektroskopie und die Widerstandsmessung	44
2.5.1	Temperaturabhängigkeit der Widerstandsmessung	44
2.5.2	Temperatur- und Fremdstrahlenabhängigkeit eines MCT-Detektors in einem FTIR-Gerät (Bruker IFS66V/s)	44
2.6	Messprozedur	48
2.6.1	Geräteeinstellungen/Methodensetup	48
2.6.2	Heizen	50
2.6.3	Wärmeeinfluss über Heizzyklen	50
2.6.4	Strom- und Spannungscharakterisierung ohne äußere Veränderung	51
2.6.5	UV-VIS-Licht Einfluss	53
2.6.6	Ungenauigkeiten und Grenzen des Messaufbaus	55

2.7	Steuerungs- und Auswertungsprogramm	57
2.7.1	Das Steuerprogramm	57
2.7.2	Das Auswertungsprogramm	60
3	Ergebnisse und Diskussion	65
3.1	Infrarot	65
3.1.1	UV-/ VIS-Einfluss	65
3.1.2	UV-Einfluss am Beispiel einer Ameisensäure funktio- nalisierten Anatas-Tablette	90
3.2	Elektrische Daten	97
3.3	Kombinierte IR-Elektrische-Temperatur-Daten-Interpretation .	101
4	Zusammenfassung und Ausblick	105
4.1	Zusammenfassung	105
4.2	Ausblick	108
5	Anhang	111
5.1	Gaußfit	111
5.2	Analytische Lösung der Varistor-Diff.Gl.	112
5.3	Aktivität von Titandioxid ohne UV-Bestrahlung	114
5.4	Fitresultate, elektrischer Offset des Messaufbaus	115
5.5	Zeitliche Offset, IR-Daten Korrektur	116
5.6	Spin Coating - Prozess	119
5.7	Datenexport aus Opus in Datentabelle	120
	Literaturverzeichnis	123

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Titandioxid (TiO_2) ist ein Halbleiter, der für den Abbau organischer Komponenten mit Hilfe von UV-Licht eingesetzt wird. Das Material unterliegt einer intensiven Forschung, da mit ihm Umweltverschmutzungen nicht nur in wässriger Umgebung sondern auch in der Luft beseitigt werden können [1]. Die Prozessanalyse muss umfassend verstanden werden, um die Effizienz des Abbaus evaluieren und steigern zu können. An diese Stelle setzt diese Arbeit an.

Von den drei Modifikationen: Anatas, Rutil und Brookit, werden die beiden erstgenannten in reiner Form und in bestimmten Mischungsverhältnissen angewandt. Zusätzliche Erweiterungen durch Dotierung, Imprägnierung, Farbstofffunktionalisierung, Einbringen von Defekten eröffnen unterschiedlichste Einsatzmöglichkeiten [2, 3]. Hierbei erweisen sich Partikel im Nanometerbereich u.a. aufgrund der damit verbundenen großen Gesamtoberfläche als besonders geeignet, um hohe Umsatzraten zu erreichen oder Adsorptionsplätze zur Verfügung zu stellen. TiO_2 ist ein chemisch sehr resistentes Material, das unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren/Basen und organischen Lösungsmitteln ist. Neben dem nicht toxischen Verhalten führt die weite Verbreitung und Verfügbarkeit zu einer großen Nachfrage. Wobei die Toxizität bezüglich der Nanostruktur bei diesem Material noch ungeklärt ist [4](2011).

Der Abbau organischer Komponenten an TiO_2 über photogenerierte Elektronen oder verbleibende Löcher zählt zu den photokatalytischen Anwendungen [5, 6]. Dabei liegt ein komplexes Verhalten vor, in dem Zwischenprodukte wie oberflächengebundene Radikale, Sauerstoffdefektstellen, Peroxide oder Elektronen/Löcher in bindenden Oberflächenpotentialen ein Vielparametersystem darstellen. Die chemischen Prozesse sind im Detail nicht genü-

gend verstanden und die Zwischenprodukte und deren Bedeutung unterliegen umfassenden und kontroversen Diskussionen. Die unterschiedlichen experimentellen Aufbauten von Forschungsgruppen und Verfahrensweisen erschwert die Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Deswegen ist es von fundamentalem Interesse, grundlegende Mechanismen der Photokatalyse zu erklären. Zu Beginn dieser Arbeit wurde versucht, für den Fall des Malonsäureabbaus [7] den chemischen Prozess im zeitlichen Bereich von Subsekunden aufzulösen. Hierfür ist, wie in Abbildung 1.1 zu sehen, ein auf einem ATR-Ge-Kristallⁱ

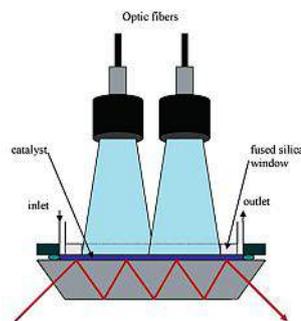


Abbildung 1.1: UV-Bestrahlung eines TiO_2 Films (blauer Balken). Unter Beleuchtung baut die nanoporöse Schicht Malonsäure in Wasser ab. Die Präparation des TiO_2 auf einen ATR-Ge-Kristall (grau) erlaubt eine Beobachtung mittels eines FTIR. Eingezeichnet wurde der Mess-Infrarot-Strahl mit seinen Totalreflexionen an den Kristallkanten. Über das an diesen Stellen vorliegende evaneszente Feld kann eine in-situ-Beobachtung des Prozesses erfolgen. (Originalskizze aus der Veröffentlichung von I. Dolamic und T. Bürgi [7])

präparierter TiO_2 Film mit UV-Licht bestrahlt worden. Die Messung erfolgte in situ mit einem FTIRⁱⁱ, welches den Abbauprozess abbilden konnte. Es stellte sich ein Konflikt heraus. Denn einerseits galt es unter realitätsnahen Konditionen die Untersuchung durchzuführen und andererseits zeichnete sich der Bedarf ab, die Bedeutung der Elektronen-Loch-Paare in die zu vermessenden Parameter mit aufzunehmen. Die einfachste umzusetzende Methode, um Ladungsträgerunterschiede zu erkennen, ist das Vermessen der elektrischen Leitfähigkeit. Allerdings konnte der bestehende Aufbau nicht entsprechend erweitert werden. Zwei grundsätzliche Probleme waren, dass bei der Verwendung eines ATR-Kristalls die Wechselwirkungen mit den UV erzeugten freien Ladungsträgern des TiO_2 nicht bekannt sind. Im Weiteren stellte sich heraus, dass der Temperatureinfluss nicht zu vernachlässigen ist und die La-

ⁱ ATR: attenuated total reflection, dt. abgeschwächte Totalreflexion, Messmethode in der Infrarotspektroskopie. Ge: Germanium.

ⁱⁱ FTIR: Fourier Transform Infrarot Spektroskopie.

dungsverteilung innerhalb des Systems ATR-Kristall-TiO₂-Nanopartikel und Flüssigkeiten mit Säure zu komplex ausfällt.

Das zu charakterisierende System musste reduziert werden, wobei es vermieden werden sollte, auf Einkristallsysteme unter Hochvakuumbedingungen zu wechseln. Der realitätsnahe Bezug insbesondere die nanoporöse Struktur des Materials war beizubehalten.

Das Pressen eines nanoporösen Materials zu einer Tablette erhält die Struktur bei und bietet die Möglichkeit, zusätzliche Anschlussdrähte mit dem homogenen Bulkmaterial zu verbinden. Ein Kontaktieren der Oberfläche durch Andrücken von Messspitzen führte hingegen zu großen Messfehlern, da der Anpressdruck und die Beschaffenheit des Messspitzenortes nicht konstant über alle zu vermessenen Proben gehalten werden konnte. Wegen des brüchigen Tablettenkörpers wurde letztlich von einer Spitzenkontaktierung durch Anpressen abgesehen.

Die morphologischen und funktionellen Oberflächenveränderungen sind über die Reflexion bei gleichzeitigem Studium der elektrischen Leitfähigkeit analysierbar. Hierbei ist anzumerken, dass beim Messen in Transmission zwischen absorbierendem und reflektierendem Probenverhalten nicht unterschieden werden kann, weswegen die diffuse Reflexion zum Einsatz kommen muss. Wird zusätzlich ein Temperaturmessfühler mit in das System integriert, so liegt ein viermodulares System vor, wenn die externe Bestrahlungseinheit mit berücksichtigt wird.

Abbildung 1.2 verdeutlicht, wie ein mehrmodulares System die verschiedenen Daten über eine einzige Zeitleiste miteinander verknüpft. Veränderungen können zueinander in Bezug gesetzt werden, wenn diese identische zeitliche Verläufe aufzeigen. Die Oberflächentemperatur ist zusätzlich mit den Strom- und IR-Daten zu verknüpfen. Dieser Parameter erlaubt es, den Stromverlauf temperaturunabhängig zu betrachten. Erst dann ist es möglich, eine zusätzliche Aussage in Sekundengenauigkeit zu treffen. Zu beachten ist, dass ein Infrarotspektrum nicht einem Temperatur-/ elektrischen Messdatenpunkt entspricht sondern einem Datensatz. Die in dieser Arbeit angewandte IR-Messmethode benötigt für ein Spektrum ca. 44s mit anschließender Verzögerung und ist gegenüber der elektrischen-/ Temperatur-Messrate sehr viel langsamer. Dies erfordert entsprechende algorithmische Bearbeitungen, wie sie im Kapitel „Material und Methoden“ erläutert werden.

Das periodische Bestrahlen der Oberfläche bietet die Möglichkeit, auftretende Prozesse in zwei Gruppen zu separieren. Eine Gruppe für periodisch untergeordnete Eigenschaften und eine für nicht mit der Periode einhergehende. Das Aufheizen des Probenkörpers aufgrund der Bestrahlung ist der ersten Gruppe, der Abbau einer Spezies der zweiten Gruppe zugeordnet. Zwar erfolgt mit jedem Zyklus ein Abbauprozess, dieser endet jedoch, wenn die Spezies

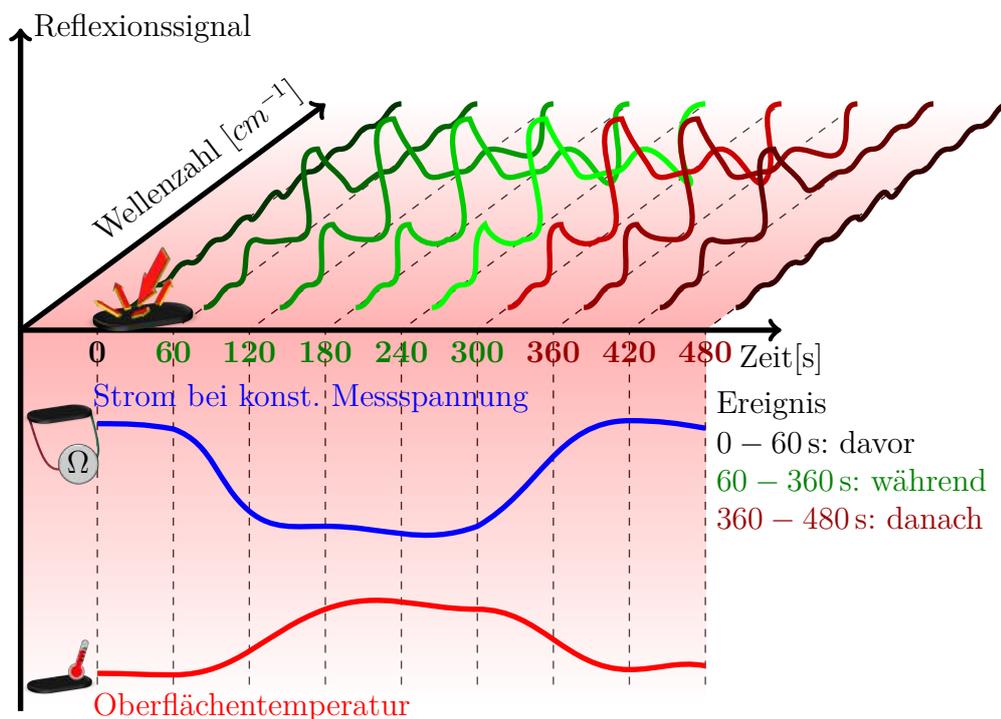


Abbildung 1.2: Die gemeinsame Zeitleiste ermöglicht die Verknüpfung der Infrarotspektren mit den Temperatur- und elektrischen Werten. Diese stehen in physikalischer Relation zueinander und geben methodenspezifische Auskünfte über ein eintretendes Ereignis (Heizen, Kühlen, Bestrahlung mit UV-VIS-Licht). Das Verhalten vor und nach dem Ereignis ist nicht zwingend identisch. Die elektrischen- und Wärmeinformationen werden sekundengenau erfasst, die Infrarotspektren geben den ca. 44 s (100 Scans) gemittelten Durchschnitt vor dem Datensatz wieder.

aufgebraucht wurde.

Bei der Bestrahlung der Oberfläche ist demnach zu beantworten, ob reversible und irreversible Zustände vorliegen, und welchen Prozessen diese unterliegen. Hierbei sind drei Aspekte vorab von besonderer Bedeutung.

Erstens, wie viele Photonen werden vom TiO₂ absorbiert und welcher energetischen Verteilung unterliegen sie? Dies entspricht der Beantwortung der grundlegendsten Frage aller photokatalytischen Anwendungen nach der Effizienz. Im Fall vorliegender Kenntnisse über die wechselwirkenden Photonen sind diese mit dem Strom und dem IR-Signal in Beziehung zu setzen. Deswegen findet sich im Kapitel „Material und Methoden“ ein Verfahren zur Ermittlung der wechselwirkenden Photonen. Denn im Gegensatz zu Linse-

bigler et al. [8] kann nicht davon ausgegangen werden, dass das eintreffende Licht einer vollständigen Absorption unterliegt.

Zweitens, kann die Menge bereits adsorbierter Moleküle wie beispielsweise Wasser als großes Reservoir angesehen werden, welches die Kinetik bei zyklischen Messungen nicht beeinflusst?

Drittens ist zu klären, ob TiO_2 in seiner Grundform überhaupt als bestrahlungsresistent zu betrachten ist.

Somit müssen die neuen Tabletteneigenschaften grundlegend untersucht werden. Bevor der Subsekundenbereich analysiert wird, ist zu zeigen, dass die klassische Anwendung der verschiedenen Modalitäten durchgeführt werden kann. Denn gegenseitige Abhängigkeiten und Störungen waren zu Beginn der Arbeit ungeklärt. Hierfür wurden die Oberflächen mit einer einfacheren Säure (Ameisensäure) behandelt und die IR-Information mit Literaturwerten verglichen. Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund zyklischer Heizperioden muss halbleitertypisches Verhalten aufzeigen und wurde daraufhin studiert. Wegen des Pressens von nanoporösem Material zu einer Tablette ist zusätzlich zu verifizieren, welche grundlegenden Eigenschaften diesem Körper zugeordnet werden können.

Im Rahmen dieses neuen Konzeptes sollten die Anforderungen an das Präparationsverfahren einfach und reproduzierbar sein. Denn erst ein Standardverfahren mit normierbaren Abfolgen gewährleistet die Vergleichbarkeit zwischen den Proben. Hierin lag ein Schwerpunkt, wobei zusätzlich überprüft werden musste, ob die Oberfläche einer gepressten Tablette identisch mit der eines Films ist.

Durch die Vergleichbarkeit der Probenkörper eröffnet sich die Möglichkeit, den UV/VIS-Einfluss nicht nur zu charakterisieren, sondern einer Güteklasse zuzuordnen. Das Pressen einer Tablette erlaubt es, verschiedene Mischungen und Oberflächenveränderungen miteinander in Bezug zu setzen. Deswegen wurden in dieser Arbeit nicht nur die reinen Materialien Anatas und P25^1 vermessen, sondern auch Mischungen mit Farbstofffunktionalisierung und Metallimprägnierung.

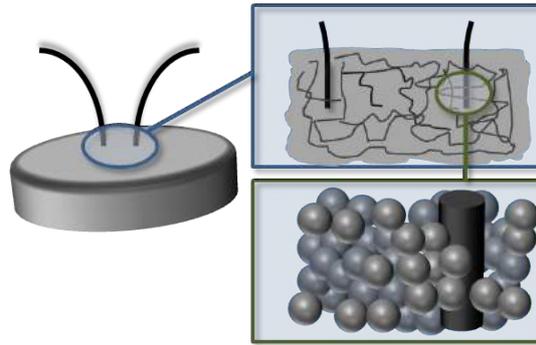
Zusammenfassend muss in dieser Doktorarbeit die Frage beantwortet werden, ob ein multimodulares Messen an einem Tablettenkörper aus TiO_2 am gleichen Ort zur gleichen Zeit möglich ist und ob Zwischenprodukte oder Zwischenzustände analysierbar sind.

ⁱ Degussa P-25, Titandioxidmischung, Anatas-Rutil 4:1.

Abbildung 1.3: Nicht maßstabsgetreue Skizze von gepressten TiO_2 -Pulver mit integrierten Anschlussdrähten.

1. Vergrößerung: von Rissen geprägte Makrostruktur (mm).

2. Vergrößerung: Mikrostruktur aus Nanopartikel-Agglomeraten (sub- μm).



1.2 Elektrische Leitfähigkeitserfassung

Bei der elektrischen Leitfähigkeits- bzw. Widerstandsbetrachtung des Feststoffes ist zwischen Millimeter und Submikrometer zu unterscheiden. Abbildung 1.3 zeigt hierzu schematisch ein zu einer Tablette verdichtetes TiO_2 -Material, in das Anschlussdrähte mit verpresst wurden. In der ersten Lupenansicht (Größenordnung mm) sind Risse zu erkennen, die kleinere Subbereiche festlegen. An den Grenzen treten Potenzialbarrieren auf und entlang der Risskanten unterbrechen Fehlstellen und Anlagerungen von beispielsweise Wassermolekülen die homogene Verteilung des Pulvers.

Die zweite Lupenvergrößerung (20-100 nm) deutet die Strukturverteilung der Nanopartikel an. Es liegen Nanopartikelpotenzialgrenzen und Hohlräume vor, die vor allem von größeren Agglomeraten im Mikrometerbereich bestimmt werden.

Eine extern angelegte Spannung bewirkt einen Ladungstransport von Elektronen und Löchern durch den nanoporösen Halbleiter ohne Anregung vom Valenz- in das Leitungsband (3,2 eV für Anatas [40]). Dies ist wichtig festzuhalten, da in Experimenten der vorliegenden Arbeit die Ladungsträgerverteilungen gezielt verändert werden. Wegen des nanoporösen Aufbaus des Körpers liegen Grenzflächen vor, die von den Ladungsträgern überwunden werden müssen, um einen Transport aufrecht zu erhalten.

Prozesse wie die direkte Ladungsbewegung, die indirekte Bewegung über Ionen und kapazitive Effekte sind nicht trivial voneinander durch eine Messmethodeⁱ, die mit konstanter Messspannung den Strom ermittelt, zu unterscheiden. Da bei der Probenvermessung keine Messspitzen auf den Körper gesetzt werden, sondern ein Einpressen von Drähten mit näherungsweise gleichen Abstand zueinander vorgenommen wird, ist nicht eindeutig zu klären, welche Schichten oder Potenzialverläufe genau von den Ladungsträgern durchwandert werden. Auch verursachen Mikrorisse im Körper zusätzliche

ⁱ Literatur über Messmethoden bei Halbleitern von M. Deen und F. Pascal 2006 [41].

Barrieren und resultierend muss die Halbleiterelektronenbeschreibung von quasifreien Ladungsträgern in einem räumlich periodischen Potenzialfeld angepasst werden. Hierzu ist anzumerken, dass photoinduzierte Elektronen mit verbleibenden Löchern primär rekombinieren. Nur ein Anteil wechselwirkt mit Stör-/Fehlstellen, adsorbierten- und grenzflächennahen Molekülen oder diffundiert durch das nanoporöse System. Ungleichgewichte zwischen den Ladungsträgern treten dabei auf und können zu zeitlich begrenzten Zuständen oder zu Aufladungsprozessen führen. Die genannten Stör-/Fehlstellen umfassen Punktdefekte (Fremdatome, Atomfehlstellen) und Flächendefekte (Stufen, Stapel, Schrauben), wobei an den Oberflächen eine vermehrte Ausbildung von Defekten aufgrund von koordinativ ungesättigten Gitteratomen vorliegt. Diese können ihre Freie Enthalpie durch Umlagerungen oder durch Wechselwirkungen mit Adsorbaten minimieren [42]. Periodische Potenziale werden somit unterbrochen und die Stör-/Fehlstellenstrukturen innerhalb der Valenz- und Leitungsbänder gleichen Fallen, energetische Zuständenⁱⁱ. Die Überwindung kann über den direkten Weg (thermische- optische Aktivierung [58]) oder indirekten (phononenmoderierter Impulsübertrag [42]) erfolgen. Der Ladungstransport muss darüber hinaus dreidimensional betrachtet werden, da zur Überwindung größerer Barrieren, wie Korngrenzenⁱⁱⁱ, Umwege energetisch günstiger ausfallen können. Er basiert beispielweise auf Sprüngen der Elektronen von einem lokalisierten Zustand zu einem benachbarten, dem sogenannten Hopping [48], einem Vorgang bei dem die Elektronen thermische Energie aufnehmen und zu benachbarten Zuständen tunneln. R. Kennedy und P. Stampe [49] konnten hierzu zeigen, dass der Hopping-Einfluss charakteristische Merkmale in Multiphasensystemen aufweist und Rückschlüsse auf Cluster-Prozesse zulässt.

Deswegen dienen die gemessenen Absolutwerte dieser Arbeit einer Orientierung und geben Auskunft, ob sich der Körper im Gleichgewicht befindet. Trotz dieser Ungenauigkeiten sind Aussagen über die relative Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei Bestrahlungsexperimenten nur mit der bestrahlten Fläche des Körpers verbunden. Denn die Strahlung mit ihrer Eindringtiefe ($1/\alpha$ mit 50 nm bei 300 nm-UV-Licht [50]) und der damit gekoppelten Wirkung führt in dieser Grenzschicht zu Veränderungen bei konstantem Verhalten des restlichen Körpers.

ⁱⁱ die Wellenfunktionen der Störstellen müssen nur genügend stark überlappen [48].

ⁱⁱⁱ Verwiesen sei an dieser Stelle bei der sehr umfangreiche Thematik: „elektr. Eigenschaften von Korngrenzen“ auf Arbeiten von J. Seto (Modellinterpretation) [43] 1975, Takubo/Muraoka/Hiroi (berücksichtigen O₂) [44] [45] 2009, auf die Symposiumszusammenfassung (POLYSE’88) von F. Greuter und G. Blatter [46] und dem Übersichtsartikel von Bueno et al. [47] 2007. Diese Arbeit setzt den Fokus auf die makroskopische Betrachtung, siehe Kapitel 1.3, S. 10.

Temperaturänderungen aufgrund der Bestrahlung bewirken einen zusätzlichen Beitrag zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und beeinflussen das molekulare Verhalten von adsorbierten Spezies. Halbleitertypisch passt sich die Ladungsträgerkonzentration und die -beweglichkeit an. Am Beispiel von Wasser ist zu erkennen, dass molekulare Veränderung bis zur temperaturbedingten Desorption eintreten können, die sich auf die elektrische Leitfähigkeit auswirken.

Die lokale Dichteschwankung der rissbedingten Substrukturen des Körpers beim Anliegen eines Temperaturgradienten führt zu komplexen Strukturen und Bindungssystemen innerhalb des nanoporösen Körpers. Potenzialbarrieren, die von Ladungsträgern überwunden werden müssen, sind abhängig vom Abstand der Grenzflächen zueinander und damit von der Temperatur. Zu den genannten Punkten zeigten M. Elser et al. [51], dass sich bei der Entfernung von adsorbierten Wasser die Korngrenzenabstände verringern und neue Elektronenzentren entstehen.

Ein weiterer Effekt bei UV-bestrahltem TiO_2 sind Elektron-Elektron-Kollisionen, welche die elektrische Leitfähigkeit stark beeinflussen, indem sie die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger mit ihrer zunehmenden Dichte vermindern [21]. Dahingegen ist mit dem Einpressen von Platindrähten bei hohen Drücken gewährleistet, dass eine große Kontaktfläche, gleichbedeutend mit niedrigem Kontaktwiderstand, vorliegt. Eine Metall-Halbleiter Verbindung weist ein Diodenverhalten auf (Schottky-Kontakt), das allerdings aufgrund des hohen Widerstands des gepressten TiO_2 -Werkstoffes zu vernachlässigen ist und als konstant bei Bestrahlungsexperimenten betrachtet werden kann.

Die Beurteilung der komplexen Zusammenhänge von Ursache und Wirkung der zeitlichen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit kann in dieser Arbeit nicht allumfassend erfolgen, allerdings können fünf Fragen beantwortet werden:

1. Wann und wie reagiert das System auf den Strahlungsbeginn und stellt sich ein Gleichgewichtszustand nach einer definierten Zeit ein?
2. Sind die relativen Änderungen identisch zueinander, wenn ein zyklisches Bestrahlungsexperiment durchgeführt wird, Stichwort: Memorieffekt?
3. Sind der Temperatur- und der Bestrahlungseinfluss voneinander zu trennen?
4. Wie reagiert das System auf Strahlung, die energetisch unterhalb der Bandlücke liegt?

5. Können Moleküle, wie Farbstoffe, das Absorptionsverhalten grundlegend verändern?

Mittels eines Funktionalisieren [57] des Werkstoffes über Dotierung, Imprägnieren mit beispielsweise Metallen oder das Adsorbieren von Farbstoffmolekülen, was u.a. die Absorptionscharakteristik des Halbleiters verändert, können phys. chem. Eigenschaften manipuliert werden. Wünschenswert ist u.a. die Verschiebung in Richtung des photonenintensiveren, sichtbaren Sonnenspektrums, um Effizienzverbesserungen bei photokatalytischen Reaktionen zu erzielen. Im Fall des Imprägnierens können Rekombinationsprozesse minimiert bzw. Adsorptionsplätze für chemische Wechselwirkungen zur Verfügung gestellt werden.

Wenn ein Elektron von einem Farbstoffmolekül an das TiO_2 übergeben wird, werden Grenzschichtpotenziale durch die Molekülstruktur umorganisiert. Die Moleküle nehmen Einfluss auf die energetischen Niveaus der Grenzfläche und können zu einer verbesserten Vernetzung des nanoporösen System beitragen. Dies wirkt sich auf die Rekombinationscharakteristik aus [52].

Deswegen müssen die systembeschreibenden Parameter des reinen TiO_2 bei einer direkten Gegenüberstellung auf ihre Vergleichbarkeit überprüft werden. Diese Arbeit nutzt die Farbstofffunktionalisierung und die Imprägnierung zur Klärung, ob Unterschiede in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit eintreten. Nähere Informationen zu den Farbstoffen und deren Eigenschaften finden sich in „Material und Methoden“, S.40.

Die Zweipunkt-Vierpunkt Messmethode zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit und des Widerstandes stellt im Gegensatz zur Infrarotspektroskopie eine hohe zeitliche Auflösung zur Verfügung, die aus Verhältnissgründen im Sekundenbereich festgelegt wurde. Das breite Spektrum an Einflussfaktoren erschwert eine detaillierte Ergebnisinterpretation, verdeutlicht aber die vielseitige Informationsgewinnung bei kontrollierter Parameterveränderung. Das elektrische Vermessen kann die komplexen Prozesse in der beschriebenen Oberfläche nicht klären, sondern muss in Verbindung mit einem oberflächen sensitiven spektroskopischen Verfahren gebracht werden. Wegen der geringen Eindringtiefe der UV-Strahlung kann von einer Oberflächenmessmethode gesprochen werden, die Informationen der Grenzfläche Fest/Gas wiedergibt. Die in diesem Abschnitt erklärte Messmethode ist auf die Impedanzspektroskopie erweiterbar, um das Verbundsystem: elektrische Messung - Infrarotspektroskopie umfassender zu studieren.

Hinweis: Bei dieser Arbeit wurden Ströme bei konstanter Spannung vermessen, welche in Relation zur elektrischen Leitfähigkeit stehen. Deswegen werden im weiteren Verlauf sowohl der Begriff Strom- als auch Leitfähigkeitsänderung gleichbedeutend verwendet.

1.3 Elektrische Eigenschaften der Titandioxid-Tablette

Eine trockene TiO_2 -Tablette ist mit einer Parallelschaltung (Abb.1.4) aus einem Widerstand und einem Widerstand mit Kondensator vergleichbar. Der Kondensator bewirkt bei konstanter Messspannung einen exponentiellen Abfall des Stroms. Aufgrund des zweiten, parallelen Widerstands wird der Strom stets ungleich Null bleiben und einen konstanten Wert erreichen. Über den zeitlichen Verlauf und der Änderung können die charakteristischen Größen des Kondensators und des Widerstands evaluiert werden.

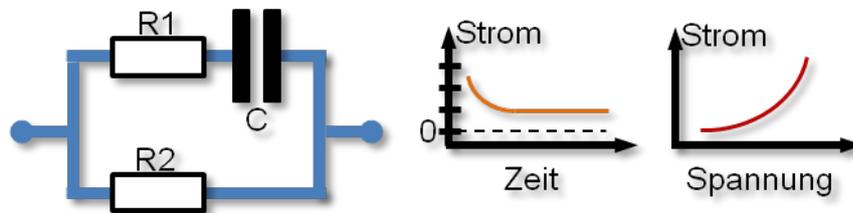


Abbildung 1.4: Links: Elektrisches Schaltbild einer TiO_2 -Tablette. Bestehend aus nicht linearen Widerständen und einem Kondensator. Mitte: Entsprechendes zeitliches Verhalten des Stroms bei konstanter Messspannung. Der Strom fällt exponentiell ab und ist stets ungleich 0 A. Rechts: Nicht lineares ohmsches Verhalten der Tablette, Varistor.

Der Kondensatoreffekt ist auf die innere Struktur der Tablette zurückzuführen. Die Nanopartikel stehen in Kontakt zueinander und weisen an ihren Grenzen Potenzialbarrieren auf. Ein Anlegen einer äußeren Spannung führt zur einer Ladungstrennung innerhalb der Partikel, dielektrisches Verhaltenⁱ. Mit Erreichen einer spannungsabhängigen Sättigung dieses Effekts dominiert das Widerstandsverhalten des Materials und ein konstanter Strom legt den ohmschen Wert fest. Dieser ist spannungsabhängig und entspricht einem sogenannten Varistor (VDR) [10] [11].

Gleichung 1.1 kann als Näherung für das nicht lineare Verhalten herangezogen werden (I : Strom, U : Spannung, B , n : Konstanten). B ist die Spannung,

ⁱ Siehe: „Korrelation zwischen Mikrostruktur und elektrischem Widerstand in flüssigphasengesintertem Siliciumcarbid untersucht mittels Transmissionselektronenmikroskopie“, Autor: F. Siegelin.

bei der 1 A fließt [10].

$$I = \left(\frac{U}{B}\right)^n \cdot 1 \text{ A} \quad (1.1)$$

Wasser mit einer Leitfähigkeit von $5,5 \cdot 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [9] beeinflusst sehr stark die elektrische Leitfähigkeitsmessungen der Tablette. Für einen aufgrund einer extern angelegten Spannung fließenden Strom ist der Widerstand über kondensiertes Wasser niedriger als über poröses TiO_2 . Wasser dient als geschlossener Leitungsweg oder verhilft zu einem besseren Kontakt zwischen den zusammengepressten Nanopartikeln. Damit sind Absolutleitfähigkeits- bzw. -widerstandswerte von der Probenpräparation und dem Ausheizvorgang in der IR-Probenkammer abhängig. Dies stellt kein Hindernis dar, sondern rückt die vorliegende Untersuchungsmethodik mit Heiztemperaturunterschieden von bis zu +30 K über Raumtemperatur und einem Vakuum von 1-3 mbar in einem Rahmen, innerhalb dessen adsorbiertes Wasser vorliegt und eine Bedeutung einnimmt.

Der elektrische Transport kann in drei Klassen eingeteilt werden. Elektronen und Löcher bewegen sich direkt von Partikel zu Partikel unter Berücksichtigung veränderlicher Potenziale, die aufgrund von Partikelgrenzen und Inhomogenitäten innerhalb der Tablette vorliegen. Dieser Prozess wird beeinflusst, wenn Ionentransportmöglichkeiten wie kondensiertes Wasser vorliegen. Desweiteren sind Kondensatoreffekte involviert, die beim Anlegen einer externen elektrischen Spannung zu einer zeitlich begrenzt besseren elektrischen Leitfähigkeit führen.

1.4 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopieⁱ wurde für diese Arbeit ausgewählt, um den UV-VIS-Bestrahlungseinfluss auf die Oberfläche einer nanoporösen TiO_2 -Schicht, auf adsorbierte Molekülspezies und deren Kinetik und auf das elektronische Verhalten des Feststoffes in der Grenzschicht Fest-Gas zu untersuchen. Dieses Kapitel setzt den Schwerpunkt auf die Ladungsträger des Festkörpers, erklärt die Erwartungshaltung gegenüber dem Experiment, gibt einen Einblick in zu berücksichtigende Einflüsse der IR-Spektroskopie und begründet den Einsatz einer diffusen Reflexionseinheit.

Die Wechselwirkung eines externen elektromagnetischen Feldes mit einem Festkörper und damit mit dessen Ladungsträgern wird durch die dielektrische

ⁱ Grundlagen über diese Spektroskopiemethode, siehe Hollas: [12], Banwell: [13].

Funktion ϵ^i erfasst. Die optischen, messbaren Eigenschaften stehen im Fall der Reflexion (R) über

$$R = |(\sqrt{\epsilon} - 1)/(\sqrt{\epsilon} + 1)|^2 \quad (1.2)$$

mit der frequenzabhängigen Funktion

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_{j\text{TO}}^2}{\Omega_{j\text{TO}}^2 - \omega^2 + i\gamma_{j\text{TO}} \omega} = (n + ik)^2 \quad (1.3)$$

in Beziehung.

Die aus der klassischen Dispersionstheorie stammende komplexe Funktion 1.3 sieht eine Aufsummierung über alle existierenden Oszillatoren und deren Resonanzen vor und steht im direkten Zusammenhang mit dem komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n + ik$, n : Brechungs-, k : Absorptionsindex. Hierbei sind $\Omega_{\text{TO}/\text{LO}}$ die transversal- und die longitudinal optischen Moden, γ die Dämpfung, ω die Frequenz, $\Delta\epsilon$ die Oszillatorenstärke und ϵ_∞ die hochfrequente dielektrische Konstante [16].

Dieser Funktion wird ein weiterer Term hinzugefügt, um dem Beitrag der freien Elektronen aufgrund von Intraband-Übergängen gerecht zu werden [17].

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j \Omega_{j\text{TO}}^2}{\Omega_{j\text{TO}}^2 - \omega^2 + i\gamma_{j\text{TO}} \omega} - \frac{\epsilon_\infty \Omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_p \omega} \quad (1.4)$$

Ω_p : Plasmafrequenz, γ_p : Dämpfung der Plasma-Elektronen.

Damit liegt ein Zusammenhang mit der Anzahl der freien Ladungsträgern, n_e , und der effektiv über das Leitungsband gemittelten Masse, m^* , vor [18].

$$\Omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m^* \epsilon_\infty} \quad (1.5)$$

Eine Aussage über die Veränderung der freien Elektronen n_e ist nach 1.4 allein durch die Positionsverschiebung der Plasmafrequenz zu treffen. Q. Dingrong [17] stellte hierfür eine Beziehung zwischen dem Minimum der Reflexionsfunktion und der Plasmafrequenz her.ⁱⁱ

$$\frac{\Omega_p}{\omega(R_{\min})} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty} \quad (1.6)$$

Die Simulation in Abbildung 1.5 zeigt deutlich, wie das Minimum bei Bei-

ⁱ Grundlagen zu optischen Eigenschaften, dielektrischer Fkt. sowie Reflexion und komplexer Brechungsindex finden sich u.a. in Hummel [14] und Demtröder [15] und werden der Übersicht halber nicht aufgeführt.

ⁱⁱ Bei Formel 1.6 wurde in der Veröffentlichung [17] ein Ω_p^2 gesetzt. Zulässig ist aufgrund der Verhältnisbetrachtung allerdings nur eine Potenz erster Ordnung.

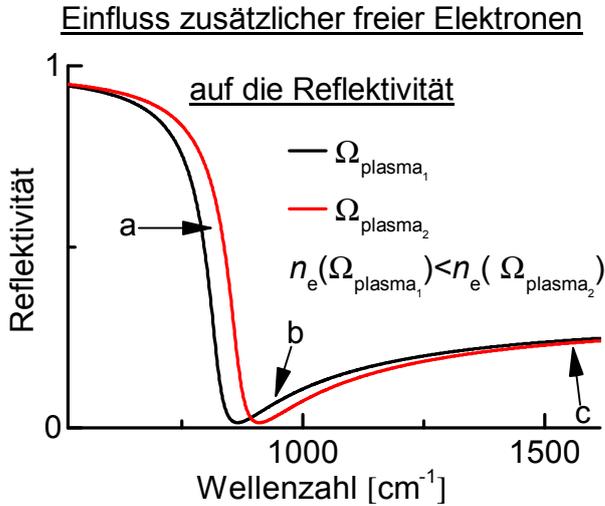


Abbildung 1.5: Ändert sich die Anzahl der freien Elektronen, so verschiebt sich die Plasmakante nach Q. Dingrong zu größeren Energien (Markierung a). Charakteristisch liegt eine Erhöhung der Reflektivität bei a vor, führt bei b zu einer Verminderung, die sich im Bereich c aufhebt.

behaltung der charakteristischen Form zu größeren Energien wandert, wenn der freie Elektronenanteil, n_e , erhöht wird. Mit der Annahme, dass in einer Oberfläche aus TiO_2 durch UV-Bestrahlung eine halbleitertypische Elektronenanregung in das Leitungsband stattfindet, was einer Erhöhung der ungebundenen Elektronen entspricht, ist eine einfache Erwartung an ein Experiment gesetzt.

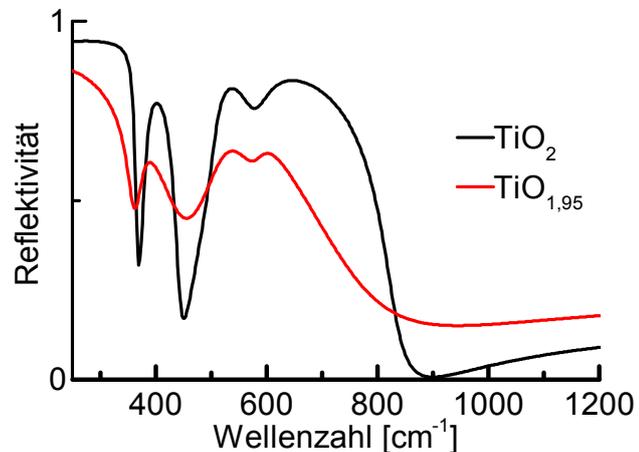
Im nächsten Schritt erfolgt eine materialspezifische Erweiterung, wie sie J. Baumard und F. Gervais [18](1977) anhand des stöchiometrischen Sauerstoffgehalts TiO_{2-x} gegenüber der Reflektivität aufgeführt haben. Zusätzlich wurde die dielektrische Funktion nach F. Gervais und B. Piriou [19] [20] in eine Produktform überführt. Dadurch können unterschiedliche Dämpfungskonstanten für die transversalen- und longitudinalen optischen Moden der gleichen Resonanz berücksichtigt werden.

In Abbildung 1.6 von J. Baumard und F. Gervais führt die Auswirkung einer stöchiometrischen Veränderung zu einem grundsätzlich anderen Reflexionsverhalten gegenüber der Plasmakantenverschiebung nach Dingrong [17]-Abb.1.5. Auch diese Veränderung ist mit einem Zuwachs an freien Elektronen zu verbinden [23] [25] und die Formel 1.5 verliert nicht ihre Gültigkeit. Das nicht konstante Kurvenformverhalten begündet sich u.a. in der Veränderlichkeit von ϵ_∞ und γ_p , welche einer stöchiometrischen Abhängigkeit unterliegen. Des Weiteren beeinflussen $e^- - e^-$ Kollisionen die effektive Masse, sowie die Stoßzeit und bewirken zusätzliche Verformungen [21].

Ausgehend von der Produktform 1.4 können weitere Kopplungseffekte zwischen Phononen, Polaronen, Plasmonen u.a. berücksichtigt werden, die nicht im Fokus dieser Arbeit stehen und hier nicht weiter aufgeführt werden [22]. Angeregte Elektronen können bei erweiterter Betrachtung vereinfacht in zwei

Abbildung 1.6: Die Reduzierung von TiO_2 bzw. Erhöhung des freien Elektronenanteils führt nach Baumard&Gervais zu einer Veränderung der charakteristischen Reflexionskurve. Eine einfache Verschiebung der Plasmakante wie in Abb. 1.5 - S.13 wird durch eine komplexe Verformung ersetzt. Begründet wird dies durch Mehrfachabhängigkeiten.

Reflektivität in Abhängigkeit der Stöchiometrie



Gruppen eingeteilt werden, den freien und den in flachen Störstellenⁱ gebundenen Elektronen. Zusätzlich zu der erweiterten dielektrischen Funktion sind Reduktionsprodukte aufgrund photokatalytischer Prozesse wie O_2^- , signifikante Nanopartikelgrößen-, Korngrenzen-, Aggregation- und Temperaturabhängigkeiten zu beachten, auf die nach Bedarf individuell im Kapitel „Ergebnisse und Diskussion“ eingegangen wird [23–30].

Zusammenfassend liegt ein komplexes bzw. multiparametrisches System vor, dessen grundsätzliches Reflexionsverhalten von der dielektrischen Funktion bestimmt und durch UV-angeregte Elektronen beeinflusst wird.

Für die Messung der Reflexion an porösen Oberflächen im infraroten Bereich wird im Allgemeinen eine Global-(Siliziumcarbid)-Strahlungsquelle verwendet. Diese weist näherungsweise ein spektrales Verhalten eines planckschen Strahlers auf [31], bei dem die Intensitäten der Wellenlängen nicht linear zueinander sind. In Verbindung mit einem Fourierinfrarotspektrometers führt diese Nichtlinearitätⁱⁱ zu keinen quantitativen Aussagen ohne standardisierte Kalibrierungsverfahrenⁱⁱⁱ.

Die qualitativen Eigenschaften können mit einer diffusen Reflexionseinheit^{iv}

ⁱ shallow trapped electrons

ⁱⁱ weitere Nichtlinearitäten: Dissertation von H. P. Yozgatli [32], Veröffentlichung von J. Chalmers [33].

ⁱⁱⁱ Bspw. kann über eine Verdünnungsreihe eine Kalibrierungskurve erstellt und die Gerätespezifität ermittelt werden.

^{iv} Methodenkennzeichnung: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS), Literaturhinweis zur Theorieübersicht: „Methods of Soil Analysis“, Ulery&Drees [35].

untersucht werden. Diese Methode wird im Allgemeinen für Pulverproben eingesetzt und zeichnet sich durch einfache Probenvorbereitung und Handhabung aus. Proben mit rauen Oberflächen können direkt vermessen werden und unterliegen simultan der erwähnten Reflexion, Absorption und Brechung. Zusätzlich ist zu beachten, dass aufgrund vorhandener Hohlraumstrukturen bzw. aufgrund der Geometrie von Partikeln/Pigmenten neben der gerichteten Reflexion, Mehrfachreflexionen und Reflexionen mit Brechung/Absorption vorliegen. Das Lambertsche Gesetz der Absorption ist damit nicht anwendbar [34]. In dieser Arbeit werden Nanopartikel mit einem Durchmesser von 20-100 nm verwendet, die zu Agglomeraten im Bereich von $0,5 \mu\text{m}$ führen (Kapitel „Material und Methoden“, S. 31). Mehrfachreflexionen werden aufgrund der deutlich größeren IR-Messwellenlänge $2,5$ bis $25 \mu\text{m}$ als vernachlässigbar angenommen, wie auch der Einfluss der Partikelgröße auf das IR-Signal. Eine genauere Betrachtung zeigt allerdings diesen Einfluss in quantitativer, nicht aber in qualitativer Form [36].

Die diffuse Reflexionseinheit misst bei einem Bestrahlungsexperiment exakt an den Partikeln, die der externen Bestrahlung ausgesetzt sind und erfasst sowohl die Grenzfläche als auch die Gasphase. Eine Transmissionsmessung muss darüber hinaus mit dem verbleibenden Feststoff (Bulk) wechselwirken. Denkbar wäre eine geschlossene homogene Schicht auf einem Substrat bzw. eingebettet in einem Gitter [23]. Beide Möglichkeiten lassen Schichtendicken im Submikrometerbereich zu, führen allerdings eine neue Komponente ein, deren Einfluss zu klären ist und erfordern aufwendige Präparationsschritte.

Final ist festzuhalten, dass eine Messmethode, wie die diffuse Infrarotreflexionsspektroskopie, Informationen über die Grenzfläche eines nanoporösen Materials liefern kann und die morphologischen wie auch funktionellen Eigenschaften unverändert lässt. Deswegen muss auf den Einsatz einer Einbettungsmatrix, wie z.B. Kaliumbromid, verzichtet werden, um den Einfluss zusätzlichen Materials zu verhindern. Das elektronische Verhalten des Festkörpers, die Stöchiometrie, wie auch IR-Charakteristiken adsorbierter bzw. grenzflächennaher Moleküle, können erhalten werden, insofern die Signalherkünfte und deren Interpretationen realisierbar sind. Die Variationsmöglichkeiten bzgl. der Temperatur, der Atmosphärenzusammensetzung, des Drucks und gegenüber der Probenzusammensetzung verdeutlichen die Vielseitigkeit, müssen aber auf einen Standard reduziert werden, damit die Aussagekraft nicht an Gehalt verliert. Automatisierte Prozesse und feste, wiederholbare Messpositionen sind bei der IR-Spektroskopie grundsätzlich einzuhalten, um bei fehlender Kalibrierung quantitative Tendenzen zu beschreiben.

1.5 Vergleich mit der Analysemethode ESR

Die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) kann Proben mittels Mikrowellenstrahlung zeitaufgelöst detektieren, welche über ungepaarte Elektronen verfügen. Wegen des vorliegenden Eigendrehimpulses (Spin) haben diese ein magnetisches Moment, das sich in einem äußeren Magnetfeld in zwei Positionen ausrichtet. Hydroperoxyradikalanion (Superoxid Radical Anion $\text{O}_2^{\bullet-}$), ein photogeneriertes Radikal, genügt dieser Voraussetzung und verhilft zur Klärung von Intermediatverhalten bei photokatalytischen Prozessen in Verbindung mit TiO_2 [37]. Die ESR gibt somit Auskünfte über die qualitative und quantitative Oberflächenradikalaktivität [38] und ist nicht auf reine Systeme beschränkt, sondern wird für ein breites Forschungsfeld, wie beispielsweise stickstoffdotierte TiO_2 [39] Oberflächen, eingesetzt.

Eine direkte Aussage über photogenerierte Elektronen im Leitungsband ist aufgrund der schweren Kerne des TiO_2 und die damit einhergehende starke Spin-Bahn-Kopplung schwierigⁱ bis unmöglich, weil elektronische Relaxationszeiten sehr kurz ausfallen dürften bzw. die Spezies als ESR-unsichtbar [23] erklärt wird.

Veröffentlichungen der letzten 30 Jahre geben Aufschluss über „getrappte“ Elektronen und Spezies (wie Ti^{3+}), die im Zusammenhang mit photokatalytischen Prozessen stehen [23, 24, 53–55]. Eine direkte Beobachtung leitungsbandangeregte Elektronen wie mit der IR-Spektroskopie ist mit der ESR nicht möglich.

1.6 Vom Leitungsband zur Photokatalyse

Die Anregung von Elektronen-Lochpaaren stellt den primären Prozess der Photokatalyse im Halbleiter TiO_2 dar [6, 8, 56–58]ⁱⁱ. Wie effizient die Anregung erfolgt und mit welcher Rate Folgeprozesse stattfinden, dient der photokatalytischen Charakterisierung. Andererseits geben chemische Umsatzmessungen, wie der Abbau einer Säure, Auskunft über die Effizienz des Materials. Dies ist ohne Kenntnisse über die Primärprozesse durchführbar. Für eine photokatalytische Werkstoffcharakterisierung, die den Fokus auf die Effizienz hat, muss eine Brücke zwischen diesen beiden Betrachtungen gefunden werden.

Die Komplexität des kinetischen und mechanischen Prozesses der Ladungen

ⁱ Hinweis von M. Drescher, Universität Konstanz, August 2013.

ⁱⁱ Literaturhinweise enthalten Übersichtsartikel (Review) über den historischen Verlauf, allgemeine Prinzipien und Mechanismen der Photokatalyse von TiO_2 und Ladungstransport-, sowie Energiezustandsbetrachtungen.

in einem TiO₂-System lassen allerdings nur sequentielle, substrukturelle Betrachtungen zu. Die Effizienz der Anregung in das Leitungsband wird durch den Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Werkstoffes, seiner Geometrie und des Aufbaus des Bulkmaterials (Nichtoberflächenmaterial) bestimmt. Nur ein Bruchteil der entstandenen Elektronen-Loch-Paare wird aufgrund von Rekombinationen im Partikel bzw. im Bulkⁱ auf der Oberfläche für chemische Prozesse zur Verfügung stehen. Dabei ist anzumerken, dass das Leitungsband Intradbandstrukturen aufweist, welche beispielsweise die Absorption von Photonen mit höheren Energien erlaubt. Am Beispiel dieser sogenannten „hot electrons“ wird deutlich, dass keine vereinfachte Reaktionskinetik dem photokatalytischen System gerecht werden kann. In der Veröffentlichung von J. Zhang et al. wird deswegen ein Modell eingeführt, das auf Clustereffekte mit Nanopartikeln beruht und auf die elektronische Zustände und ihre Lage zum Leitungsband bezüglich der Oberflächen eingeht [60].

Für eine Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern mit einer Störstelle oder einem Adsorbat darf erstens keine Rekombination stattfinden und muss zweitens eine Diffusion zur Partikeloberfläche möglich sein. Im Nanopartikelbezugsystem sind Oberflächen- und Bulkdefekte zu unterscheiden. Dabei fallen die Energieniveaus zwischen der Oberfläche und dem Bulk differenziert aus und sind von der chemischen Umgebung abhängig. Die Defekte tragen als sogenannte Fallen für Ladungsträger dazu bei, dass diese lokalisiert mit differenzierten Potenzialen und Populationscharakteristiken vorliegen. Die Fallen können als Vermittler zwischen der Oberfläche und Molekülen dienen und Rekombinationen unterdrücken [61]. Das komplexe System führt zu Ungleichgewichten zwischen Elektronen und Löchern.

Wechselwirkungszeitenⁱⁱ der Ladungsträger von Pikosekunden bis zu Stunden werden in der Literatur aufgeführt. Letztere sind mit den Speziesgruppen: O⁻, O₂⁻, O₂H[•], Ti⁺³ in Verbindung gebracht und mit der ESR-Spektroskopie [53] nachgewiesen worden.

Die genannten Punkte verdeutlichen die Komplexität und zeigen die Schwierigkeit einer Effizienzaussage auf. Diese ist bei einem photokatalytischen Prozess bisher definiert über die Anzahl an Photonen, die zu einem Ereignis (Event) führen.

Der Ereignisbegriff ist nicht genauer definiert. Im Fall des Abbaus einer organischen Spezies wäre zu klären, ob auch Abbauprodukte mit zu werten sind. Die Prozessabfolge muss demnach verstanden werden, um jeden mög-

ⁱ Unterschieden werden muss zwischen Festkörper und Nanopartikeln sowie Agglomerationen aufgrund von Größenquantisierungseffekten (quantum size effect).

ⁱⁱ Übersichtsdiagramm über Wechselwirkungszeiten in Verbindung mit TiO₂ findet sich in H. Mohmed und D. Bahnemann (2012) S. 93 [59].

lichen Weg abbilden zu können. Die Analyse der Wege erfolgt bei der Infrarotspektroskopie über die Beobachtung auftretender Bandenveränderungen. Im Anschluss werden den Veränderungen Spezies zugeordnet. Bei dieser Methode wird die Ladungsträgerverteilung nicht berücksichtigt, welche mit der Bestrahlung den Beginn des Abbauprozess darstellt. Am Beispiel der Veröffentlichung von I. Dolamic und T. Bürgi [7] ist zu erkennen, wie die Zuordnungen erfolgen und prozessbeginnende Zustände erklärt werden müssen. Der Abbau einer organischen Säure (Malonsäure) in wässriger Lösung mit UV-bestrahlten TiO₂ wurde von ihnen mit Zwischenprodukten, photokatalytisch relevanten Schritten und der Adsorptionscharakteristik der Spezies beschrieben. Die Auswertung der Infrarotdaten identifizierte Oxalsäure als Zwischenprodukt. Mit Kenntnissen über das Adsorptionsverhalten konnten kinetische Betrachtung, sowie alternative Abbauprozesswege erklärt werden. Es ist ein zwischen 900-2000 cm⁻¹ breites Absorptionsverhalten während der UV-Bestrahlung beobachtet worden, das mit kleiner werdender Wellenzahl in der Intensität exponentiell anstieg. Dieses Verhalten veränderte sich abrupt mit Abschalten der Lichtquelle und wurde in Verbindung mit Elektronen in Fehlstellen oder Zwischenzuständen, trapped electronsⁱ, bzw. mit Streuverhalten gebracht [7]. Eine breitbandige Absorptionsantwort des Systems auf die UV-Bestrahlung, wenn nicht messgerätebedingt, muss durch die optischen Parameter, also durch die dielektrischen Funktion gedeutet werden. Hierfür bedarf es der Analyse des Reflexionsverhalten. Die Funktion mit ihrem umfangreichen Informationsgehalt gibt jedoch keine Antwort auf kinetische Prozesse.

Um die Elektronenverteilung und Spezies miteinander in Beziehung setzen zu können, sind Gleichgewichtszustände zu analysieren. In diesen müsste ein statisches Reflexionsverhalten zu beobachten sein, während Ladungsrekombinationen und Speziesveränderungen stattfinden. Effizienzaussagenⁱⁱ sind dann mit dem elektronische Verhalten verknüpfbar [62].

Das Einbeziehen von Zwischenschritten muss den Ladungsträgerfluss richtungsabhängig erfassen. Dies impliziert eine eingeführte Zeitabhängigkeit der dielektrische Funktion. Wissenschaftliche durchführbar sind diesbezüglich Dichtefunktionaltheorieerklärungen (DFT) bzw. empirischen Ansätzeⁱⁱⁱ, wie die Veröffentlichung über Elektronen auf TiO₂-Oberflächen im Zusammenhang mit der Wasserspaltung [63] als Beispiel zeigt.

ⁱ angeregte Elektronen können in Sauerstoff Fehlstellen verbleiben, [63].

ⁱⁱ Der Abbau von Methylenblau in wässriger Lösung ist als Standardmethode zu Festlegung der Effizienz vorgeschlagen worden: DIN 52980:2008-10.

ⁱⁱⁱ Standard-DFT-Methoden können Ungenauigkeiten bzgl. Redoxpotenzialen, Spin-Splitting Energien und weitere aufweisen [63].

Der Einsatz solcher Methoden würde einer Brücke entsprechen, die einen Zusammenhang zwischen der Reflexion und der photokatalytische Effizienz herstellt und ein Grundgedanke dieser Arbeit ist.

Kapitel 2

Material und Methoden

2.1 Messaufbau

Der Messaufbau (Abb. 2.1) setzt sich aus einem Infrarotspektrometer (FTIR), zwei Apparaturen, für das Messen des elektrischen Widerstands und der Temperatur des Probenkörpers, einer Bestrahlungseinheit und einem Heizsystem zusammen. Eine Zusammenstellung aller Gerätespezifikationen sind in Tabelle 2.1, S. 23 aufgeführt.

Im Probenraum des IR-Geräts befindet sich die umgebaute DRIFT-Einheit, EasyDiff der Firma Pike Technologies, welche um 90° gedreht und mit einer Halterung versehen wurde, um eine externe Bestrahlung einer TiO_2 -Tablette zu ermöglichen. Der Strahlengang des Infrarotmessstrahls bleibt durch die Drehung unverändert.

Die Halterung der gesamten DRIFT-Einheit setzt sich aus einer Grundplatte (Bruker) und einer angefertigten Führungsschiene zusammen. In diese Führung kann die Schiene, welche an der DRIFT-Einheit per Schrauben fixiert wurde, eingeführt und die Höhenposition durch eine Stellschraube angepasst werden. Der Winkel zum Strahlengang ist frei wählbar und durch Verdrehen zur Grundplatte veränderbar. Anschließendes Fixieren über eine Bodenplattenschraube stabilisiert die Einheit für alle folgenden Messungen. Die DRIFT-Einheit besitzt eine eigene Stellschraube für die orthogonale Position der Probe zum Hohlspiegel. Hierüber kann die Position des auf die Oberfläche der Probe treffenden Infrarotstrahls der Probengeometrie individuell angepasst werden. Als Orientierungshilfe für die Justierung diente der rote HeNe-Laser-Strahl des Interferometers. Diese Näherung wurde überprüft, indem statt des Lichts des Globars, das einer Quecksilberdampflampe (Hg), die optischen Bauteile des Spektrometers durchlief. Die Position des Laserstrahls stimmte mit dem Licht der Hg-Lampe auf der Probenoberseite überein.

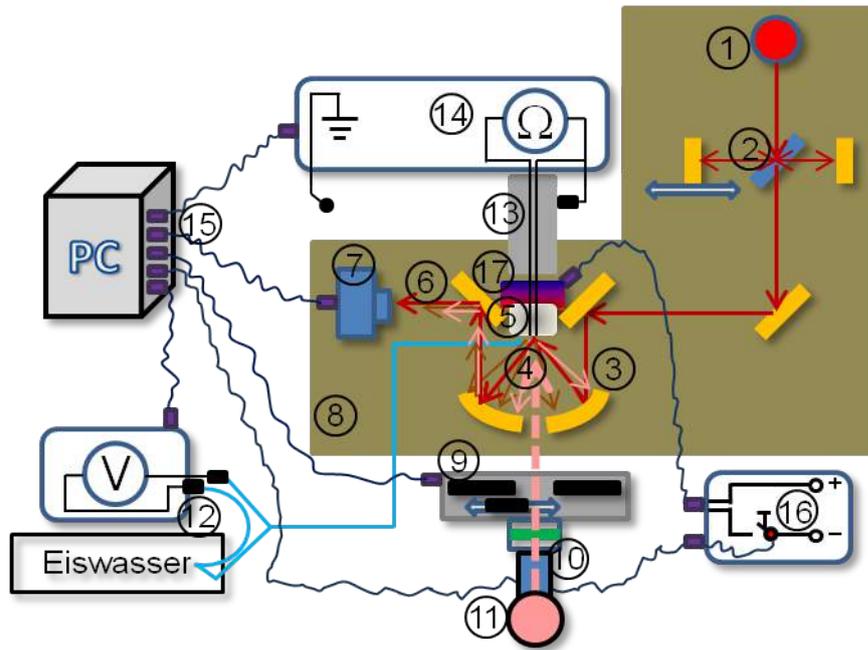


Abbildung 2.1: Die schematische Darstellung des Messaufbaus zeigt den Strahlengang der Infrarotspektroskopie mit der weißen Tablette im Mittelpunkt. Die elektrische Leitfähigkeit der Probe wird bei gleichzeitiger Erfassung der Oberflächentemperatur durch eine Zweipunktmessung bestimmt. Ein PC kontrolliert und taktet das Experiment, so dass der Bestrahlungszeitpunkt und die -dauer zeitlich mit den IR- & Leitfähigkeitsmessungen übereinstimmen. Die aufgeführten Nummern stehen für Einzelerklärungen, die sich in Tabelle 2.1 befinden.

Nummer	Erklärung
1	Infrarotquelle, Globar
2	Interferometer, Erzeugung des modulierten Signals
3	Spiegel & Fokussierspiegel
4	Strahlengänge, direkte IR-Reflexion, IR- & ext. Licht-Streuung, Wärmeabstrahlung
5	Probe, deren Oberfläche mit IR-Strahlung vermessen und die elektr. Leitfähigkeit sowie die Temp. bestimmt wird.
6	Unterschiedliche Strahlung, die auf den Detektor trifft. Mess-IR- und Wärmestrahlung sowie Licht aus der ext. Lampe. Zu unterscheiden ist modulierte- und nicht-modulierte Strahlung.
7	MCT-Detektor, nichtlineares Verhalten. Charakterisierung und Korrekturmaßnahmen: Abschnitt 2.5 auf S. 44.
8	Der bräunlich unterlegte Bereich kann mit einer Drehschieberpumpe auf 1-3 mBar evakuiert werden.
9	Das PC-gesteuerte Shutterssystem der externen Beleuchtung.
10	Die Filtersysteme der ext. Lampe, Wasserfilter für IR-Absorption und Filterhalter für VIS bzw. UV-Blocker.
11	75W Xenonlampe
12	Thermoelement, Typ K, mit Eiswasser als Referenz. Ausgelesen durch ein Voltmeter. Der Übergangsadapter, Messbereich-Außenwelt, ist auf den Typ K abgestimmt.
13	Auf Low gesetzte Abschirmung des Messkabels, welches die inneren High-Low-Erde Kabel zueinander fixiert und äußere Störungen unterdrückt. Vierpunktmessungstauglich.
14	PC-gesteuertes und geerdetes Elektrometer, welches die Messspannung vorgibt und den Strom ermittelt.
15	Der PC taktet die Messung und liest alle Geräte aus. Auf einer einzigen Zeitleiste werden final alle Messdaten geschrieben und zueinander in Beziehung gesetzt.
16	Vom PC getaktete Spannungsversorgung für das Peltierelement
17	Peltierlement dient dem Ausheizen der Tablette und der Erfassung des Wärmeeinflusses

Tabelle 2.1: Eigenschaften der Messaufbaukomponenten von S.22.

In die Mitte des Kollektorspiegels der DRIFT-Einheit wurde eine Bohrung mit 1 cm Durchmesser durchgeführt, um eine externe Bestrahlung zu ermöglichen (Abb. 2.2). Die Funktionsweise der Einheit bleibt davon unberührt. Denn diffus reflektierte Strahlen von einer Oberfläche (bläulich hervorgehoben) werden nur im grünen Bereich durch den gekrümmten Spiegel auf folgende Optiken weitergeleitet [108].

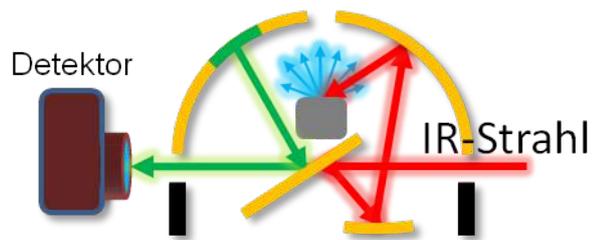


Abbildung 2.2: Eingezeichneter roter IR-Strahlengang in der DRIFT-Einheit, Pike-EasiDiffTM. Nur Streustrahlung (blau), die auf den grünen Bereich fällt, wird auf den Detektor weitergeleitet. Eine mittige Bohrung im Hohlspiegel beeinflusst die Messung nicht.

Allerdings ist anzumerken, dass neben der gewünschten IR-Messstrahlung auch jede andere gestreute Strahlung mit in den optischen Weg hin zum Detektor eingekoppelt wird. Das Kapitel Temperatur- und Fremdstrahlenabhängigkeit eines MCT-Detektors in einem FTIR-Gerät (Bruker IFS66V/s) auf S. 44 erklärt diesen Sachverhalt ausführlich.

Die Frontplatte der Messkammer des IFS66V/S musste mit einer kreisrunden Quarzscheibe, $\varnothing = 10$ cm mit einer Dicke von 5-6 mm, Firma Quarz-Glas Technologie Heinrich, und einer Durchführung für die Widerstandsmessung versehen werden, um eine externe, beliebige Bestrahlung gewährleisten zu können. Auf dem Probenraumdeckel des IR-Geräts ist ein Strom-Thermoelement-Adapter von der Firma VACOM Vakuum Komponenten & Messtechnik GmbH montiert worden. Dies erlaubt, einen elektrischen Strom in den Innenraum zu führen und die Temperatur an einem beliebigen Ort mit Hilfe eines Thermoelements, Typ K, zu ermitteln. Die Stromversorgung eröffnet die Möglichkeit, die Probe über ein Peltierelement zu erhitzen. Die Messkammerngaszusammensetzung ist variierbar, sodass beispielsweise unter Raumluft, Stickstoffatmosphäre oder 1-3 mbar Vakuum Experimente durchgeführt werden können. Für diese Arbeit wurde der Probenraum stets evakuiert. Angemerkt werden muss, dass Feuchtigkeit zur Schädigung des Spektrometers (Strahlteiler/Fenster aus KBr) führt und unter Vakuumbedingungen

Rückstände von Ölen der Drehschieberpumpe auftreten. Verweis auf Ergebnisse und Diskussion, S. 65.

Die Tablettenhalterung (Abb. 2.3) setzt sich aus drei Einheiten zusammen. Der Probenhalter der Firma Pike wurde mit einer Schiene auf der Oberseite erweitert, auf welcher ein Schlitten mit Kontaktklemmen für die Messung des elektrischen Widerstands aufgesetzt werden kann. Dieser Schlitten stellt die Verbindung zwischen den Tablettendrähten und dem Messkabel dar. Mit diesem Übergang endet die elektrische Abschirmung vom Keithley-Elektrometer, welches ein störungsfreies Messen garantiert. Die Schirmung ist auf das gleiche Potential wie das Low-Kabel gesetzt, sodass Leckströme zu einer Erdung vermindert bzw. vermieden werden. Jede Veränderung der Position der Messkabel (High, Low, Schirmung) zueinander hat Auswirkungen auf den Messwert (Kapazitätseffekte). Deswegen wurde ein steifes Kabel bis zum IR-Gerät ausgewählt. Im Inneren der Messkammer befindet sich dagegen ein flexibles Kabel, um ein Verlegen und benutzerfreundliches Hantieren zu ermöglichen. Wegen der Schwingungsstabilisierung des IFS66V/s ist dies zulässig.

Über einen Steckanschluss kann die Tablettenhalterung an die Kabel angeschlossen und über die montierte Platine mit den Klemmen verbunden werden. In die Klemmen sind die Tablettendrähte ohne weiteres einführbar und werden dauerhaft mit gleicher und beständiger Anschlussgeometrie festgehalten. Wegen der Überdeckung der Infrarotmessung mit den Drähten ist gewährleistet, dass keine Veränderungen während der Experimente eintreten und keine Störungen aufgrund von Positionsveränderungen vorliegen. Die Tablette wird in eine Halterungⁱ eingespannt und verbleibt in dieser fixiert. Ein Anfassen der Probe ist nicht nötig. Dadurch liegt eine dauerhafte Stabilität vor und das Präparieren der porösen und brüchigen Tablette ist möglich. Sind die Halterungen miteinander verbunden, kann der Gesamtverbund in die Reflexionseinheit eingesetzt und auch wieder entnommen werden. Damit sind nachträgliche Veränderungen bei Beibehaltung der Vermessungsgeometrie durchführbar. Ein punktgeschweißtes Thermoelement vom Typ K ermittelt zeitaufgelöst über ein zweites Elektrometer, Keithley 2100, die Oberflächentemperatur. Es kann beliebig auf den Probenkörper positioniert werden. Um Wechselwirkungen mit einstrahlendem Licht zu vermeiden, ist der unbeleuchtete Oberflächenrand zu vermessen. Als Referenz für das Thermoelement dient bei dieser Arbeit ein Eisbad, welches sich in einer Styroporbox befindet. Für die Beleuchtung mit sichtbaren und ultravioletten Licht wird eine 75W-Xe-Lampe, Firma Newport, eingesetzt. Ein Wasserfilter absorbiert den Infrarotanteil und die Schott Filter, GG435 und DUG11x, sind

ⁱ Material: Delrin

Komponenten der Messeinheit

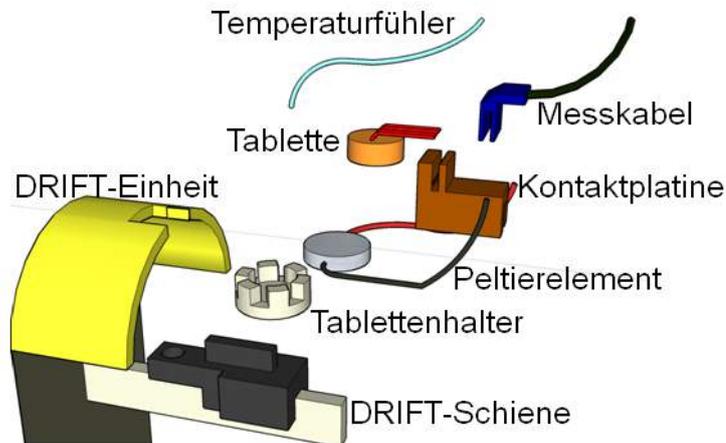


Abbildung 2.3: Das Peltierelement (Heiz-/Kühlkörper) mit der Tablettenhalterung bilden die Fixiereinheit für die kontaktierte Tablette, deren Drähte über Anpressschrauben mit der Platine (braun) verbunden sind. Die entstandene Gesamteinheit kann auf der DRIFT-Schiene positioniert und mit dem Messkabel bestückt werden. Einmal fixiert, muss die zerbrechliche Tablette nicht mehr direkt angefasst werden. Das Entfernen und präparative Verändern, beispielsweise die nachträgliche Hinzugabe von photokatalytisch abzubauenen Substanzen, kann bei gleichbleibender Messgeometrie durchgeführt werden. Ein Referenzbezug wird damit gewährleistet. Der Ein- und Ausbau ist ohne spezifische Kenntnisse umsetzbar.

im Sichtbaren bzw. im Ultravioletten transparent. Der Shutter der Lampe wird extern per Software gesteuert, kann aber auch per Hand geregelt werden. Die Position der Lampe wurde für die Arbeit so gewählt, dass sie nah an der Quarzglasscheibe das Licht auskoppelt und der Durchmesser des Lichtkegels entspricht der Öffnung der Bohrung der DRIFT-Einheit, was eine vollkommene Ausleuchtung der Probe gewährleistet. Die hierfür detonierte Energie pro Zeit liegt ohne Einsatz eines Filters bei näherungsweise 230 mW cm^{-2} . Die Analyse und das Verfahren der Bestrahlungscharakterisierung wird auf S.33 beschrieben.

Die Zwei-Punkt-Widerstandsmessung, eine konstante Messspannung-Stromerfassung, erfolgt mit einem Keithley 2635, welches über einen PC gesteuert und ausgelesen wird. Hierfür wurde mit der Software LabView der Firma National Instruments ein Programm erarbeitet, das das Auslesen und

Steuern der zwei Elektrometer und aller anderen Komponenten übernimmt. Die Ausgabe von TTL-Signalen zum Ein- und Ausschalten des Shutter-systems und der Peltierspannungsquelle erfolgt über ein Digital-I/O-Module, NI-USB-6501 von National Instruments. Das Messen und Auslesen über die Elektrometer unterliegt einer zeitlichen Auflösung von 1 s. Kleinere Abstände sind möglich, für diese Studie wegen der minutengetakten Infrarotmessung aber nicht notwendig.

Die Infrarotspektroskopie erfolgte im RapidScan-Modusⁱ mit einer Mittelung von 100 Scans. Das veraltete System, IFS66v/s, WindowsXP, Opus 4.2, weist Verzögerungen nach Befehlseingang auf. Die Abspeicherung der Systemuhr in allen Messdaten gewährt die Möglichkeit, nach Messabschluss alle gemessenen Daten auf eine Zeitleiste zu reduzieren.

Vor jedem Messdurchgang werden alle Komponenten mindestens 45 min in Betriebsmodus gelassen, um stabile Werte zu garantieren. Jeder Messprozedur ist eine Vorlaufzeit von mindestens 10 min zugewiesen, um Gleichgewichtszustände zu erreichen. Die elektrischen Leitungen sind fern von magnetischen Schaltern, wie dem Shutter-system der Xe-Lampe und mit Kabelfixierungen verlegt, um Störungen zu minimieren.

Anzumerken ist, dass das Labor komplett abgedunkelt wurde, damit keine Fremdstrahlung Einfluss nehmen konnte. Während der Vermessung der Proben lag eine mittlere Temperatur von 21 ± 4 °C mit wetterabhängiger Luftfeuchtigkeit vor.

2.2 Probenpräparation

2.2.1 Tablettenpressung bis zum Messbeginn

Das Pressen einer Tablette erfolgte ebenso in abgedunkelten Räumen, um Einflüsse vom Tageslicht und der Deckenbeleuchtung auszuschließen. Die Tablettenpresse besteht aus einer Präzisions-Hydraulikpresse, PW-10 der Firma Paul-Otto Weber GmbH, mit passendem Presswerkzeug. Ein Zylinder aus Edelstahl, V4A, wurde von der hauseigenen Werkstatt für das Einpressen der Drähte gebaut. Dieser Adapter setzt sich aus drei Einheiten zusammen: einem Ring, der die beiden Hälften des Adapters beim Pressvorgang zusammenhält und den Hälften mit jeweils vier Bohrungen, die im Abstand von 1 mm zueinander sitzen und die Positionen der Drähte festlegen (Abb. 2.4). Zwei Stifte an den Hälften garantieren ein korrektes Zusammensetzen und stabilisieren beim Pressvorgang. Die Schraubenfunktion auf der Rückseite der

ⁱ Messverfahren in der IR-Spektroskopie, bei der der bewegliche Spiegel im Interferometer mit festgelegter Frequenz ein Interferogramm erzeugt.

Adapterhälften dient der Trennung der beiden Komponenten nach Fertigstellung einer Tablette, die dadurch störungsfrei entfernt werden kann. Um ein besseres Lösen der TiO₂-Tablette vom Adapter zu ermöglichen, wurde vor dem Pressen handelsübliches Wägebepapier zwischen dem Adapter und dem Pulver gelegt. Die Drähte konnten durch das Papier gestochen werden und das nachträgliche Entfernen des Papiers erfolgte problemlos. Papierrückstände bzw. -verunreinigungen sind in den Infrarotspektren nicht erkannt worden. Der Anpressdruck variierte zwischen 70-90 kN und genügte damit den Anforderungen an eine stabile und plane Tablette. Die eingepressten Platindrähte, PT/IR 90/10 der Firma Kleinfeld Labortechnik GmbH, haben einen Durchmesser von 0,2 mm und wurden in der Länge handgeschnitten, sodass die Enden 2-4 mm in das TiO₂ eindringen konnten. Anzumerken ist, dass ein Pressvorgang durchaus die Drähte verbog und somit der Abstand nur auf der Oberfläche zueinander über den Adapter konstant aufrechtgehalten wurde. Damit unterliegen den quantitativen Messungen Fehlern, die qualitative Betrachtung bleibt gerechtfertigt.

Schnittbild der Tablettenpresse mit Adapter

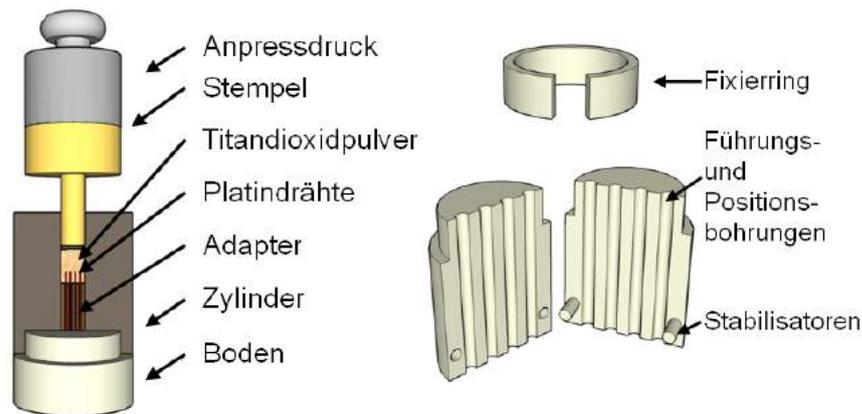


Abbildung 2.4: In den Presszylinder wird der Adapter mit den eingeführten Drähten geschoben und mit dem Boden abgeschlossen. Der Anpressdruck für eine stabile Tablette wurde zwischen 70-90 kN gewählt. Nach dem Pressen kann die Tablette mit den Drähten sehr einfach wegen der Halbierung des Adapters von ihm gelöst werden. An den Rückwänden befinden sich kleine Schraubbohrungen, die die Trennung erleichtern. Der Abstand der Drähte zueinander: 1 mm, Drahtdurchmesser 0,2 mm, Tablettendurchmesser: 10 mm, Eindringtiefe der Drähte: $\pm(2-4)$ mm.

Die fertige, mit vier Drähten versehene Tablette wurde im abgedunkelten Raum in den Tablettenhalter eingespannt und die Drähte in die hierfür vorgesehenen Anschlüsse eingepresst. Das Zusammensetzen der Positionshalterung der DRIFT-Einheit und der Halterung der Tablette sind reversibel, da alle Verbindungen auf der Basis von Steck- bzw. Klemmverbindungen beruhen. Somit ist gewährleistet, dass Referenz- und Probenmessung mit derselben Geometrie und denselben Präparationsschritten ohne Berührung der Probe durchführbar sind. Dieser Anspruch lässt eine Diskussion der Ergebnisse zu, welche sich ausschließlich mit der Probe befasst.

Nach diesem Schritt wurde der Temperaturfühler, Typ K, auf den äußeren Rand der Tablette gesetzt. Wegen der Punktschweißung des Thermoelements ist eine ortsgenaue Temperaturbestimmung möglich, aufgrund des Setzens an den äußeren Rand aber nur als eine Näherung anzusehen. Begründet wird dies durch den Temperaturgradienten, der zwischen dem inneren Bestrahlungspot und dem äußeren, unbeleuchteten Probenrand anliegt.

Drei Anmerkungen bzgl. der Vier-Drähtepressung:

Vier Drähte lassen verschiedene Kombinationen der Anschlussmöglichkeiten zu. Dadurch kann eine bessere Gesamtcharakteristik einer Tablette erstellt werden. Denkbar wären Vergleichsmessungen zwischen Anschluss 1 und 2 mit 3 und 4.

Um Kontaktspannungen zu vermeiden, muss eine Vierpunkt-Widerstandsmessung erfolgen.

Oberflächenreaktionen, die einen elektrischen Strom voraussetzen oder von einem externen elektrischen Feld durch Anlegen einer Spannung beeinflusst werden, sind durchführbar.

2.2.2 Vergleich der Oberfläche einer Tablette und eines gespincoateten Films

In diesem Abschnitt wird beschrieben, inwiefern die Oberflächenmorphologie einer gepressten TiO_2 -Tablette mit der eines Films verglichen werden kann, wenn als Ausgangsstoff Anatas-Pulver eingesetzt wird. Diese Gegenüberstellung ist notwendig, um einen Bezug zu oberflächenspezialisierenden Arbeiten mit Infrarotmessgeräten zu rechtfertigen. Als Vergleichsobjekt dient ein durch Spin-Coating auf einem Ge-ATR-Kristallⁱ präparierter Film, wie er in der Arbeit von L. Pöttinger [102] angewandt wurde. Nähere Erläuterungen zum Spin-Coating Präparation finden sich im Anhang auf S. 119.

Beide Grenzschichten, der eines Films und der einer Tablette, wurden mit

ⁱ Ge: Germanium, ATR: Attenuated Total Reflection-Infrarotmessmethode.

dem Rastertunnelmikroskop (REM) LEO 1530 der Firma Zeiss über den SE-Detektor untersucht. Die Arbeitsabstände variieren zwischen 5 und 11 mm, die Beschleunigungsspannung zwischen 3 und 5 kV.

Die Abbildungen 2.5 und 2.6 auf den Seiten 31 und 32 zeigen sechs verschiedene Oberflächenpositionen mit Größenordnungen von: 0,2/0,3/1/10/20 μm . Die Gegenüberstellung verdeutlicht, dass bei beiden Verfahren Strukturen im sub-100 nm Bereich zu erkennen sind. Der Spin-Coating Prozess führt stärker zu Agglomerationen und zu einer stärker ausgeprägten Hohlraumstruktur. Die Porösität ist gleichmäßig bei beiden Oberflächen verteilt. Inselbereiche liegen deutlich über den 10 μm -Bereich, was die REM-Bilder 5 und 6 bei der Tablette und dem Film abbilden.

Für eine TiO_2 -Tablette konnte gezeigt werden, dass zum einen die Pulvercharakteristik in ihrer Nanostruktur erhalten bleibt, Areale bis in den Mikrometerbereich näherungsweise homogen ausfallen und zum anderen ein Vergleich zu einem Film zulässig ist.

Damit ist die Annahme, dass eine Tablettenoberfläche morphologisch gleichwertig mit der bewerteten Spin-Coating Filmoberfläche ist, erlaubt.

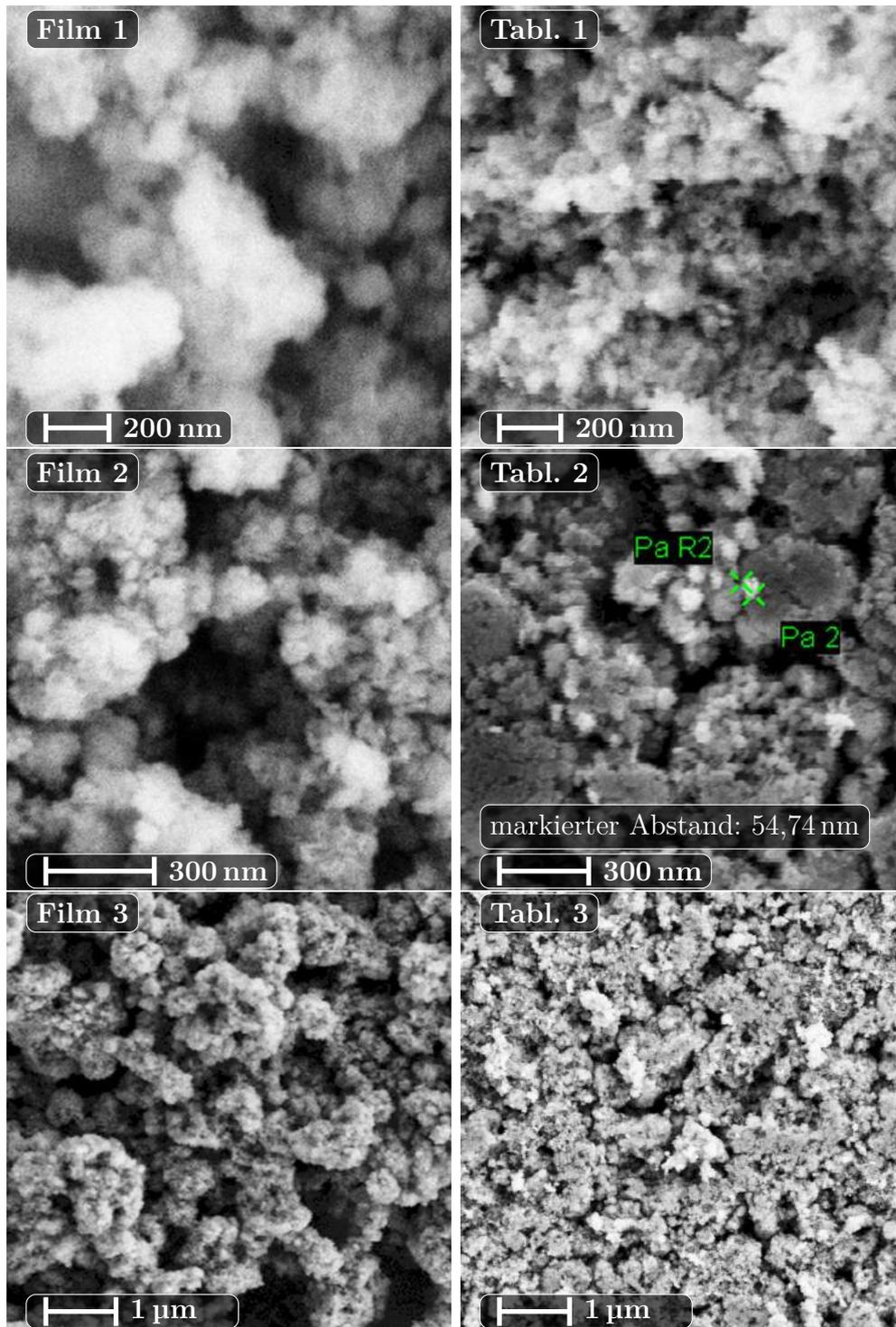


Abbildung 2.5: REM-Vergleich: Film - Tablette. Erklärung S. 29.

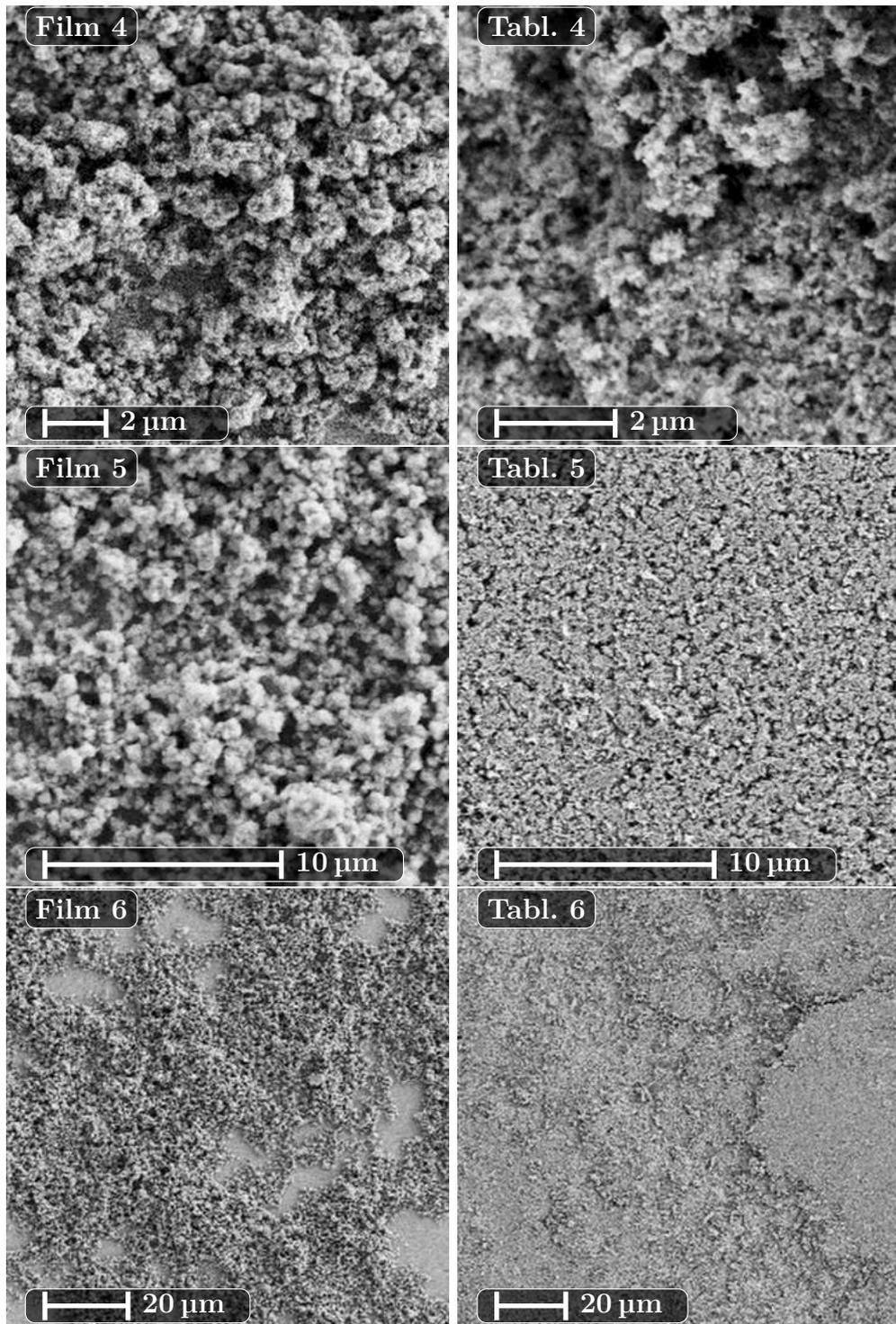


Abbildung 2.6: REM-Vergleich: Film - Tablette. Erklärung S. 29.

2.3 Qualitative und quantitative Charakterisierung der verwendeten Strahlung

In diesem Abschnitt werden Spektren, Energie-, Leistungs- und Photonenberechnungen aufgezeigt, die Auskünfte über die deponierte Energie durch eine Xenonlampe in die Oberfläche einer TiO₂-Tablette geben. Diese Informationen ermöglichen den Vergleich mit Parametern und Werten aus den Infrarot- und Widerstandsmessungen. Die in dieser Arbeit durchgeführte Vorgehensweise soll einem Standardverfahren gerecht werden, das genau aufführt, worauf beim Einsatz breitbandiger Strahlung zu achten ist. Die Ausführlichkeit ist begründet, da in wissenschaftlichen Beiträgen des Öfteren nicht eindeutig erkannt werden konnte, wie Energien bestimmt bzw. die Unterscheidung zwischen eingestrahelter und wechselwirkender Strahlung vorgenommen wurden. Der Verweis auf die Herstellerangabe bzgl. der Lampenleistung ist nicht ausreichend.

Für die Erfassung der Strahlungsleistung auf der Tablettenoberfläche sind folgende Schritte notwendig: Die Xenonlampe muss mit einem Wattmeter vermessen werden. Im Anschluss sind die Werte mit dem Spektrum der Xenonlampe in Beziehung zu setzen, welches mit einem UV-VIS-Spektrometer aufzunehmen ist. Das Streuverhalten der Oberseite kann mit Hilfe eines Ulbrichtkugelsetups ermittelt werden, sodass final eine berechnete Abschätzung für Energie und Photonenanzahl in Abhängigkeit der verwendeten Filtersysteme vorliegt.

In Abb. 2.7 ist der schematische Strahlengang der externen Beleuchtung zu sehen. Von der Xenonlampe (75 W) wird der infrarote Anteil durch ein Wasserbad entfernt und durch austauschbare Filter entweder der sichtbare oder ultraviolette Anteil zusätzlich absorbiert. Der Strahl tritt aus dem Filtersystem aus und durchquert eine Quarzglasscheibe, um im Inneren des Infrarotspektrometers auf die Probe zu treffen. Anstelle der Probe wurden ein Radiometer, Detektor: UVX-31 von UVP Inc, für den UV-Bereich und anschließend ein kalibriertes UV-VIS-Spektrometer, HR4C3709 von OceanOptics, positioniert. Die Kalibrierung des UV-VIS-Spektrometers erfolgte mit einer DH-2000-Cal-Lampe von OceanOptics (Deuterium-Halogen). Durch diese Maßnahme wurden alle spektrometerelevanten Eigenschaften berücksichtigt und eine absolute Leistungsmessung durchführbar. Mit einem Lichtleiterdurchmesser von 400 μm unterliegt die absolute Leistungsmessung des UV-VIS-Spektrometers starken, inakzeptablen Schwankungen, die vom Winkel zum Strahlengang, vom Abstand und von der Position innerhalb des Strahlenspots abhängen. Die qualitative Erfassung des Spektrums ist näherungsweise winkel- und positionsunabhängig und führt zur spektralen Bestimmung der

qualitativen UV-VIS-Spektrum ohne Filter stellt die Beziehung zwischen dem Leistungswert und dem resultierenden Flächeninhalt her. Diese Beziehung erlaubt die Bestimmung der Leistung bzw. die Anzahl der Photonen pro Wellenlänge, wie sie in Abbildung 2.8 auf S.36 zu finden sind.

Damit ist festzuhalten, dass die Kombination aus Leistungsmessung durch das Radiometer mit geringer Schwankung und der qualitativen Erfassung des Bestrahlungsspektrums mittels eines kalibrierten UV-VIS-Spektrometers zu einer genauen Angabe der eingestrahlt Leistung bzw. der Anzahl an Photonen pro Zeit und Fläche verwendet werden kann.

Diese Betrachtung berücksichtigt nicht den Anteil der von einer Oberfläche reflektierten Strahlung (Verluststrahlung), die über einen Ulbrichtkugelaufbau, Abb. 2.9, S. 37, des UV-VIS Spektrometers, V650 Firma Jasco, erfasst werden konnte. Zwei Messungen, Probe senkrecht zum Probenstrahl und mit einem festen Winkel versehen, führten zu den Anteilen für die diffuse und die direkte Rückstreuung. Als Referenz wurde ein Polystyrolblock [106] ausgewählt mit einem Reflexionsgrad von näherungsweise 1 im Messbereich von 190 nm bis 900 nm.

Dass die winkelabhängige Messung in Abb. 2.10, S. 38 eine höhere Reflektivität gegenüber der winkelunabhängigen Messung aufweist, erklärt sich durch die plangepresste Tablettenoberfläche. Damit wurde gezeigt, dass Strahlungsverluste bei einer reinen Anatas-Tablette im UV-Bereich von $\approx 10\%$ zu berücksichtigen sind. In den Graphen 2.10 wurden alle benannten Punkte erfasst und diese geben somit die Verteilung der wechselwirkenden Strahlung einer Xenonlampe auf einer gepressten Tablette wieder. Das Integrieren über die Leistungs- bzw. Photonenverteilung führt zu den in Tabelle 2.2 auf S. 39 genäherten Werten. Der UV-Bereich, 250-400 nm, entspricht $23 \pm 0,5 \text{ mW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ und $141 \pm 3,3 \text{ mW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ sind im Sichtbaren, 400-900 nm, anzunehmen. Als Fehlercharakteristik wurde die relative Abweichung der Radiometermessung angewendet.

Mit der vorgestellten Methode kann eine Bestimmung über die pro Zeiteinheit mit einer TiO_2 -Oberfläche wechselwirkenden Photonen energetisch differenziert durchgeführt werden.

UV-VIS Spektren der Xenonlampe auf der Tablettenoberseite
mit spektraler Leistungs- und Photonenverteilung sowie der
spektralen Empfindlichkeit des Radiometers UVX-11

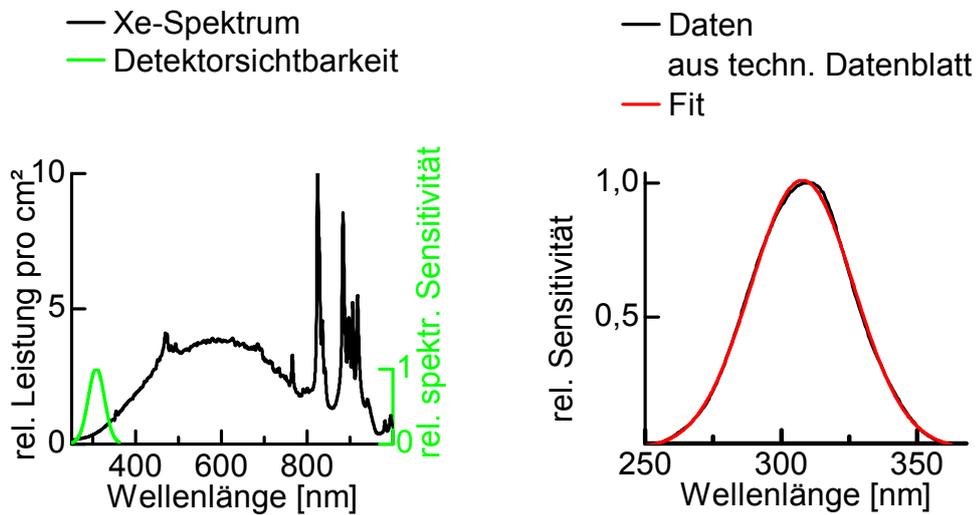


Abb.: a.

Abb.: b.

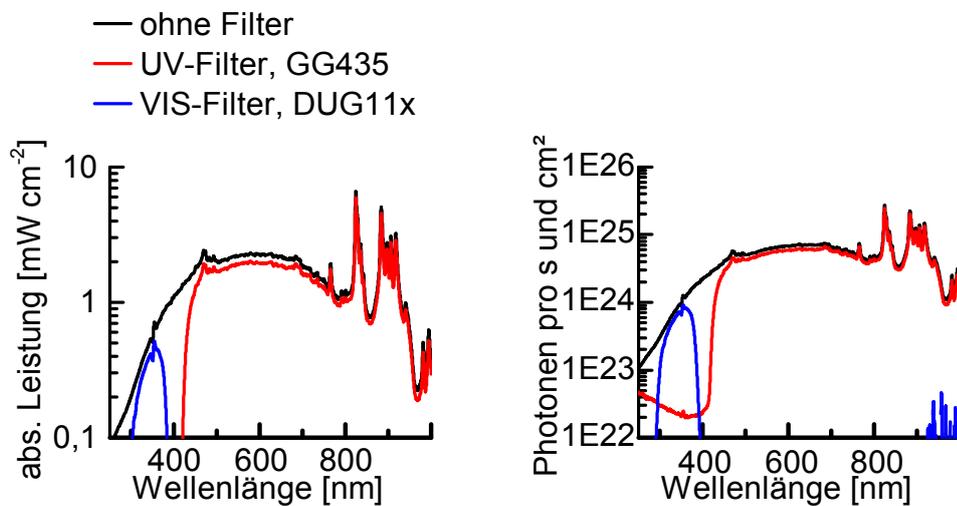


Abb.: c.

Abb.: d.

Abbildung 2.8: **a.** zeigt ein mit einer DH-2000-Cal-Lampe kalibriertes Spektrum mit dem spektral sensitiven Bereich des Radiometerdetektors, UVX-31 der Firma UVP Inc. Der Lichtleiter, $400 \mu\text{m}$, des UV-VIS-Geräts, Ocean-Optics HR4C3709, wurde auf Position der Tablettenoberseite fixiert und 100 Scans mit Aufnahmezeiten von 5 ms gemittelt. **b.** Aus dem technischen Datenblatt [104] wurde die spektrale Sensitivität des Radiometerdetektors →

per ImageJ eingelesen und mit Origin (8.6) ein Gauß-Fit angefertigt. Die Werte finden sich in Tabelle 5.1 auf S. 111 wieder. Das Spektrum multipliziert mit dem Fit setzt die Beziehung zwischen der Leistungsmessung und der spektralen Verteilung. **c.** zeigt in log. Darstellung die abs. Leistung spektral aufgelöst in Abhängigkeit der eingesetzten Filter. Deutlich zu erkennen ist der Übergang bei 400 nm, was berechtigt, eine Bezeichnung von UV- bzw. VIS-Bestrahlung einzuführen. **d.** veranschaulicht die Anzahl der Photonen pro Wellenlänge, die auf die Tablettenoberseite näherungsweise einfallen. Der UV-Filter, GG435, unterdrückt den UV-Anteil sehr stark, trotz 4 mm Dicke jedoch nicht vollständig.

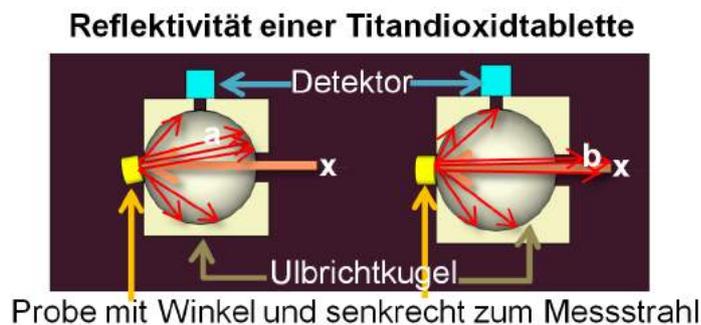


Abbildung 2.9: x: UV-VIS-Messstrahl, a: diffuse Streuung, b: Rückstreuung
 Skizze der Reflexionsmessung mit dem UV-VIS-Spektrometer V650 von Jasco mit externer Reflexionseinheit (Ulbrichtkugel). Zwei Winkelpositionen sind für die Unterscheidung zwischen direkter Rück- und diffuser Streuung nötig. Ein Block aus Polystyrol, auch winkelabhängig vermessen, diente als Referenz. Die Messungen geben Auskunft über den Anteil der wechselwirkenden Strahlung mit einer TiO_2 -Tablette und somit der deponierten Energie.

Reflexionscharakteristik einer TiO₂-Anatas-Oberfläche mit absoluter Leistungsbestimmung mit wechselwirkenden Photonen einer 75 W-Xe-Lampe

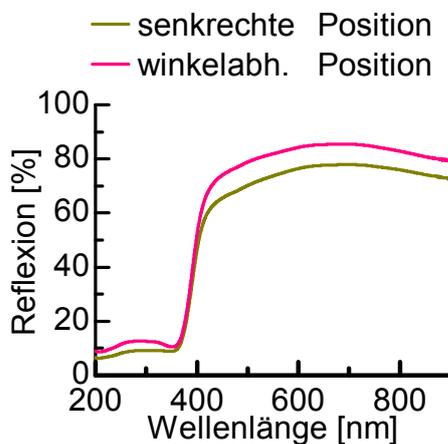


Abb.: a.

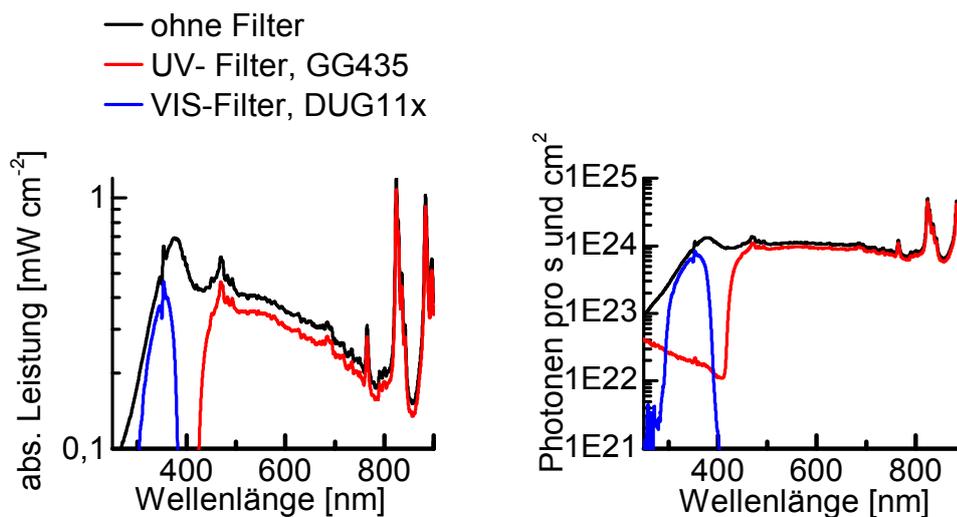


Abb.: b.

Abb.: c.

Abbildung 2.10: **a.** Die winkelabhängige Reflexion, Abb. auf S. 37, erfasst die direkt rückgestreuten Photonen im Gegensatz zur senkrecht zum Messstrahl positionierten Oberfläche. Graph a. zeigt den Verlust an Anregungslicht bei einer ebenen Fläche. Eingesetzt wurde ein UV-VIS-Spektrometer V650 mit einem Polystyrolblock als Referenz. Die Graphen **b.** und **c.** bilden die **nur** mit der Oberfläche wechselwirkenden Photonen und deren Energie pro Zeiteinheit und Fläche ab.

Anzahl der mit einer TiO_2 -Oberfläche wechselwirkenden Photonen

Optik	Leistung [$mW/(cm^2)$]	Photonen [$\times 10^{25}/(cm^2 \cdot s)$]
ohne Filter	232 ± 5	66 ± 2
GG435-UV-Blocker	141 ± 3	46 ± 1
DUG11x-VIS-Blocker	$23,1 \pm 0,5$	$4 \pm 0,1$

Tabelle 2.2: Die Leistungs- und Photonenwerte wurden durch Integration der Kurven aus Graph 2.10 auf S. 38 ermittelt. Die Anzahl an Photonen entspricht dem mit der Oberfläche wechselwirkenden Anteil.

2.4 Tabletten-Titandioxid-Material und verwendete Farbstoffe

Für den experimentellen Aufbau sind drei Formen von Titandioxidmaterialien untersucht worden:

- das reine Material,
- imprägniert mit verschiedenen Metallen,
- oberflächenmodifiziert mittels Farbstoffen, Säuren und chemischer Reduzierung mit Wasserstoff

Die Formen geben Auskunft über das reine Bulkmaterial, Veränderungen bzgl. der Elektronenkonzentration und des Transports im Fall der Imprägnierung. Es ist zu untersuchen, ob eine Oberflächenmodifizierung der Probe durch die Farbstoffe zu einem grundsätzlich anderen Absorptionsverhalten gegenüber der sichtbaren Bestrahlung führt und ob der photokatalytische Abbau im Fall der Ameisensäure nachvollzogen werden kann.

Tabelle 2.3 auf S. 41 stellt eine Übersicht mit den Eigenschaften dar.

2.4.1 Farbstoffe

In der Abbildung 2.11 sind die drei verwendeten Farbstoffe SF1, SF5 und SF18 aufgeführt. Ihr Aufbau kann in vier Segmente untergliedert werden. Im Kopfbereich befindet sich die Ankergruppe mit der Perylengruppe im Anschluss. Diese weist im Fall des SF5 noch einen Spacer auf. Daran knüpft eine Diphenylamingruppe an mit zusätzlichen Seitenketten, die für die Löslichkeit verantwortlich sind. SF1 und SF5 besitzen als Ankergruppe ein Anhydrid, das in Verbindung mit TiO_2 theoretisch zu maximal 2x2 Bindungen führen kann, welche eine hohe Stabilität bewirken. SF18 hat einen Glycinanker und bindet mit diesem einfach über eine Carboxy-Gruppe an die Oberfläche. Dadurch hat SF18 einen höheren Bedeckungsgrad gegenüber SF1 und SF5, die mit dem Anhydrid allerdings eine höhere Stabilität erreichen.

Die Elektroninjektionscharakteristik vom Farbstoff auf den TiO_2 -Nanopartikel ist bei Bestrahlung beim SF18 mit dem Glycinanker geringer im Vergleich zu den Anhydridankergruppen. Dies ist kein Ausschlusskriterium, da, wie bereits beschrieben, SF18 eine höhere Bedeckung erreichen kann.

Tabelle 2.4 gibt eine Übersicht über die Lage der Absorptionsbanden der Farbstoffe im Lösungsmittel und gebunden auf TiO_2 . Genauere und weitere Erklärungen finden sich in den Dissertationen von L. Pöttinger [102] und A. Keese [103].

Übersicht der Tablettenzusammensetzung und Funktionalisierung

Tabletten Nummer	Zusammensetzung	Präparation	Herkunft
1	Anatas	1 g	Sigma Aldrich, CAS: 1317-70-0
2	P25	1 g	Degussa BASF
3	P25 Cu (0,5 %)	0,33 g	BASF
4	P25 Pt (0,1 %)	0,168 g	BASF
5	Anatas	1 g	siehe Tabl. 1
5	Anatas Ameisensäure	1 g mit Tropfen Säure	Signal Aldrich CAS: 64-18-6
6	P25	1 g	BASF
6	P25	reduziert mit H	BASF
7	Anatas	1 g	siehe Tabl. 1
7	Anatas reduziert	reduziert mit H	siehe Tabl. 1
8	Anatas-SF1	0,5 mM	Tabl.1 & BASF
9	Anatas-SF18	0,5 mM	Tabl.1 & BASF
10	P25-SF1	0,5 mM	BASF
11	P25-SF18	0,5 mM	BASF
12	Anatas-Gold	20-30 nm Gold besputtert	siehe Tabl. 1
13	P25-Pd (0,1 %)	1 g	BASF
14	P25-SF5	0,5 mM	BASF
16	Anatas-SF5	0,5 mM	Tabl.1 & BASF

Tabelle 2.3:

Reduktion:

über eine extern angelegte Spannung konnte mittels einer wässrigen TiO₂-Oberfläche die Tablette lokal über Wasserspaltung reduziert werden.

Farbstoffe (SF1-5-18):

gelöst wurden die Farbstoffe in Tetrahydrofuran(THF) und die Tabletten für mind. 48 h eingelegt mit anschließendem THF-Waschgang. Hersteller BASF, keine Datenblätter verfügbar.

Imprägnierung:

imprägniertes P25-Pulver bildet mit der Grammangabe die Oberschicht einer Tablette. Verbleibender Gewichtsanteil entspricht einem P25-Sockel, der mit verpresst wurde und der Stabilität diente. % gleichzusetzen mit Gewichtsprozent. Herstellung BASF: nasschemisches Benetzungsverfahren mit Sintern bei 400 °C. Bezug: Solar2Fuel Projekt. L. Pöttinger [102] A. Keese [103]

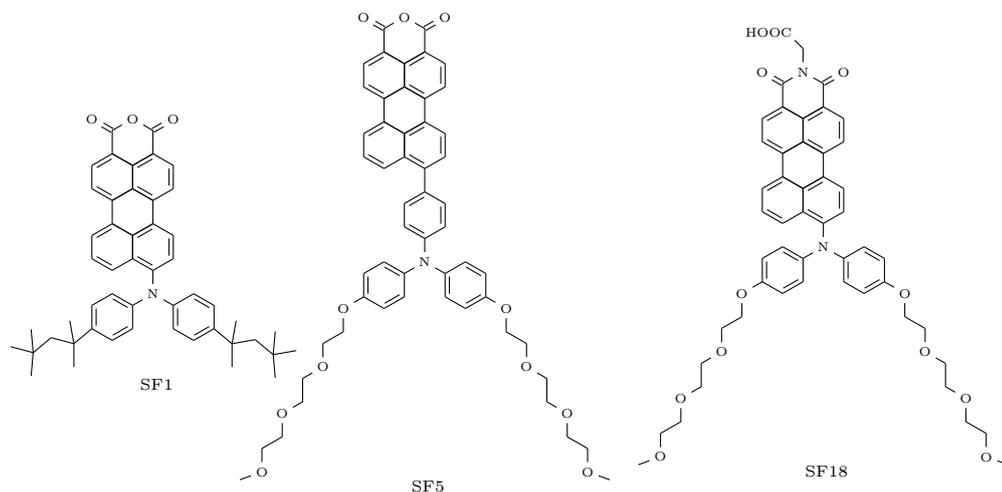


Abbildung 2.11: Die Farbstoffe wurden wegen unterschiedlichen Ankergruppen und Elektroneninjektionsfähigkeiten (EL) ausgesucht. SF1 und SF5 haben eine Anhydrid-, SF18 eine Glycinerankergruppe. SF18 weist die geringste EL auf, bedeckt aber die TiO_2 -Partikel am stärksten. Molekulargewichte: SF1-(ID28)-M= 714 g/mol, SF5-(ID1152)-M= 889 g/mol und SF18-M= 870 g/mol.

Farbstoff	in Lösung	Farbe in Lösung	auf TiO_2	Farbe auf TiO_2
SF1	580&450 nm	blau	495 nm	rot
SF5	534 nm	rötlich	480 nm	rot
SF18	580&450 nm	bläulich	615 nm	blau

Tabelle 2.4: Absorptionsbanden der Farbstoffe SF1, SF5, SF18 im Lösungsmittel Tetrahydrofuran und gebunden auf TiO_2 - P25.



Abbildung 2.12: Im linken Bild ist SF1 auf P25 vor der Messabfolge leicht rötlich zu erkennen mit tiefdunkelbraunen Farbton nach dem Ende, rechts im Anschluss. Die zwei folgenden SF18 auf P25 Vor- und Nachher-Oberflächen sind mit bloßen Auge ununterscheidbar. Charakterisierung mit Reflexionsvermessung im Sichtbaren wäre denkbar.

Die Farbstoffe wurden in Tetrahydrofuran(THF) mit zweiminütiger Ultraschallbadbehandlung gelöst ($0,5\text{ mM}$) und 25 ml in Behältnisse abgefüllt. Die Tabletten verblieben nach der Pressung abgedichtet gegenüber der Umgebung für mindestens 48 h in der Lösung und wurden im Anschluss mit THF gewaschen. Die Farbstoffe adsorbierten insbesondere auf der Oberseite und nicht im Körper der Tablette. Damit konnte gewährleistet werden, dass die Oberseiten mit Farbstoffen in ausreichender Schichttiefe gesättigt funktionalisiert wurden. Abb. 2.12 zeigt Vorher-Nachher-Aufnahmen der Tablettenoberseite. Teilweise konnte mit bloßem Auge ein farblicher Unterschied festgestellt, aber eine genaue Analyse wegen der Farbdichte nicht durchgeführt werden. Hier wären Reflexionsmessungen im optischen Bereich wie auf S. 37 denkbar. Anzumerken ist, dass mit Verdunstung des Lösungsmittels Änderungen des Farbgehalts und der Farbe eintraten. Eigene Experimente, an Malonsäure und den Farbstoffen zeigten, dass insbesondere bei Anatas ein Abbau ohne UV-Bestrahlung vorliegt. Eine kurze Experimentierklärung ist auf S.114 im Anhang aufgeführt.

Um diesen Prozess zu minimieren, wurden die Tabletten nach dem Waschvorgang direkt in die DRIFT-Einheit eingesetzt und das Vakuum hergestellt, um eine verminderte Sauerstoff-Luftfeuchtigkeitsumgebungⁱ zu erzeugen.

ⁱ Sauerstoff als Elektronakzeptor und der Einfluss von Wasser sind in dem Übersichtsartikel umfangreich erklärt: [5].

2.5 Temperatur- und Bestrahlungseinfluss auf die IR-Spektroskopie und die Widerstandsmessung

2.5.1 Temperaturabhängigkeit der Widerstandsmessung

Die Wärmeentwicklung durch Rekombinationsprozesse, sowie durch den Infrarotmessstrahl müssen während der elektrischen Leitfähigkeitsentwicklung berücksichtigt werden. Das halbleitertypische Leitfähigkeitsverhalten von TiO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur [68] und der Erzeugung von zusätzlichen, strahlungsbedingter Ladungsträgern kann unterschieden werden, wenn der Temperatureinfluss von der Bestrahlung getrennt charakterisiert wird (Abb. 2.13).

Ein Peltierelement als Wärmequelle ist über Wärmeleitpaste, die als Kontaktvermittler dient, mit einer Tablette verbunden. Ein Thermoelement misst fortlaufend die Oberflächentemperatur. Allerdings sind Gleichgewichtszustände nach Temperaturveränderungen abzuwarten, um Temperaturgradienten in der Tablette zu vermeiden. Denn im Gegensatz zur Bestrahlung, deren Wirkung auf der Oberfläche mit geringer Eindringtiefe zuzuordnen ist, ist die Schicht mit dem größten Einfluss auf eine Temperaturveränderung innerhalb einer Tablette nicht zu lokalisieren, weil die Drahtgeometrie nicht exakt gradlinig verläuft und der Pressvorgang nicht zwingend einen vollständig homogenen Körper erzeugt.

In den Abschnitten „Heizen“ und „Wärmeeinfluss über Heizzyklen“, S.50 ff sind Messprozesse aufgeführt, anhand derer Korrekturalgorithmen bestimmt werden können. Das Verfahren hierzu ist im Abschnitt „Das Auswertungsprogramm“, S.60 beschrieben.

2.5.2 Temperatur- und Fremdstrahlenabhängigkeit eines MCT Detektorsⁱ in einem FTIR-Gerät (Bruker IFS66V/s)ⁱⁱ

Bei einem MCT-Detektor handelt es sich um einen Widerstandsdetektor, bei dem die eintreffende Strahlung eine Erwärmung des Widerstands und damit

ⁱ Legierung von Mercury Cadmium und Telluride.

ⁱⁱ Vereinfachte Schaltpläne und detektorrelevante Charakteristiken wurden mit der Firma Bruker/Ettlingen und Herrn Meinusch/PCI-Uni-Heidelberg diskutiert. Als Referenz kann das technische Heft von der Firma Hamamatsu [105] herangezogen werden.

Temperaturabhängigkeitsbestimmung der Messgeräte

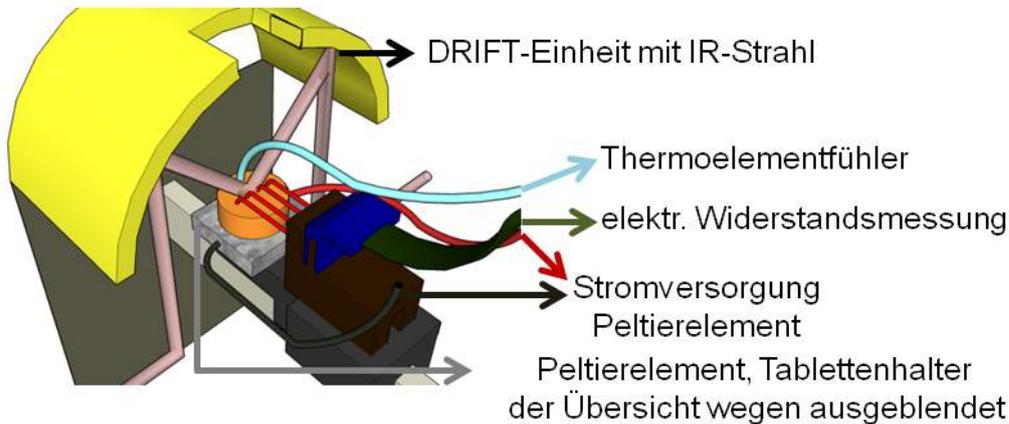


Abbildung 2.13: Skizzenhafter Messaufbau zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Infrarotspektroskopie und der elektrischen Widerstandsmessung. Der Hohlspiegel der DRIFT-Einheit leitet Wärme- und Streustrahlung an den Detektor weiter und Störungen treten auf. Das Peltierelement ermöglicht ein Heizen/Kühlen der Probe und wird für Korrekturparameterbestimmung verwendet.

eine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit bewirkt. Dieses Bauelement bestimmt im ersten Schaltkreislauf den Strom, I_{MCT} , welcher mit der final ausgegebenen Intensität im Interferogramm korreliert (Abb. 2.14). Am ersten Schaltkreis ist ein weiterer über einen Kondensator angeschlossen, der nur ein AC-Signal vom ersten erhält und dieses für die Auswertungseinheiten verstärkt und digitalisiert. Der Detektor wechselwirkt mit einfallender Strahlung, ohne eine differenzierte oder wellenlängenaufgelöste Aufnahme vorzunehmen. Diese setzt sich aus einem AC- und einem DC-Anteil zusammen. Ersterer wird durch den Scanner des FTIR-Geräts erzeugt, ist durch die Scannergeschwindigkeit festgelegt und entspricht dem auszuwertenden Signal. Global (MIR-Strahlungsquelle aus Siliziumcarbid) und die Wärmeabstrahlung, erklärt durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz, des Geräts und des Experiments sind die Bestandteile der Strahlung und bilden, wenn nicht mit Hilfe des Scanners moduliert, den DC-Anteil. Vereinfacht beschrieben, bestimmt die mittlere Intensität den Arbeitspunkt des MCT-Detektors. Eine Änderung beeinflusst den dynamischen Count-Bereich (Signal zu Ereignis). Dieser resultiert aus der modulierten Signaländerung des gemessenen Stroms. In Abb.2.14 ist die mittlere gemessene Intensität mit dem Strom I_a und die

Auswirkung einer Temperaturerhöhung auf das Interferogramm/Spektrum eines MCT betriebenen FTIR

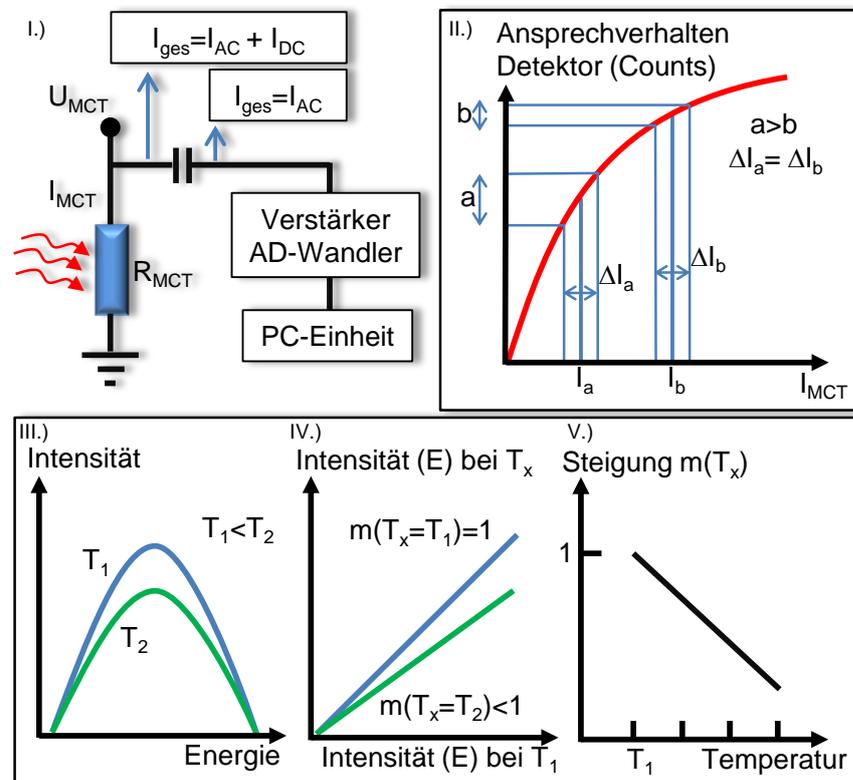


Abbildung 2.14: **I.)**: vereinfachter Schaltplan der Detektoreinheit eines FTIR. Die MCT-Einheit detektiert modulierte- und konstante Strahlung.ⁱ Die Beiträge ergeben einem Strom ($I_{AC} + I_{DC}$) und legen den Arbeitspunktⁱⁱ (AP) fest. **II.)**: Nicht lineares Verhaltenⁱⁱⁱ eines Detektors (z.B. MCT), führt bei AP-Verschiebungen zu Veränderungen des dynamischen Bereichs und der Intensitäten. **III.)**: Ein gleiches, temperaturunabhängiges Experiment bei Raum- und erhöhter Temperatur führt zu einer Intensitätsminimierung im Interferogramm/Einkanalspektrum. **IV.)**: Bei Temperaturerhöhungen bis 60 °C konnte die Intensitätsabweichung durch eine Gerade charakterisiert werden. **V.)**: Alle Steigungen, $m(T)$ und Verschiebungskonstanten verhielten sich linear. Ein Referenzspektrum kann nachträglich angepasst werden.

ⁱ Der Aufbau eines Bruker IFS66V/s findet sich im Benutzerhandbuch [107].

ⁱⁱ Der Arbeitspunkt wird als Mittelwert des I_{MCT} angesehen. Im Beispiel: $I_{a\&b}$.

ⁱⁱⁱ Die Kurve symbolisiert nicht lineares Verhalten. Auf S. 8 in [105] befindet sich eine Übersicht über das spektrale Verhalten von IR-Detektoren.

dynamische Änderung mit ΔI_a gekennzeichnet. Eine Verschiebung des Arbeitspunktes durch eine höhere oder niedrigere mittlere Intensität bei gleichbleibender dynamischer Änderung ($\Delta I_a = \text{const}$) verringert oder erhöht den Wertebereich der Counts.

Es liegt daher eine vermeintliche Abweichung der Absorptionscharakteristik vor. Allerdings wirkt sich das nicht als gleichmäßiger Offset aus, sondern ist abhängig vom Intensitätswert. Als Beispiel für eine Verschiebung des Arbeitspunktes ist ein Aufwärmen der Probe um einige Grad Kelvin oder das Einkoppeln von externen Licht aufgrund von Beleuchtungsexperimenten genannt. Dieses Verhalten kann kompensiert werden, indem eine nachträgliche Korrektur der Spektren vorgenommen wird. Anzumerken ist, dass pyroelektrische Detektoren (DTGS) dieses Verhalten nicht aufzeigen, in dieser Arbeit allerdings aufgrund der längeren Aufnahmezeit und des geringeren Signal/Rausch-Verhältnisses nicht eingesetzt worden.

Die Korrektur kann am Spektrum erfolgen und muss nicht am Interferogramm durchgeführt werden, da der Einfluss durch die Wärme-/Streustrahlung einer linearen Funktion entspricht, die von der Fouriertransformation unberührt bleibt.

Verweis auf: eine Funktion $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ ist Fourier-transformierbar, wenn ein Integral dieser Form existiert:

$$F[f](\chi) = \hat{f}(\chi) := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{x=-\infty}^{\infty} e^{-i\chi x} f(x) dx, \text{ für } \chi \in \mathbb{R} \quad (2.1)$$

mit der inversen Form:

$$f(x) := \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\chi=-\infty}^{\infty} e^{i\chi x} f(\chi) d\chi, \text{ für } x \in \mathbb{R}. \quad (2.2)$$

Hierbei gilt die Rechenregel: $F[\alpha \cdot f](\chi) = \alpha \cdot F[f](\chi)$ für $\alpha \in \mathbb{R}$.

Über die nach Abb. 2.14 ermittelte lineare Gerade (Schritt V.), die für die Steigung und für die Verschiebungskonstante individuell angefertigt werden muss, ist eine Korrektur mit Hilfe der Temperatur durchführbar.

Mit Kenntnis der Temperatur zum Zeitpunkt der Messung erfolgt die nachträgliche Referenzspektrenanpassung.

Alternativ ist Schritt IV.) anzuwenden, indem ein Teil des Messspektrums, das keiner experimentellen Veränderung unterliegt, zur Steigung und Konstantenbestimmung herangezogen wird. Im Anschluss kann das Referenzspektrum mit Hilfe der linearen Funktion komplett angepasst werden.

2.6 Messprozedur

Dieses Kapitel gibt das Messprotokoll für einen vollständigen Durchgang an. Alle in der Materialübersicht S. 23 aufgeführten Tabletten unterlagen dieser Abfolge und können deswegen zueinander in Bezug gesetzt werden.

Nach der Tablettenpressung erfolgte eine Fixierung in die Tablettenhalterung und das Anschließen an die Klemmplatine für die elektrische Leitfähigkeitsbestimmung. Die komplette Einheit wurde in das DRIFT-System gesetzt mit dem Temperaturfühler am äußeren Rand der Oberfläche. Nach der Infrarotjustierung konnte das Vakuum von ca. 1-3 mbar hergestellt und der Heizprozess gestartet werden.

2.6.1 Geräteeinstellungen/Methodensetup

Infrarot: IFS66v/s

Verfahren: RapidScan

gemittelte Scans für einen Messdatensatz: 100, näherungsweise 43,5 s

Wiederholungszeitspanne: 60 s

Scangeschwindigkeit: 20 kHz, optimierter Bereich für IFS66v/s in Verbindung mit MCT-Detektorⁱ

Apertur: 7 mm, für großflächige Oberflächenerfassung

Aufnahmemodus (Acquisition Mode): double sided - forward backward

Auflösung: 4 cm^{-1}

Signalverstärkung (Signal Gain, Sample, Background): Automatisch

Apodization Function: Blackman-Harris 3-Term

Phase Resolution: 32.0

Phase Correction Mode: Mertz

Stored Phase Mode: Nein

Zero Filling Factor: 2

MCT-Detektor-Kühlung: mindestens 30 min warten bis Messbeginn

Messung erfolgte stets im abgedunkelten Raum

Elektrische Messung: Keithley 2635

Messspannungen: 4, 8 und 12 Volt

Strommessbereich: werden den gemessenen Strömen angepasst.

Methode: Zweipunktmessung - siehe Abb. 2.15

ⁱ Information/ Erfahrungswert von Bruker Ettlingen, A. Maier.

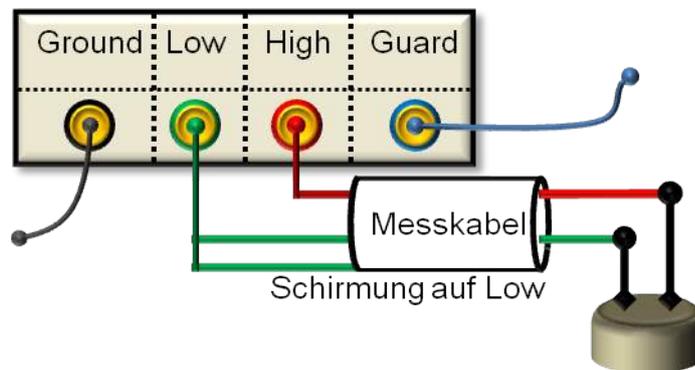


Abbildung 2.15: Zwei-Punkt-Widerstandsmessung nach Keithley: Low Level Measurements Handbook 6th Edition. Die Schirmung des Kabels wird auf Low nicht auf Guard oder auf eine externe Erdung gesetzt, um Leckströme zu verhindern.

Messzyklus: 1 s für Heizung, zyklisches Heizen, UV-VIS-Bestrahlung,
0,2 s Ermittlung der Strom-Spannungskurve

Temperatur: Spannungserfassung des Thermoelements durch Keithley 2100
Spannungsmessung U [V] des Thermoelement: Typ K

Messzyklus: 1 s Umrechnungsfaktor zu T in [°C] mittels eines linearen Fitsⁱ:
 $T(U) = U \cdot m + b$ mit $m = 24806,82 \pm 20 \text{ °C/V}$ und $b = 0,13928 \pm 0,0184 \text{ °C}$.

Labornetzteil Conrad/Volcraft, für Peltier-Elements 0703t
Spannung variabel, Strom konstant auf 0,8-1 A

Thermoelement Referenz-Eisbad

In eine Styroporbox ca. $30 \times 30 \times 30 \text{ cm}^3$ wurde zerstoßendes Eis bis auf einen mittig, zylindrischen Bereich gegeben und verdichtet. Der geführte Thermoelementdraht befand sich in dieser Mitte ohne direkten Eiskontakt und im Anschluss wurde mit Wasser der verbleibende Raum aufgefüllt. Innerhalb der Eisboxkonstruktion konnte für ca. 24 h eine konstante 0 °C Temperatur aufrecht erhalten werden.

ⁱ Datenherkunft: Thermoelement Typ K von Pförtner Messtechnik 7.4.2010.

2.6.2 Heizen

Der Wasseranteil einer Tablette dominiert die elektrische Leitfähigkeit aufgrund des geringeren Widerstands gegenüber den TiO_2 -Partikeln. Das Ausheizen im Vakuum über fünf bis sechs Stunden im Bereich $50\text{-}60^\circ\text{C}$ senkt diesen Anteil soweit, dass ein Gleichgewicht bei der Leitfähigkeitsmessung näherungsweise erreicht wird. Ein oberflächenadsorbierter Wasseranteil liegt aufgrund der niedrigen Heiztemperatur weiterhin vor, was elementar für die Betrachtung des Werkstoffes ist, da adsorbierte Wassermoleküle eine Rolle bei der Photokatalyse einnehmen [69]. Abb. 2.16 zeigt die Veränderung der unbehandelten IR-Spektren und den Verlauf des Messstroms bei 15 V über der Zeit. Deutlich zu erkennen, ist die Wasserabnahme (1620 cm^{-1}) in den IR-Banden aber auch eine Anlagerung von Verunreinigungen ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$). Die Heizdauer genügt, um bei der elektrischen Messung näherungsweise in einen Gleichgewichtszustand überzugehen. Der Verlauf zeigt den halbleitertypischen Anstieg mit Heizbeginn und aufgrund des Wasserentzugs den Anstieg des Widerstands. Die Oberflächentemperatur bleibt während der Messung über konstant und liegt deutlich über denen der UV/VIS-Bestrahlung von $\Delta=10^\circ\text{C}$.

Ein Aspekt dieser Arbeit ist die Untersuchung eines gegenüber Normalbedingungen verminderten Systems, das sich von einem Reinst- bzw. Idealsystem stark unterscheidet. Das Heizen auf moderate Temperaturen mit geringen Vakuumbedingungen wird den genannten Punkten gerecht.

Diese Prozedur dient desweiteren dazu, Material- und Fixierspannungen innerhalb des Aufbaus abzubauen und nach dem Abkühlvorgang wird das System als stabil angesehen.

2.6.3 Wärmeeinfluss über Heizzyklen

Drei Zyklen von 20 minütiger Dauer erwärmen den TiO_2 -Körper auf $45\text{-}55^\circ\text{C}$ und dienen der Erfassung des Temperatureinflusses auf die elektrische Leitfähigkeits- und die Infrarotmessung. Die Prozedur wird aufgrund des nicht linear ohmschen Verhaltens für die Messspannungen, $4, 8, 12\text{ V}$, wiederholt. Die gewonnenen Daten sind die Grundlage für die spätere, individuelle Temperaturkorrektur.

Die Oberflächentemperatur fällt während der Abkühlphase exponentiell ab und ein Vergleich mit den IR- und den elektrischen Daten gibt Aufschlüsse über tablettencharakteristisches Verhalten und systemrelevante Eigenheiten. Desweiteren können durch das zyklische Vermessung Antworten auf Gleichgewichtszustände und Stabilitätsaussagen von adsorbierten Spezies getroffen werden. Abbildung 2.17 zeigt beispielsweise das weitere Desorbieren von

Reduzierung von adsorbiertem Wasser durch die Heizphase

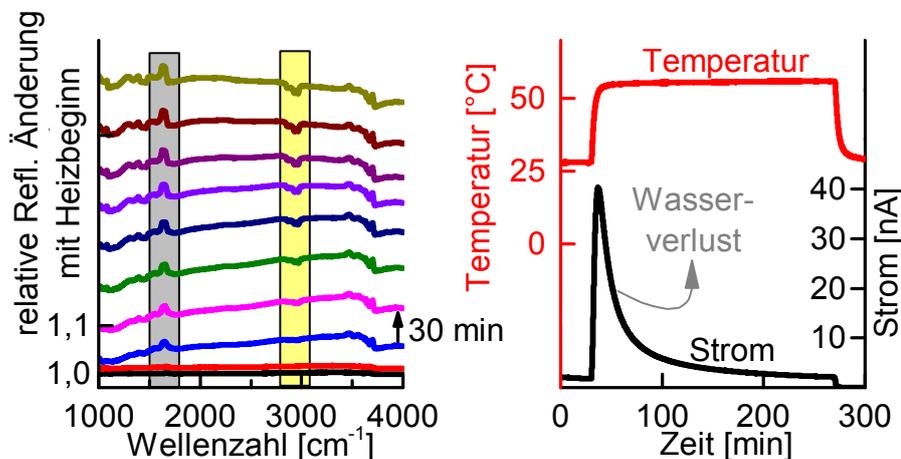


Abbildung 2.16: Die 5 h Heizphase von Raumtemperatur auf 50-60 $^{\circ}\text{C}$ dient der Entfernung von adsorbiertem Wasser, welches maßgeblich die elektrische Messung beeinflusst. Links sind gestapelt mit 30 min Abstand ab Heizungsbeginn IR-Spektren gezeigt, die im grauen Balken eine Abnahme an Wasser und im gelben eine Anlagerung von Verunreinigungen, wie Öldämpfen, zeigen. Rechts ist rot die Oberflächentemperatur und deren Gleichgewichtszustand nach kurzer Aufheizphase zu erkennen. Bei konstanter Messspannung verändert sich mit Heizbeginn der Strom halbleitertypisch zu höheren Werten, nimmt mit Verlust an Wasser deutlich ab und geht nach einer Abkühlphase am Ende des Prozesses in einen Gleichgewichtszustand über. (Datenherkunft: Anatas Tabl. Nr. 5, 15 Volt, Waerme, IR-Referenz: Spektrum vor Heizbeginn)

Wassermolekülen [64] [65] (gelb: 1620 cm^{-1}) und der Carboxygruppe [66] [67] (grün: 1682 cm^{-1}) trotz bereits durchgeführter konstanter Heizphase, wie es im vorherigen Punkt erklärt wurde.

2.6.4 Strom- und Spannungscharakterisierung ohne äußere Veränderung

Das nicht lineare ohmsche Verhalten einer Tablette, Varistor¹, muss für alle Messspannungen erfasst werden. Pro Spannung werden Stromstärkewerte 900 s lang mit 0,2 s Auflösung aufgezeichnet. Im Anschluss wird das System für 600 s von der Messspannung getrennt, um den Ausgangszustand wieder

¹ Spannungsabhängiger Widerstand - elektrisches Bauteil.

IR-Veränderungen während des zyklischen Heizens

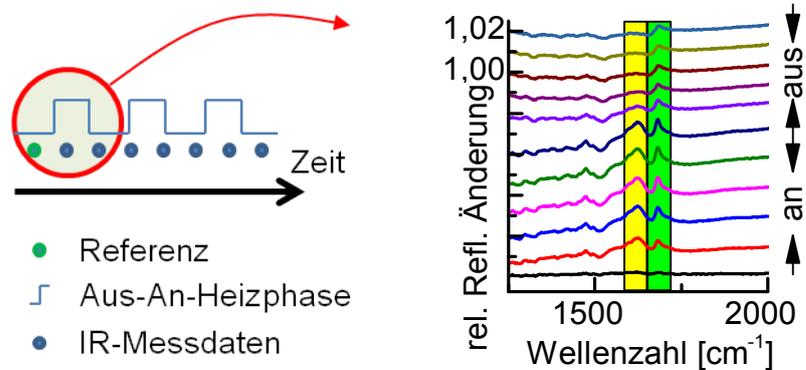


Abbildung 2.17: Von unten beginnend, gestapelte mit vierminütigen Abstand festgelegte IR-Spektrenauszüge des ersten Heizzyklendurchgangs. Zu sehen sind farblich hervorgehoben mit Heizbeginn konstant veränderliche Intensitätsänderungen, die auch nach dem Heizphasenende nicht in den Ausgang zurückkehren (grün) und ein zyklisch folgender Wellenzahlbereich (gelb). Das Heizen dient nicht nur der Erfassung des Temperatureinflusses auf die elektrischen Werte sondern auch zur Bestimmung von morphologischen Änderungen. (Datenherkunft: Anatas Tabl. Nr. 5, 12 Volt, 1. Heizzyklus, Zyklus-Wärme)

herzustellen. Die Bestimmung des finalen Widerstands erfolgt aus der Mittelung der Werte aus dem Datensatz von 700-800 s, wobei eine Temperaturberücksichtigung nicht stattfindet. Die Auswertung unterliegt der Annahme, dass alle Strom-Spannungskennlinien bei näherungsweise der gleichen Raumtemperatur stattfinden. Der Temperaturdatensatz liegt vor und kann bei Bedarf berücksichtigt werden.

Bei konstanter Messspannung setzt sich der Strom aus zwei Anteilen zusammen, dem der Tablette und dem des Messaufbaus. Als Ansatz zur Beschreibung einer Tablette wird die erwähnte Parallelschaltung (Kap.: 1.3, S. 10) herangezogen. Diese kann durch eine Differentialgleichung mit der Randbedingung $I(t = 0) = 0$ beschrieben werden. Die Herleitung zur aufgeführten Lösung befindet sich im Anhang auf S. 112. Gleichung (Gl) 2.3 entspricht einer konventionellen Schaltung mit linearen, ohmschen Widerständen, Gl. 2.4 mit einem Varistor vor dem Kondensator und Gl. 2.5 jeweils mit einem Varistor in jedem Zweig.

U_{ges} ist die angelegte Messspannung, t die Zeit, n und b sind die Konstanten für den Varistor vor dem Kondensator, C die Kapazität des Kondensators,

$R_{1/2}$ Widerstände und n_2/B_2 die Konstanten für den zweiten Varistor.

$$I(t)_{Tablette} = I(t)_{konv} + I_{const-OhmR} = I_0 \cdot e^{\frac{t}{R_1 \cdot C}} + \frac{U_{ges}}{R_2} \quad (2.3)$$

$$I(t) + I_{const-OhmR} = \frac{1}{B^n \cdot \left[\frac{t \cdot (n-1)}{C \cdot B^n} + \frac{1}{U_{ges}^{(n-1)}} \right]^{\frac{n}{n-1}}} \cdot 1 \text{ A} + \frac{U_{ges}}{R_2} \quad (2.4)$$

$$I(t) + I_{const-Varistor} = \frac{1}{B^n \cdot \left[\frac{t \cdot (n-1)}{C \cdot B^n} + \frac{1}{U_{ges}^{(n-1)}} \right]^{\frac{n}{n-1}}} \cdot 1 \text{ A} + \left(\frac{U_{ges}}{B_2} \right)^{n_2} \quad (2.5)$$

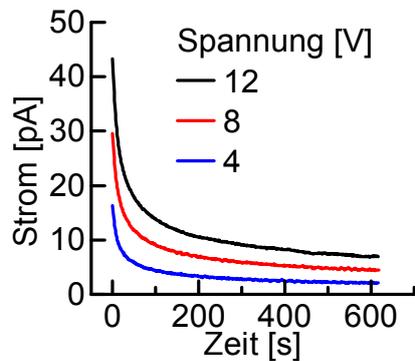
Zum Messstrom, $I(t)_{Tablette}$, muss der Anteil der Messapparatur addiert werden, welcher auch als Parallelschaltung aus einem Widerstand und einem Kondensator sowie einem Widerstand im zweiten Zweig genähert werden kann. Der Apparaturanteil ist u.a. davon abhängig, welche Materialien und Kabellängen verwendet werden, weswegen ein kapazitiver Effekt vorliegt. Zu klären ist, ob die Widerstände als linear oder nicht linear angesehen werden müssen.

Im rechten Graph von Abb. 2.18 sind ein linearer- und ein Varistor-Ansatz an die Messdaten ohne Einsatz einer Tablette gefittet worden. Der lineare Fit liegt in Näherung auf dem des Varistors und der Kehrwert der Steigung entspricht dem Widerstand des zweiten Zweiges der Parallelschaltung. Im linken Graph der Abb. 2.18 sind die zeitlichen Verläufe des Stroms gegenüber festen Messspannungen aufgetragen, die bei dieser Arbeit für den Vergleich zwischen den unterschiedlichen Tabletten herangezogen werden. Die Gleichung 2.4 kann den starken Abfall im Gegensatz zu Gl. 2.3 abbilden und wird zur Erfassung der Charakteristik angewandt. Die Fitresultate für die Spannungen 4, 8 und 12 V können aus der tabellarischen Übersicht 5.2 auf S. 115 entnommen werden. Diese dienen dazu, eine Offsetkorrektur bei allen elektrischen Messungen vornehmen zu können.

2.6.5 UV-VIS-Licht Einfluss

Die Temperatur-, elektrischen und IR-spektroskopischen Veränderungen einer Tablettenoberseite aufgrund einer Bestrahlung wurden mit einem trizyklischen Verfahren mit 30 min Phasendauer aufgenommen. Dabei erfolgte die UV-Bestrahlung in der Regel zuerst, bei den farbstoffsensibilisierten Versuchen an zweiter Stelle, um den VIS-Einfluss besser analysieren zu können. Die Stabilität der Farbstoffmoleküle ist bei einer UV-Bestrahlung nicht gewährleistet und eine Vergleichbarkeit zwischen den Farbstoffen nicht mehr

Zeitlicher Verlauf des Stroms bei konstanter Spannung ohne Tablette



Strom-Spannungskennlinie des Messaufbaus ohne Tablette

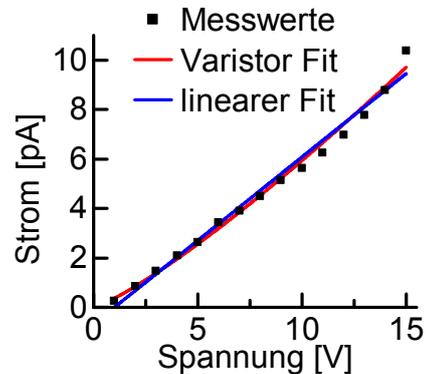


Abbildung 2.18: **links**: mit konstanter Messspannung fällt der Strom über der Zeit exponentiell ab und erreicht näherungsweise bei 600 s einen Gleichgewichtszustand. Diese Verläufe sind die unteren Strommessgrenzen des Messaufbaus für die entsprechenden Spannungen. **rechts**: Für jede Spannung wurden die Stromwerte, gemittelt zwischen 580 und 600 s, aufgetragen. Der lineare Ansatz weicht unwesentlich vom Varistor ab, weswegen ein linearer, ohmscher Widerstand im zweiten Parallelzweig angesetzt wird. Auf Fehlerbalken wurde wegen zu kleiner Werte verzichtet.

möglich.

Für die drei Messspannungen, 4, 8 und 12 V, wurden die IR-Spektren für UV und VIS mit einer konstant gehaltenem IR-Systemeinstellung aufgenommen und lediglich bei Filterwechsel die Position des externen Bestrahlungsspots dem Messaufbau gegenüber angepasst. Die Xe-Lampe ist nur über ein Shuttersystem reguliert und nicht abgeschaltet worden, sodass die Daten zueinander in Bezug bzgl. der Intensität gesetzt werden können.

Aufgrund Streueffekte wird fokussiertes Licht auf der Tablettenoberfläche über die Geometrie der DRIFT-Einheit zusätzlich auf den Detektor geleitet. Eine Arbeitspunktverschiebung in Anhängigkeit der Energie und Intensität des Lichtes führt zu einer Veränderung, wie sie in Kapitel 2.5.2 auf S. 44 beschrieben ist. Mit dem Einschalten der Quelle erfolgt die Verschiebung, kann jedoch rückwirkend korrigiert werden. Zwei Varianten sind dabei anwendbar. Bei der ersten werden bekannte Stellen im Spektrum definiert, die sich unabhängig von einer Reaktion konstant verhalten. Diese Stützstellen dienen der Parameterermittlung der Korrekturfunktion und bewirken eine lineare

Basislinienanpassung. Variante zwei nutzt die Tatsache aus, dass die Basislinien von einer Bestrahlungsmessung mit der einer Referenz in Beziehung stehen. Das heißt, die Intensitäten der einzelnen Wellenzahlen bzw. die Veränderung im Interferogramm/Einkanalspektrum können zwischen Referenz und der Messung mit einer linearen Funktion beschrieben werden.

Der Einsatz von Filtern zur Unterdrückung der unerwünschten Streustrahlung reduzierte die IR-Messstrahlqualität bzw. -intensität und wurde verworfen. Die Gefahr der Übersättigung des MCT-Detektors muss individuell geklärt werden. Bei den beschriebenen Versuchen ist dies nicht der Fall gewesen. Das abgedunkelte Labor reduzierte einen weiteren Lampeneinfluss, die Raumtemperatur variierte jedoch zwischen 18-24 °C.

2.6.6 Ungenauigkeiten und Grenzen des Messaufbaus

2.6.6.1 Verzögerung der IR-Daten gegenüber des Messstarts

Das Messstartsignal wird vom Hauptrechner gesetzt und dem Infrarotrechner per Kommando-Befehl (cmd) übermittelt. Dieser Befehl löst eine Mausaktion aus, welche im IR-Messprogramm (Opus 4.2) eine Messreihe startet. Ein direktes Starten per TTL Signal ist mit dem vorliegenden Messaufbau nicht möglich, sodass ein Umweg mit Verzögerung von ca. 1-2s eine Automatisierung gewährleistet. Mit dem IR-Messstart erfasst Opus 4.2 die notwendigen Dateien und benötigt in Verbindung mit der vorliegenden Rechnerkonfiguration aus Hardware und Betriebssystem und dem Messzustand des Scanners des IFS-66V/s eine Vorbereitungszeit. Diese ist abhängig von der Anzahl der Messdateien, die erstellt werden und bereits unter der gleichen Datei-Kennzeichnung vorliegen und ob Dateien in Opus angezeigt werden oder entladen wurden.

Diese Datensätze müssen nachträglich zeitlich angepasst werden, indem ein Offset ermittelt wird. Das Verfahren kann im Anhang auf S.116 eingesehen werden und führt zu einer Ungenauigkeit von ca. ± 15 s.

Um dieses Problem zu beseitigen, werden bei allen Messungen in die entsprechenden Messdateien Zeitstempel hinterlegt. Opus-Dateien weisen diesen bereits in Klartext auf und können im Bezug zum Messstart gesetzt werden. Die Hardware bzw. das eingesetzte Betriebssystem (WinXP) erlaubt eine Internetzeitsynchronisierung, beispielsweise über die Uni Braunschweig. Die Annahme, dass beide Rechner anschließend zeitlich synchron laufen, ist nur in Näherung zutreffend. Differenzen von 2s nach Abfrage der Zeit können auftreten, sowie Laufzeitunterschiede. Die Messgenauigkeit muss daher auf ± 5 s geschätzt werden.

Eine Erhöhung der Genauigkeit sollte erreicht werden, indem statt der Internetsynchronisierung die Uhrzeit des Messstartsignals an den IR-Messrechner vor jeder Messung übergeben wird.

2.6.6.2 Position der Lampe

Bei jedem Experiment wird die Lampe per Augenmaß so ausgerichtet, dass der Bestrahlungspot innerhalb der vorgesehenen Öffnung der DRIFT-Einheit liegt und die Tablettenoberseite näherungsweise homogen ausleuchtet. Die Positionen sind nicht eindeutig festgelegt und der Einsatz der Filter bewirkt eine nicht konstante Optik. Damit verändern sich auch die Photonenintensitäten und -verteilungen.

2.6.6.3 Oberflächentemperatur

Die Oberflächentemperatur wird punktuell konstant an einem Ort über ein vollständiges Experiment mit einem Thermoelement vermessen. Dieses gibt nicht die exakte, über die Fläche gemittelte Temperatur wieder. Dennoch stehen Änderungen in Korrelation mit den elektrischen und den infraroten Werten.

2.6.6.4 Einfluss der Spannung auf eine Messung

Mit der Höhe des angelegten Potentialunterschieds zur Messung des Stroms wird das System von außen beeinflusst, da Ladungsträger eine Vorzugsrichtung erhalten und Partikelgrenzflächenbarrieren geringer ausfallen. Dadurch ist zu vermuten, dass UV-Bestrahlungen bei höheren Messspannungen größere Widerstandsänderungen bewirken.

Andererseits fällt die Messbarkeit der Probe bei zu geringen Spannungen unter die Nachweisgrenze. Fremdstrahlung und sonstige äußere Einflüsse müssen gezielt abgeschirmt und die Probencharakterisierung in einen eigens für Niedrigstrommessung konzipierten Raum/Umfeld aufgebaut werden.

Die Arbeit setzt einen Schwerpunkt auf eine einfache und zugängliche Methodik, weswegen die drei Messspannungen 4, 8 und 12 V ausgewählt wurden. Bei 4 V werden Ströme im Bereich der Nachweisgrenze vermessen und daher niedrigere Einstellungen nicht berücksichtigt.

2.7 Steuerungs- und Auswertungsprogramm

2.7.1 Das Steuerprogramm

Die Softwareⁱ zur automatischen Vermessung einer Tablettenprobe erfüllt vier zeitlich abgestimmte Aufgaben. Mit Festsetzen des Startzeitpunktes wird ein Befehl an das Elektrometer, Keithley 2635, gesendet. Dieser ruft ein zuvor geschriebenes und im Gerät gespeichertes Programm auf und veranlasst das Setzen aller notwendigen Parameter. Der Prozess wird von dem Hauptprogramm abgewartet. Mit der Messstartrückmeldung vom Messgerät werden vom Hauptprogramm gleichzeitig zwei Befehle an den Infrarotmess-Pc und an das Temperaturmessgerät, Keithley 2100, gesendet. Der Infrarotbefehl startet das Hilfsprogramm „GhostMouse“, welches die Steuersoftware des IFS66V/s bedient und eine zeitlich festgelegte, zyklische Messabfolge einleitet. Der zweite Befehl versetzt das Spannungsmessgerät zur Temperaturermittlung in den Aufnahmemodus, welches Werte direkt an das Hauptprogramm zurücksendet, siehe Abb. 2.19.

ⁱ Hauptprogramm: LabView 2009, mathematische Auswertung und Speicherung Origin 9.0 - Labtalk Script, Keithley internes Programm: Lua <http://www.lua.org>, Bruker Opus 4.2.

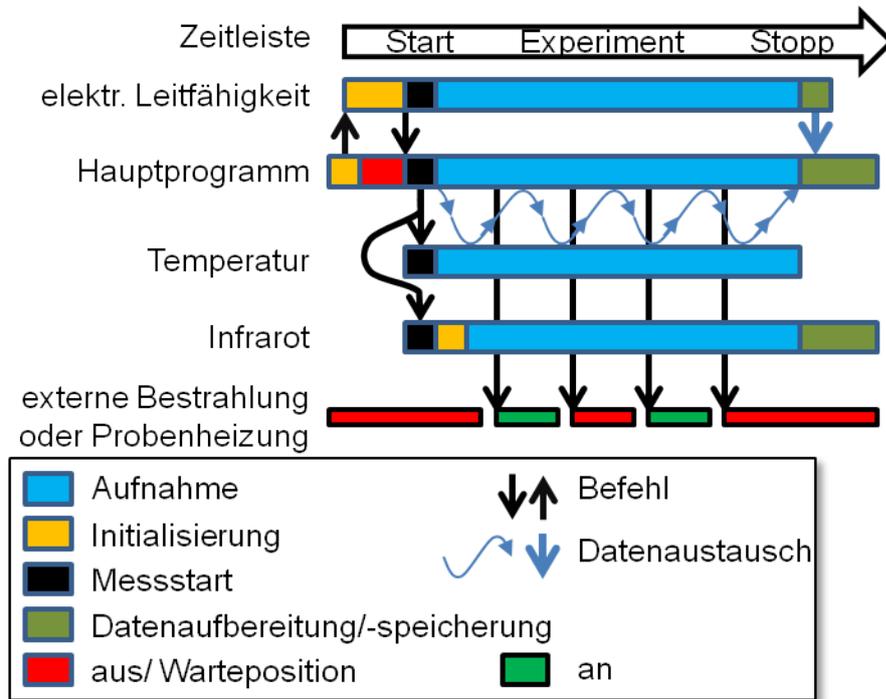


Abbildung 2.19: Schematische Zeichnung der zeitlichen Abfolge eines Experiments gesteuert von dem Hauptprogramm. Es sendet den Initialisierungsbefehl an die Einheit, elektr. Leitfähigkeit, und wartet den Prozess ab, um anschließend an alle weiteren Einheiten einen Startbefehl zu übermitteln. Der Datenaustausch findet bei einem Experiment simultan (Temperatur), im Anschluss (elektr. Leitfähigkeit) oder nicht (Infrarot) statt. Die externe Beleuchtung bzw. die Probenheizung wird vom Hauptprogramm zu und ausgeschaltet. Der Experimentator überlässt nach Setzen gewünschter Parameter alle Folgeprozesse dem Hauptprogramm und erhält drei Datensätze: elektrische Daten, Temperatur mit An/Aus und IR-Daten.

Über TTL-Signale werden zwei im Anschluss aufgeführte Einheiten unabhängig zu- und abgeschaltet. Die elektrische Heizung mit Hilfe eines Peltier-elements, welches von einer steuerbaren Spannungsversorgung reguliert wird und einen optischen Shutter für den Einsatz einer externen Strahlungsquelle. Dieses Verfahren weist in diesem Stadium der Vermessung einer Probe drei unabhängige Mess-Zeitleisten auf. Alle drei haben einen gemeinsamen Startzeitpunkt. Die Messdaten werden jedoch nach Einstellung und Aufnahmecharakteristik der Geräte erfasst. Zusätzlich treten systembegündet Startverzögerungen von 1-2 min bei der Infrarotmessung auf.

Der Temperaturdatensatz

Das Hauptprogramm erhält zyklisch einen gemittelten Spannungswert, den es mit Hilfe einer linearen Funktionⁱ: $T(U) = U \cdot m + b$ mit $m = 24806,82 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C/V}$ und $b = 0,13928 \pm 0,0184 \text{ }^\circ\text{C}$ in eine Temperatur $T \text{ [}^\circ\text{C]}$ umwandelt. Tabellarisch abgespeichert werden in der ersten Spalte die zyklische Zeit, gefolgt von dem An/Aus-Zustand des Peltierelements oder des Shutter-Systems mit dem entsprechenden Temperaturwerten in der dritten Position. Im Header sind die Messstartzeiten mit vorliegender Messspannung aufgeführt. Die reale 24-Stunden-Startzeit ist für die Temperatur- und für die elektrische Leitfähigkeitsmessung gültig.

Der elektrische Leitfähigkeitsdatensatz

Das Keithley 2635 zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit lässt sich mit der Sprache, Lua, individuell anpassen und kann Messwerte intern als Datenarray ablegen. Dieser wird nach Beenden eines Messvorgangs einmalig an das Hauptprogramm übermittelt, welches mit entsprechender Headerinformation den Satz zweidimensional tabellarisch als eigenständige Datei abspeichert. Im Anschluss übermittelt das Hauptprogramm den Befehl zum Rücksetzen der Einstellungen und Freigeben des internen Speichers für eine neue Messung. Beim Keithley 2635 werden alle Messzustände als Displaytextinformationen für die Nachvollziehbarkeit ausgegeben, da das Hauptprogramm und das Messgerät unabhängig voneinander Aufträge abarbeiten.

Der Infrarotdatensatz

Mit Opus 4.2 und dem IFS66V/s kann ein zyklischer Messmodus ausgewählt werden, der mit dieser Konfiguration einen Nachteil bzgl. des Startzeitpunktes aufweist. In den Opus-Messdateien sind die Absolutzeiten als Klartext enthalten und können nachträglich für Synchronisationsprozesse verwendet werden. Die Voraussetzung hierfür liegt in einer anfänglichen Zeit-Datum-Synchronisation des eingesetzten PCs.

Da bei der Infrarotspektroskopie ein Vorgang (Heizen, zykl. Heizen, UV-VIS-Bestrahlung) selbständig durchgeführt wird, liegen die gespeicherten Dateien in fortlaufender Nummerierung ohne Messspannungsunterscheidung vor. Das Zerlegen von Datensätzen muss nachträglich erfolgen.

ⁱ Datenherkunft: Thermoelement Typ K von Pfortner Messtechnik 7.4.2010.

2.7.2 Das Auswertungsprogramm

Für die Aufarbeitung der gemessenen Datensätze wurde ein Baukasten- oder Modulkonzept ausgewählt. Es setzt sich aus einem Masterprogramm, dem Hauptprogramm, und einzelnen darin enthaltenen Modulen zusammen. Dieses Konzept weist drei grundsätzliche Eigenschaften auf.

1. Rohdaten bleiben unverändert.
2. Module sind nicht sprachspezifisch, in dieser Arbeit wurde Origin 9.0 - Labtalk ausgewählt.
3. Module können zusammengefasst werden, was der Übersicht dient und das Wesentliche für ein schnelles Einarbeiten aufzeigt.

Deswegen wurde bei der Auswahl des Hauptprogramms auf eine reine Skriptsprache verzichtet und eine symbolorientierte Umgebung mit Schnittstellen zu anderen Sprachen ausgewählt, LabView 2009.

Das Hauptprogramm gliedert sich im Ablauf in zwei Sektoren. Der erste führt Synchronisationsschritte durch und kopiert Temperatur- und An/Aus-Zustand-Informationen in die Messdatensätze IR und in die elektrischen Werte. Der zweite Sektor dient der Aufarbeitung der Datensätze nach analytischen Gesichtspunkten. Diese Module setzen die Synchronisation voraus, verändern diese jedoch nicht, sondern speichern ihre Auswertungen unter einer eigenen Bezeichnung ab.

Modul: gemeinsame Zeitleiste

Die vorliegenden Werte der elektrischen Leitfähigkeit, der IR und der Temperatur sind nicht einer gemeinsamen Zeitleiste zugeordnet. Eine Interpolation auf eine genormte, mit Sekundenabstand definierte Zeitleiste wird über Origin 9.0 durchgeführt. Für die Interpolation wurde ein Linienmodell verwendet, welches vorliegende Werte miteinander verbindet und Zwischenwerte linear ausgibt. Bei der An/Aus-Zustand-Interpolation wird eine Fallunterscheidung vorgenommen. Zwischenwerte bis 0,44 werden auf Aus gesetzt, sonst auf An.

Modul: Bestimmung des Temperatureinflusses auf die elektrische Messung

Der Einfluss der Temperatur ist nicht linear und kann über eine exponentielle Funktion beschrieben werden. Zur Ermittlung der Strom- und Temperaturdaten werden die Abkühlphasen verwendet, da die Heizzeit abhängig von der Charakteristik des Peltierelements und die Wärmediffusion durch den Tablettenkörper unbekannt ist.

Fit-Verfahren zur Ermittlung der Temperaturkorrektur für die elektrischen Werte

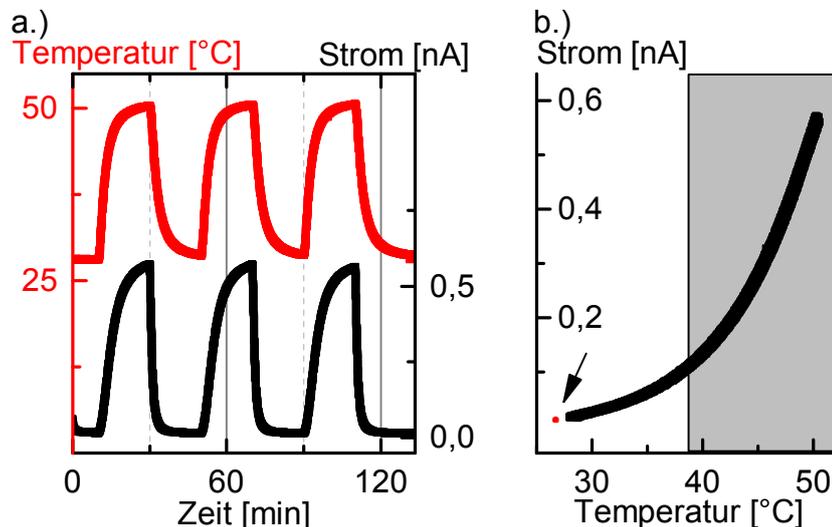


Abbildung 2.20: Für die temperaturbereinigten elektrischen Messwerte werden die Tabletten zyklisch aufgeheizt (links) und das Verhalten durch eine e-Funktion beschrieben. Rechts sind die elektr. Messwerte über der Temperatur aufgetragen, die nur aus den Abkühlphasen entnommen wurden. Der rote Wertepunkt stammt nicht aus der zyklischen Messreihe sondern aus der Strom-Spannungs-Kennlinienbestimmung. Dieser nimmt in einem anschließend Fit mit Origin eine gewichtete Stellung ein. Für eine höhere Genauigkeit der Korrektur werden nur Messpunkte berücksichtigt, die außerhalb des grau unterlegten Balkens liegen. Die VIS-Bestrahlung heizt die Probe maximal auf und gibt den maximal mit zum Fitdatensatz zählenden Wert vor. Durch Kenntnis der Oberflächentemperatur können bei Bestrahlungsexperimenten nachträglich über die gewonnene e-Fkt. die Daten temperaturbereinigt werden (Datenherkunft: Anatas Tabl. Nr. 5, 12 Volt, ZyκλοWaerme).

Der Algorithmus sucht alle Abkühlwertepaare und legt diese in einen Speicher ab. Da die Spannungsversorgung des Peltierelements im Modus TTL-Aus nicht exakt 0 V beträgt, kann kein Messpunkt bei Raumtemperatur in diesem Messmodus ermittelt werden. Denkbar wäre eine Abkühlkurvenphase mit in die Messprozedur aufzunehmen, was allerdings einem zusätzlichen Zeitbedarf entspricht und etwaige Kondensierungseffekte zur Folge hätte. Bei dieser Arbeit liegen bei der Vermessung der Strom-Spannungscharakter-

istikⁱ bereits Werte in Abhängigkeit der Raumtemperatur vor. Es werden im Gleichgewicht befindliche Werte gemittelt und dem beschriebenen Datensatz zugeordnet.

Für den exponentiellen Fit wird dieses Strom-Temperaturwertepaar als fester Parameter für näherungsweise drei Fitzyklen vorgegeben und im weiteren Verlauf auf „veränderbar“ gesetzt. Das Resultat entspricht ein an den ersten Messpunkten gewichteter Fit, gleichbedeutend für kleine Temperaturunterschiede, was einem Bestrahlungsexperiment gleichwertig ist. Eine weitere Genauigkeitserhöhung erfolgt durch das Verwerfen von Werten, die höher gegenüber einer VIS-Bestrahlung-Temperaturveränderung ausfallen (siehe Abb. 2.20). Die gewonnenen Fitdaten dienen der Temperaturbereinigung der elektrischen Werte.

Modul: Zyklus-Heizung-Korrektur (IR)

Aus dem Satz an Spektren der einzelnen Abkühlphasen werden Temperaturdifferenzen mit Intensitätsverschiebungen in Relation gesetzt. Das Modul verwendet nicht ein Referenzspektrum pro Abkühlschritt, sondern setzt alle Spektren zueinander in Bezug. Dies führt statt zu $(n - 1)$ Wertepaaren zu einer hohen Anzahl $(n^2 + n)/2$ ⁱⁱ mit einer guten Temperaturdifferenzierung. Die aus allen drei Zyklen gewonnenen Werte nutzt das Modul zu Berechnung der Geradenfunktion, welche bei gegebener Temperaturdifferenz die wellenzahlabhängige Verschiebung zur Verfügung stellt. Die Genauigkeit ist abhängig von der Güte des Fits, da Messungenauigkeiten einen zu vernachlässigen Einfluss haben. Die Beschränkung des Fits auf den maximalen Temperaturunterschied, wie er bei der VIS-Bestrahlung auftritt, verbessert die Aussagekraft der Funktion für kleine Temperaturveränderungen.

Ursprünglich sollte dieses Modul die Korrektur der VIS-/UV-Bestrahlung vorbereiten. Es zeigte sich jedoch, dass die Informationen aus den zyklischen Heizphasen nicht die kompletten Intensitätsveränderungen kompensieren kann. Neben diesem Aspekt verhilft dieser Algorithmus zu Kenntnissen über das Temperaturverhalten von adsorbierten Spezies, wie das Desorbieren von Wassermolekülen, und lässt eine Überprüfung über das nicht lineare Verhalten des IFS66V/s mit Verwendung eines MCT-Detektors zu.

Modul: VIS-Korrektur

Mit der Annahme, dass Streustrahlung und die Wärmeabstrahlung die Basislinie verändert, wird der Korrekturfaktor für jede Intensität bzw. für jede Wellenzahl nach 2.5.2 auf S. 44 ermittelt (VIS-Bereich: $780\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Für

ⁱ Hierbei ist das Peltierelement physikalisch von der Spannungsversorgung getrennt.

ⁱⁱ Gaußsche Summenformel.

die Korrektur werden auf die Abszisse die Intensitätswerte des Referenzspektrums aufgetragen. Auf der Ordinate finden sich die zugehörigen aufgrund der Bestrahlung in den Intensität veränderten Werte der zu vergleichenden Messung. Die Veränderung wird durch eine Geradenfunktion charakterisiert und das Korrekturreferenzspektrum mit dieser Funktion erzeugt. Eine Division (Messung)/(korrigierte Referenz) wird durchgeführt und das erhaltene Spektrum zeigt die relative Änderung. Eine Anwendung der gebräuchlichen Logarithmus-Funktion, um einen Bezug zur Konzentration herzustellen, ist nicht zulässig, da ein stark nicht lineares Verhalten vorliegt.

Modul: UV-Korrektur

Im Gegensatz zur VIS-Korrektur liegen bei der UV-Bestrahlung nur im Bereich $2100-4000\text{ cm}^{-1}$ näherungsweise eine reine Streu-/Wärmestrahlung vor. Die Annahme ist, dass dieser Bereich genügt, um für das komplette Spektrum eine Korrektur zu finden.

Mit der bereits beschriebenen Division von Mess- und korrigiertem Referenzspektrum liegt eine bereinigte Information vor, die den reinen Einfluss der UV-Strahlung und die Veränderung der oberflächenadsorbierten Spezies zeigen.

Modul: Basislinienanpassung Ameisensäure

Für die Untersuchung der spektralen Banden der Ameisensäure im Fall der Tablette Nr. 5-Ameisensäure wurde eine Basislinienkorrektur angewendet, deren Parameter über einen Polynomfit 5. Grades ermittelt werden konnten. Die Basislinie unterliegt einem wellenzahlabhängigen Offset während der Bestrahlung mit UV-Licht. Dieser kann nachträglich entfernt werden, indem eine Annahme über Energiebereiche getroffen wird, in denen keine ameisen-säureabhängigen Veränderungen stattfinden. Für die Analyse des spektralen Abschnitts $1100-2100\text{ cm}^{-1}$ wurden drei Blöcke festgelegt [70, 71]:

1. Block: $1100-1230\text{ cm}^{-1}$, 2. Block: $1440-1470\text{ cm}^{-1}$, 3. Block: $1750-2100\text{ cm}^{-1}$.
Diese dienen als Wertepaare für den Fit, der im Anschluss als Basisliniereferenz verwendet wurde.

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel setzt sich aus drei Teilen zusammen: Der Infrarotabschnitt erklärt den Einfluss von UV-/ VIS-Bestrahlung auf das Reflexionsverhalten der TiO₂-Tablette. Vertieft wird auf den Einfluss der verwendeten Messspannungen auf die IR-Spektroskopie eingegangen. Im Weiteren erfolgt die Untersuchung einer mit Ameisensäure benetzten TiO₂-Oberfläche. Es gilt zu zeigen, ob die Adsorption von Molekülen nachgewiesen werden kann und welche Auswirkung eine UV-Exposition hat.

Der elektrische Teil zeigt, wie die verschiedenen Tablettenmischungen in Abhängigkeit der angelegten Messspannungen auf UV-/ VIS-Bestrahlung reagieren und welche Besonderheiten auftreten.

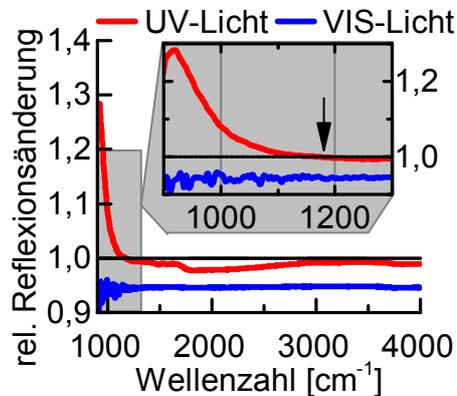
Der dritte Teil, die Kombination aus dem Infraroten, von der Oberflächentemperatur und aus der elektrischen Leitfähigkeitsbetrachtung, verdeutlicht die direkten Zusammenhänge. In diesem Abschnitt wird die Desorption von oberflächengebundenen Wasser in Relation zum elektrischen Strom bei konstanter Messspannung gezeigt.

3.1 Infrarot

3.1.1 UV-/ VIS-Einfluss

Bei den vorgestellten Untersuchungen der IR-Spektren in dieser Arbeit ist die Grenze des UV-Einflussbereichs von niedrigen zu hohen Wellenzahlen nicht eindeutig geklärt. Abb. 3.1 verdeutlicht das unterschiedliche Reaktionsverhalten auf UV- und VIS-Licht der TiO₂-Oberfläche anhand der Anatas-Tablette Nr. 5. Eindeutig ist im UV-Fall zu erkennen, dass im Bereich kleinerer Wellenzahlen ($\leq 1200 \text{ cm}^{-1}$) eine Steigerung der Reflektivität gegenüber der unbestrahlten und der mit sichtbaren Licht bestrahlten Probe vorliegt.

IR-Reflexionsänderung von TiO_2 durch UV-/ VIS-Bestrahlung



UV-Bestrahlung führt zu einer höheren Reflektivität gegenüber einer unbestrahlten Probe. VIS-Licht vermindert dagegen die Reflektivität aufgrund der Beeinflussung des Detektors, Fremdstrahlenstörung. Der Fokus der UV-Elektron-Betrachtung im IR liegt bei niedrigen Wellenzahlen. (Anatas-Tabl. Nr. 5, 12 Volt, 1. Zyklus).

Abbildung 3.1

Um den Einfluss genauer zu erläutern, teilt sich dieses Kapitel in zwei Abschnitte auf. Zuerst werden die unbehandelten IR-Daten der Tablettenmischungen miteinander verglichen, sowie auf Phänomene hingewiesen und im Anschluss erfolgt die Vorstellung einer eigenständig entwickelten, visuellen Auswertungsmethodik mit resultierenden Aussagen. Im ersten Bereich, Rohdaten, wird wie auch im letzten bei den Temperatur/Störstrahlung korrigierten Datensätzen zusätzlich die Frage geklärt, ob bei den Infrarotspektren ein Spannungseinfluss durch die elektrische Leitfähigkeitsmessung zu erkennen ist und welche Auswirkung dies hat.

Für den Vergleich der Tablettenmischungen wurden in Abbildung 3.2 vier Proben aus den Kategorien pures Material, *Anatas (a)* und *P25 (b)*, aus der Farbstofffunktionalisierung, *P25 mit SF1 (c)* und aus der Metallimprägnierung, *P25 mit Kupfer (d)*, ausgewählt. Um eine Verknüpfung zum Theorieteil herzustellen, in dem auf S.14 die Erwartungshaltung gegenüber der Reflektivität einer Oberfläche bei einem Bestrahlungsexperiment erklärt wurde, liegen nur Einkanalspektren vor. Diese geben, vereinfacht ausgedrückt, die Charakteristiken des Messgeräts, der Strahlungsquelle, jeglicher Optiken, des Detektors und der Reflektivität der Probe wieder. Diese Überlagerung behindert nicht die Aussage, denn die probenunabhängigen Faktoren können näherungsweise als konstant angesehen werden.

Für die Auswertung in der Abbildung 3.2 wurde für die unbestrahlte Probe (schwarze Linie) das letzte Einkanalspektrum vor dem Bestrahlungsstart ausgewählt und für die Bestrahlte (rot) das letzte aus der Bestrahlungsperiode (30 min-kontinuierliche Beleuchtung). Wie im grau, fokussierten Graphen aus b. gut zu erkennen ist, liegt das mit x, y, z markierte Verhalten von F. Gervais

und J. Baumard vor. Wonach das Plasmakantenminimum sich zu höheren Intensitätswerten aufgrund der UV-Bestrahlung verändert. Eine quantitative Intensitätsanalyse kann an dieser Stelle nicht durchgeführt werden, da, wie zu erkennen ist, die absoluten Werte unter den aufgeführten Tabletten zu stark streuen und ein Zusammenhang zwischen den relativen Änderungen über Kalibrierungsmethoden begründet werden müsste.

Im Weiteren ist zu klären, ob bei den IR-Spektren die extern angelegte Messspannung von 4-8-12 V einen Einfluss nimmt. Hierfür wurden die IR-Daten aus der Kategorie UV-Bestrahlung aller Tabletten, mit Ausnahme Nr. 5-Ameisensäure, miteinander verglichen. Als Auswahlkriterium zur Beurteilung, ob ein Spannungseinfluss vorliegt, genügt eine Intensitätsreihenfolgebetrachtung. Die Intensitätswerte müssen entweder im Betrag abnehmend der Reihe 4-8-12 V unterliegen oder 12-8-4 V, wenn ein physikalischer Zusammenhang vorliegen würde. Bei drei Spannungen gibt es sechs verschiedene Möglichkeiten (3!) einer Anordnung und jede Wellenzahl pro Tablette wurde auf die zwei Reihen überprüft. Anschließend konnten die Häufigkeiten über alle 16 Tablettenmischungen aufsummiert und der prozentuale Anteil pro Wellenzahl ermittelt werden. Abb. 3.3 zeigt die Ergebnisse für die unbestrahlten und bestrahlten Oberflächen. Wären die Reihen zueinander gleichverteilt, dann würden diese jeweils im statistischen Mittel mit einer Wahrscheinlichkeit von $1/6$ auftreten beziehungsweise 17 % am Gesamtanteil entsprechen. Dieser findet sich im Fall ohne UV bei der 12-8-4-Reihe wieder, die 4-8-12-Reihe liegt mit ca. 33-35 % darüber. Von einem eindeutigen Verhalten kann nicht ausgegangen werden, da der größte Teil der Spektrenverteilung einer willkürlichen Schwankung unterliegt. Völlig anders verhält es sich im Fall mit UV-Bestrahlung, bei dem die 12-8-4 Reihe fast vollständig den spektralen Bereich mit sehr hohem Anteil bestimmt. Ausgenommen ist der Abschnitt $850 \leq \tilde{\nu} \leq 1100 \text{ cm}^{-1}$, der dem UV-Wechselwirkungsbereich entspricht und vollständig der 4-8-12er Reihe unterliegt. Desweiteren ändern sich die Anteilsverhältnisse bei großen Wellenzahlen ohne weitere gegenseitige Kompensation.

Werden die folgenden Perioden in der UV-Messprozedur auf diese Eigenschaft hin untersucht (Abb. 3.4), treten bei UV-Bestrahlung gleiche Verhaltensmuster auf. Ein völlig anderes Bild zeichnet sich bei den Spektren vor der Bestrahlung ab. Es liegen nun Abhängigkeiten vor, wie sie auch bei den UV-an-Zuständen beobachtet werden. Es fällt jedoch auf, dass der Geltungsbereich der schwarzen 4-8-12 V Abhängigkeit bei 900 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen geringer ausfällt. Desweiteren startet dieser bei ca. 50 % im zweiten wie auch im dritten Zyklus und in beiden Fällen liegt die 12-8-4 V Reihe stark unterdrückt vor. Dies findet sich nicht bei den UV-an-Häufigkeiten wieder.

Ein extern angelegtes, elektrisches Feld verringert die Rekombinationrate von

Auswirkung von UV-Licht auf eine TiO_2 -Oberfläche

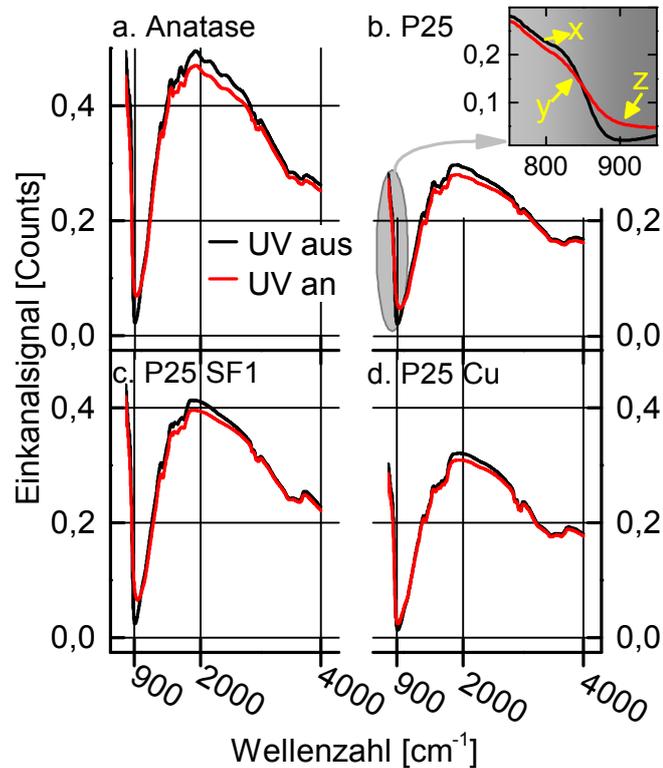


Abbildung 3.2: Abgebildet ist der UV-Einfluss auf das unbehandelte Einkanalspektrum der Tablettenmischungen aus der Kategorie pur: Anatas (a) und P25 (b), der Farbstofffunktionalisierung P25 mit SF1 (c) und der Metallimprägnierung P25 mit Kupfer (d). Kategorieunabhängig vermindert sich die Signalintensität bei kleineren und größeren Wellenzahlen mit Ausnahme des Minimumbereichs (ca. 900 cm^{-1}), der sich deutlich vergrößert. x, y und z bestätigen die Erwartungshaltung gegenüber der Reflexionsänderung aus dem Theorieteil. Die Einkanalspektrumbetrachtung kann deutlich die Veränderungen zeigen, obwohl diese nicht die reine Oberflächenreflexion von TiO_2 abbildet. Die Schwierigkeit des quantitativen Vergleichs der Spektren zwischen den Tabletten kann nur über ein zu definierendes Normierungsverfahren gelöst werden, welches das nicht lineare Verhalten von Messgerät und Probe berücksichtigt (Tabletten-Nr.: a.-d.: 7-6-10-3, 4 Volt, 1. Zyklus).

Beeinflussung der Reflektivität der TiO₂-Oberflächen durch die extern angelegte Messspannung

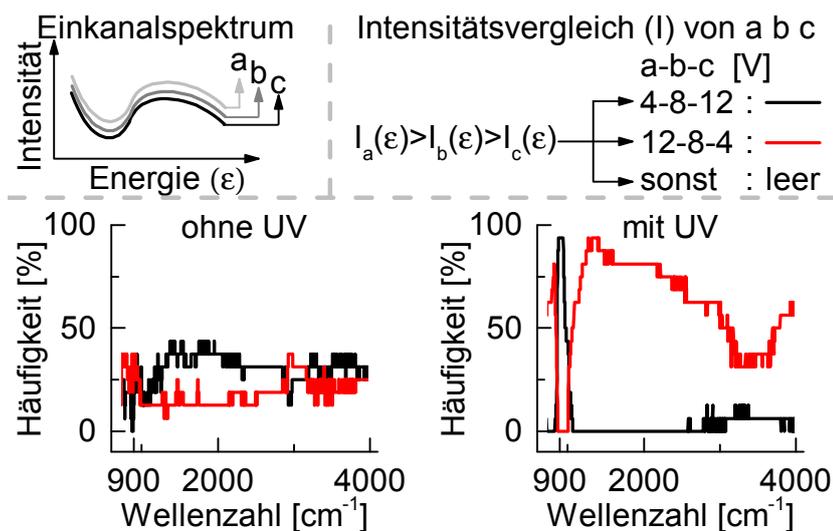


Abbildung 3.3: Eine Beeinflussung der Reflektivität und damit der IR-Daten durch die extern angelegten Messspannungen liegt während der UV-Bestrahlung bei allen TiO₂-Tabletten vor. Im oberen Teil der Abbildung wird das Auswahlkriterium beschrieben, wonach eine Beeinflussung vorliegt, wenn die Intensitätswerte sich einer geordneten Reihenfolge fügen. Bei drei Spannungen liegen sechs mögliche Anordnungen vor, von denen zwei physikalisch relevant sind. Bei den schwarzen Liniengraphen weist die 4 V Messung den höchsten Einkanalintensitätswert auf, gefolgt von der 8 V und den geringsten Werten bei 12 V. Rot entspricht der umgekehrten Reihenfolge. Die auftretende Häufigkeit wurde über alle Tabletten gemittelt und prozentual aufgetragen. Im linken Graph (UV-aus) liegt über allen Wellenzahlen kein Vorzug vor, im rechten (UV-an) sind zwei Bereiche zu erkennen, in denen entweder die rote oder die schwarze Kurve vollständig dominiert. Datenherkunft: 1. Zyklus der 4-8-12 V UV-Messung. Für UV-aus: letztes Spektrum vor UV-Bestrahlungsstart. Für UV-an: letztes Spektrum aus der Bestrahlungsperiode von 30 min. Die Ameisensäuretablette wurde nicht mit berücksichtigt.

Beeinflussung der Reflektivität der TiO₂-Oberflächen durch die extern angelegte Messspannung

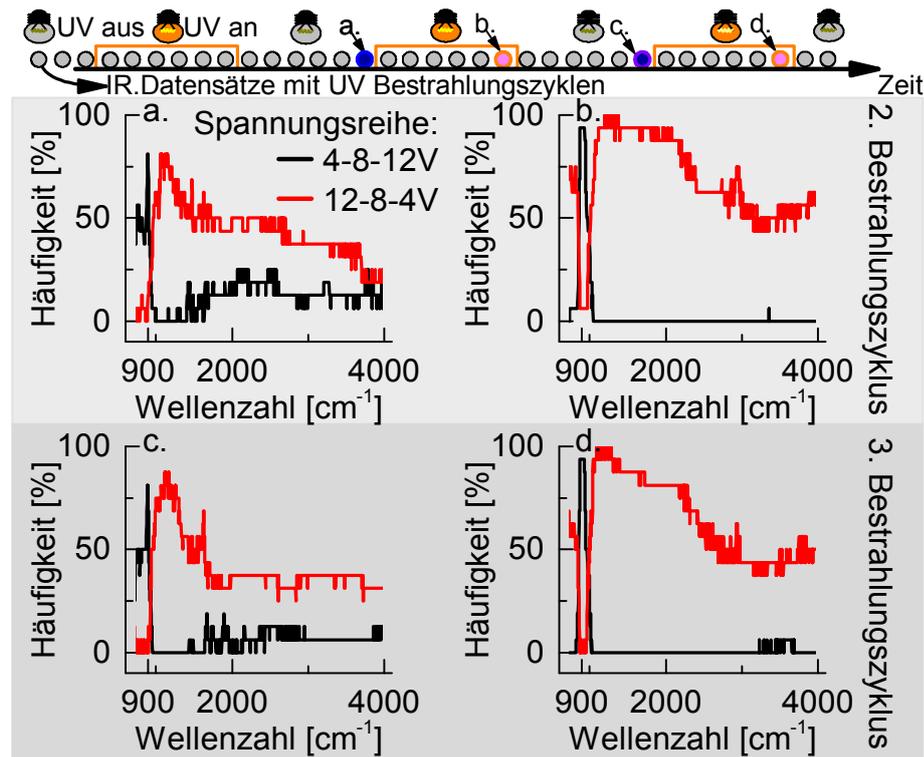


Abbildung 3.4: In der Fortführung von Abbildung 3.3 ist die Häufigkeitsverteilung des 2. und 3. UV-Zyklus zu sehen. Der Unterschied liegt bei den Ausgangszuständen (a.) und (c.), welche nach der ersten UV-Exposition eine eindeutigerere Verteilung aufzeigen. Ein deutlicher Unterschied zwischen UV-an/aus ist im niedrigen Wellenzahlbereich zu erkennen. Eine Verschiebung des 4-8-12 V Bereichs zu höheren Wellenzahl durch das UV-Licht tritt bei beiden Zyklen auf.

Datenherkunft: 2./3. Zyklus der 4-8-12 V UV-Messung. Für UV-aus: letztes Spektrum vor UV-Bestrahlungsstart. Für UV-an: letztes Spektrum aus der Bestrahlungsperiode. Siehe graphische Abbildung im oberen Abschnitt. Die Ameisensäuretablette wurde nicht mit berücksichtigt.

angeregten Elektronen und Löchern. Z. Jiang et al. [77] konnten hierzu zeigen, dass der photokatalytische Abbauumsatz eines Farbstoffes aufgrund eines elektrischen Feldes gesteigert werden kann. Das Feld trennt die Ladungsträger und minimiert Potenzialbarrieren, wie sie beispielsweise bei Defekten vorliegen, bzw. erhöht die Tunnelwahrscheinlichkeiten aus gebundenen Zuständen [78].

Liegen in erster Näherung mehr leitungsbandangeregte Elektronen aufgrund von UV-Bestrahlung vor und wird mit zunehmender extern angelegter Spannung ein elektrisches Feld aufgebaut und erhöht, so wächst der Anteil an Leitungsbandelektronen, die mit dem IR-Messstrahl wechselwirken [79]. Der Energiebereich und die genaue Zuordnung der Wechselwirkung ist nicht eindeutig geklärt und Abbildung 3.5 veranschaulicht unter (I) ein klassisches Elektronen-Valenz-Leitungsband-Energiediagramm, unter (II) eine Zuordnungsthese von D. Savory et al. bzgl. schwach gebundenen Zuständen (shallow trap) und unter (III) eine Gegenthese von A. Nakamura et al., die für eine IR-Signalüberlagerung von TiO-Radikalen, Peroxo/Superoxo und schwach gebundenen Elektronen steht.

In (I) findet sich der photonengeregte Übergang eines Valenzelektrons in das Leitungsband wieder, welches im Anschluss energetisch differenziert vorliegt. H. Zhao et al. [27] erklären hierzu die Energieverteilung der Leitungsbandelektronen aufgrund von Übergängen mit Photonen, die Energien entsprechend der Bandlücke und höhere (hot electrons) besitzen. Von diesen Niveaus aus sind zwei IR-Anregungsschritte mit a und c gekennzeichnet. a symbolisiert die Intrabandsprünge, wie sie in der Literatur durchgängig beschrieben werden und verantwortlich für eine breite IR-Absorption ($800-3000\text{ cm}^{-1}$) sind [23, 79, 80, 85]. Ein zweiter IR-Absorptionsweg erfolgt über schwachgebundene Zustände c, in die Leitungsbandelektronen übergehen können. Diese Zustände im Bereich $0,05-0,37\text{ eV}$ [23, 80] unterhalb des Leitungsbandes sind IR-sichtbar und differenziert. Allerdings liegt keine eindeutige Zuordnung vor. Weitere energetisch tieferliegende Zustände (deep traps) d sind mit $1,5\text{ eV}$ [80] nicht mehr mittels des mittleren IR detektierbar und eine thermische Anregung bei Raumtemperatur ist ausgeschlossen ($E = kT = 0,03\text{ eV}$, $T = 323\text{ K}$).

Die im Valenzband durch die Elektronenanregung verbleibenden Löcher können ein vergleichbares Verhalten, wie die Elektronen im Leitungsband aufweisen e, f und g. IR-stahlungsbedingte Lochübergänge in Zwischenzustände sind nach A. Yamakata et al. [80] wegen fehlender Strukturen im Spektrum ausgeschlossen worden.

In Abschnitt II der Abb. 3.5 ist die Erklärung von D. Savory et al. [82](2011) wiedergegeben, welche die Ti-O(H)-Ti Spezies in Verbindung mit der Population an Elektronen im schwach gebundenen Zustand bei 880 cm^{-1} bringt. Die

Spezies entsteht durch die Oxidation von adsorbiertem Wasser zu Hydroxy-Radikalen mit Hilfe der UV erzeugten Ladungsträger. Hydroxy-Gruppen dienen allgemein als Akzeptoren [85] und sind nach T. Bezrodna et al. [89] zwischen $1148\text{-}1222\text{ cm}^{-1}$ und in den höheren Wellenzahlen $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ nach S. Szczepankiewicz et al. [69] sowie K. Uosaki et al. [87] vorzufinden.

Abschnitt III wurde aus der Veröffentlichung von A. Nakamura [83](2003) entnommen, in der die OH^\bullet -Radikale nicht als energetischen Zustand erklärt werden. Vielmehr wird von einer Signalüberlagerung von Intraband- und schwach gebundenen Zustandsübergängen gesprochen, die, wie bereits von Lawless [74] (1991) erklärt, nicht voneinander zu trennen sind.

Im Fall von oberflächengebundenen Wasser auf der TiO_2 -Schicht (grün hervorgehoben) können Löcher zu Ti-O^\bullet führen. Die mögliche O-O Streckschwingung im TiOOH -Komplex wird mit $\approx 840\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\approx 880\text{ cm}^{-1}$ in Verbindung gebracht. Alternativ führt das UV-angeregte Elektron in Verbindung mit oberflächennahen oder gebundenen Sauerstoff zu Peroxo- bzw. Superoxoverbindungen ($790\text{-}840, 928\text{ cm}^{-1}$), die unterschiedliche Konfigurationen einnehmen können (gelb und blau unterlegt). Diese sind nicht energetisch gleichwertig, sondern unterliegen wie im blau unterlegten Fall von Y. Li & A. Selloni [84] einer Potenzialbarriere von $0,3\text{ eV}$. Das in Klammern gesetzte Elektron symbolisiert Elektronenwechselwirkungen mit den Oberflächenspezies und den Bulkatomen, deren Oxidationsstufen veränderlich sind. Nicht abgebildet sind elektronenbindende Zustände wie Ti-Kationen, welche aufgrund von Defekten vorliegen oder mit einem Sauerstoffverlust von der Oberfläche einhergehen [86,88]. K. Komaguchi et al. [76] zeigten, dass Ti^{3+} Zustände bei niedrigen Temperaturen (77 K) über 30 min stabil waren. Allerdings sind diese Ergebnisse ohne ein äußeres elektrisches Feld ermittelt worden, was bei einem Vergleich mit dieser Arbeit berücksichtigt werden muss.

Werden die Reflexionsintensitätswerte über die Zeit der 4 V - mit der 12 V -UV-Messung verglichen, Abb. 3.6, sind Veränderungen in Sekunden bis Minutenbereich zu erkennen. Mit Beginn der Messung liegen bei der Probe, Tabl. Nr. 5 - Anatas, die IR-Intensitäten der 4 V -Messung über denen der 12 V . Dabei zeigt die blaue Markierung an, in welchem Wellenzahlenbereich nur die 4 V -Werte über denen der 12 V liegen. Ein zyklisches Verhalten tritt mit der ersten Bestrahlung ein und zeigt eine Überlagerung von einem dynamischen und konstanten Effekt. Im UV-An-Zustand wandert der „konstante“ blaue Blockanteil zu einem Beginn bei 865 cm^{-1} und einem genäherten Ende von 1000 cm^{-1} . Der verbleibende dynamische Anteil verringert sich während der Beleuchtungsphase zu kleineren Wellenzahlen. Im Gegensatz zu den Sprüngen am Anfang und Ende eines Zykluses findet dieser Effekt im Minutenbereich statt.

Keine dynamische Entwicklung ist dagegen während der Bestrahlungspause

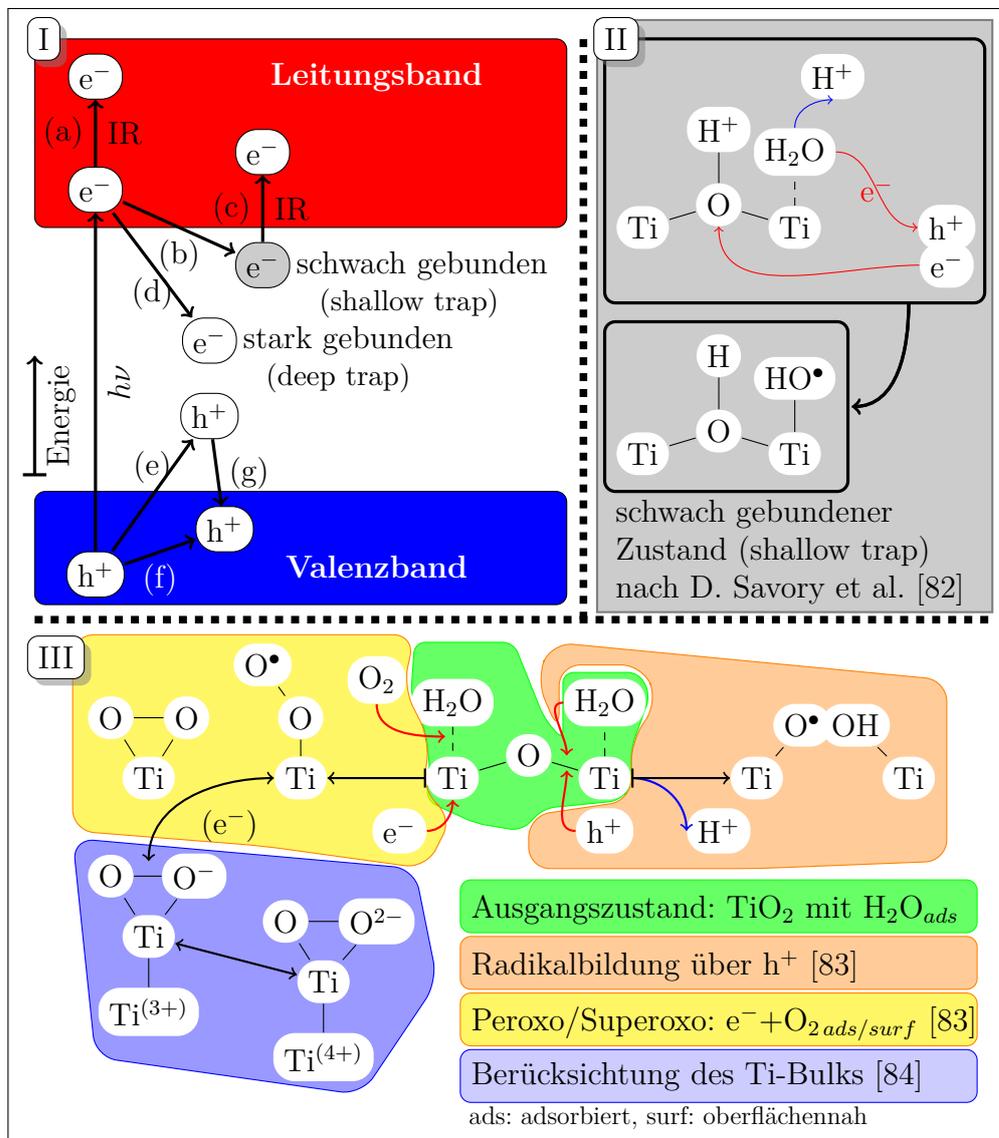
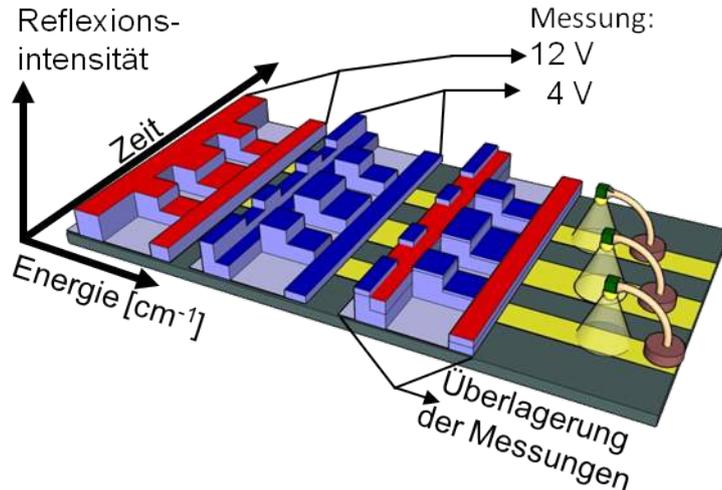


Abbildung 3.5: **I.)** Anregung über Photonenabsorption in das breitbandige Leitungsband. Übergänge in schwachgebundene Oberflächen- [b] (shallow trap) $\approx 0,1$ eV oder Bulkzustände [d] (deep trap) sind neben der direkten Rekombination von $e^- \leftrightarrow h^+$ möglich. IR-Wechselwirkung (WW) kann innerhalb [a] und mit dem schwach gebundenen Zustand [c] erfolgen. Lochübergänge [f] im Valenzband oder in Zwischenzustände [e/g] sind nach Yamakata et al. [80] unwahrscheinlich. **II.)** Das durch $e^- + h^+$ gebildete Hydroxy-Radikal nach D. Savory et al. [82] wird mit dem schwach gebundenen Zustand in Verbindung gebracht. **III.)** Entgegen Savory erklären Lawless et al. [74], sowie Nakamura et al. [83] den Bereich 880 cm^{-1} infolge einer Signalüberlagerung von oberflächengebundenen Elektronen, Ti-O-Radikalen und Peroxo/Superoxo-Spezies.

Reflexionsintensitätenvergleich der 4-12 V-UV-Bestrahlungsmessung an einer TiO₂-Oberfläche



Oben: Symbolik zur Abb. 3.6.

Aus dem 12 V(rot)- und dem 4 V(blau)-UV-Experiment liegen zwei Reflexionsdatensätze vor. Die Refl.-Intensitäten des TiO₂ sind durch rechteckige Verläufe über der Wellenzahl symbolisiert. Veränderungen treten bei UV-Bestrahlung auf (Lampe an). Durch gemeinsames Auftragen ist zu erkennen, welche Messung eine höhere Intensität in Abhängigkeit der Bestrahlung hat. Durch die Vogelperspektive und dem Entfernung der 12 V-Beiträge entsteht der rechte Graph.

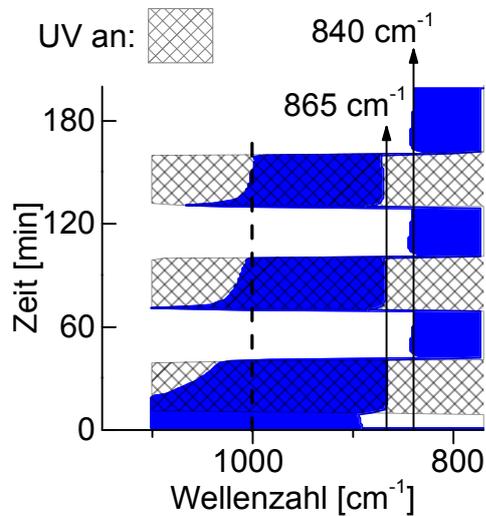


Abbildung 3.6:

Vergleich der Reflektivität der 4 und 12 V-UV-Messung. Blau markiert liegen die 4 V-Intensitäten über denen der 12 V. Ein extern angelegtes elektrisches Feld beeinflusst die IR-Messung. Durch UV-Licht zeigt die 4 V Messung eine höhere Reflexion gegenüber der 12 V in höheren Wellenzahlbereich. Dieses Verhalten ist reversibel (Tabl. Nr. 5, Anatas, UV-Messung).

zu erkennen, in welcher ein konstanter Wert von 840 cm^{-1} bis zur Detektiergrenze von $\approx 770\text{ cm}^{-1}$ erreicht wird.

Werden die Messerkennnisse mit den Erklärungen aus Abb. 3.5 verglichen, müssen vorab zwei Hinweise gegeben werden. Der dynamische Bereich kann in der zeitlichen Ungenauigkeit der IR-Spektren zueinander begründet sein. Es würde allerdings dann ein konstanter Versatz vorliegen und nicht erklären, wieso der Bereich sich nicht zyklisch gleich verhält. Die genannten strukturellen Veränderungen der Oberfläche, wie die Bildung von Peroxo- oder OH-Verbindungen bzw. der Ti-Reduzierungen, sind dem dynamischen Bereich am Beispiel der Anatas-Tablette nicht zuordbar.

Energetische IR-Ununterscheidbarkeit von kurzen Folgeprozessen mit dem FTIR-Messgerät-IFS66V/s

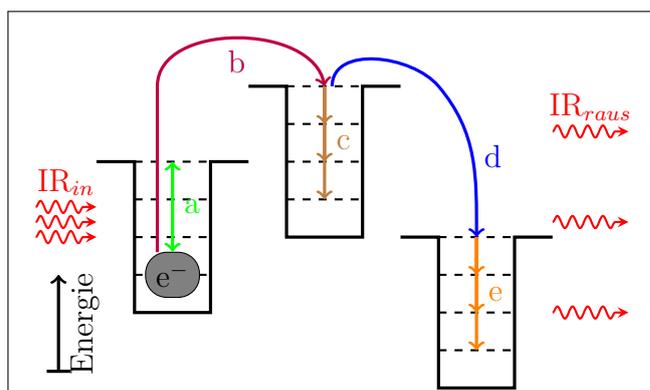


Abbildung 3.7: Zu sehen sind schematisch angedeutete Kastenpotenziale, in denen Elektronen gebunden werden. Dies entspricht einer vereinfachten Darstellung von TiO_2 -bindenden Zuständen in der Nähe des Leitungsbandes. Im Fall, dass der eintreffende IR-Messstrahl auf ein schwachgebundenes Elektron trifft, kann dieses elastisch (a) wechselwirken oder inelastisch in einen anderen Zustand übergehen (b, d). Mit der Annahme von Folgeschritten im zeitlichen Bereich von ps-fs können Emissionen (a) nicht von (c-d-e) unterschieden werden.

Der zweite Hinweis liegt in der Messbarkeit des IFS66V/s. Es sind Elektronen im IR sichtbar, die elastisch den eintreffenden IR-Strahl reflektieren, Abb. 3.7 - Fall a. Erfolgt eine Absorption der Infrarotstrahlung durch ein Elektron mit anschließender Emission aufgrund eines Übergangs in ein anderes Niveau, so kann eine vermeintliche Reflexion der eingestrahnten Energie vorliegen. Dieses Phänomen setzt voraus, dass der Übergangsprozess in einer Zeitspanne

stattfindet, welche unterhalb der Spiegelbewegung von einem Wegpunkt zum anderen zur Erstellung eines Interferogramms liegt. Elektronen in schwach gebundene Zuständen genügen dieser Anforderung [59]ⁱ.

Bereits anhand der Abbildungen 3.3 und 3.4 ist zu erkennen, dass elektronenbindende Zustände im Energiebereich um 900 cm^{-1} beeinflussbar sind. Intrabandübergänge von quasi freien Elektronen können bei einer Erhöhung des externen elektrischen Feldes keine zusätzliche Absorption bewirken. Die Veränderung der bindenden Potentiale durch das elektrische Feld erlaubt UV erzeugten Ladungsträgern inelastisch mit dem Mess-IR-Strahl wechsel zu wirken, Abb.3.7 Fall b und d. Nicht geklärt ist die genaue Spezies, die für das Potenzial verantwortlich ist und wie viele es sind. Könnten die Spezies einzeln isoliert werden, indem die IR-Spektren einer algorithmischen UV-Bereinigung unterliegen, so wäre der elektrische Feldeinfluss genauer bestimmbar. Gezielte Spannungsveränderung während eines Bestrahlungszykluses würden dann eine Verbindung zu reaktiven Spezies herstellen, wie sie in Abb. 3.5 erklärt wurden. Eine photokatalytische Effizienzaussage über eine TiO_2 -Mischung mit Konzentration auf eine reaktive Spezies wäre möglich, beschreibt aber nicht ausreichend das Nanopartikelsystem. Deswegen ist es weiterhin erforderlich das spektrale IR-Gesamtverhalten bei UV-Bestrahlung zu deuten und den Vergleich zu den Leitfähigkeitsmessungen zu finden.

Allerdings lassen Basislinienveränderungen aufgrund der Bestrahlung nur eine Aussagennäherung zu und die angewandten Korrekturterme führen wegen ihrer Einfachheit zu Intensitätsartefakten, bezogen auf große Wellenzahlbereiche. In Abbildung 3.8 sind diese mit schwarzen Pfeilen markiert.

Mit der Annahme einer Plasmakantenveränderung durch UV-Elektronen-Wechselwirkung und dem vergleichbaren Verhalten über 1600 cm^{-1} ⁱⁱ wird die Analyse auf den niedrigen Wellenzahlbereich festgesetzt.

Ziel ist es nun, eine visuelle Methodik zu etablieren, die zwei Aspekte berücksichtigt. Zum einen die Veränderung der diffusen Reflexionsinfrarotmessungen über die Zeit über ein breites Energiespektrum abzubilden und zum anderen eine selektive Schmalbanduntersuchung zuzulassen. So sind bei ausreichender Tablettenvermessung Mustererkennungen durchführbar, die in Verbindung mit photokatalytischer Effizienz gebracht werden können.

Die Graphik 3.13 auf S. 84ⁱⁱⁱ stellt eine Übersicht über ein periodisches UV-Bestrahlungsexperiment dar. Sie ist hierfür in drei Bereiche untergliedert. Links wurde zur Übersicht das Einkanalpektrum der Referenz^{iv} abgebildet.

ⁱ Auf S. 93 ist eine Übersicht über Ladungsträgerprozesse und ihre Zeiten zu finden.

ⁱⁱ Aussagen sind in diesem Kapitel, wenn nicht anderes erklärt, bis 1600 cm^{-1} begrenzt.

ⁱⁱⁱ Der Übersicht wegen befinden sich die Landkarten und Einzelwellenzahlübersichten am Ende des Unterkapitels.

^{iv} Das Referenzspektrum ist in einem periodischen Experiment das zweitletzte vor der

Vergleich der Basislinienveränderung nach der Temperatur-/Störstrahlen-Korrektur

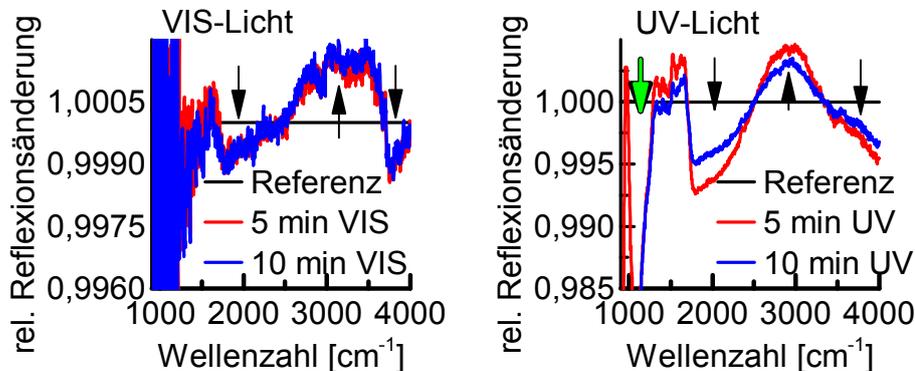


Abbildung 3.8: Die Einfachheit der Korrekturterme führt zu Basislinienartefakten. Diese fallen bei der UV-Bestrahlung stärker aus, sind aber in Abhängigkeit der Wellenzahl mit den VIS-Spektren vergleichbar. Der grüne Pfeil markiert den UV-Einfluss gesondert (Anatas-Tabl. Nr. 5, 12 Volt, 1. Zyklus).

Farblich hervorgehoben ist der zu untersuchende Bereich, auf den rechts daneben fokussiert wird. Der verbleibende Bereich der Graphik ist zweigeteilt. Der obere Teil zeigt die farbodierte Landkarte mit dem energetisch fokussierten Bereich in Wellenzahlen (cm^{-1}) auf der Ordinate und auf der Abszisse die Zeit in Sekunden. Im darunterliegenden Teil sind einzelne, ausgewählte Energiebereiche (markiert mit: a: 1520, b: 1300, c: 1080, d: 975 cm^{-1}) über der Zeit zu sehen, um den Intensitätsverlauf genau studieren zu können.

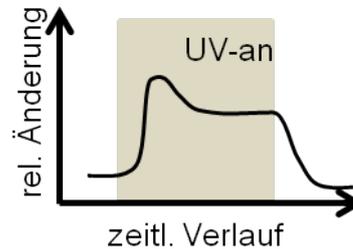
Auf der Landkarte entsprechen senkrechte, schwarze Linien dem UV-/ VIS-Bestrahlungszeitraum. Werden Intensitätserniedrigungen bzgl. der Referenz betrachtet, Blauverschiebung, so wird im weiteren Verlauf von Tälern sonst von Bergen gesprochen.

Unter Berücksichtigung der Übersichtlichkeit unterliegt die Berg-Talunterteilung 26 Stufen. Unregelmäßigkeiten und Trends sind mit dem Auge erkennbar und erfordern keine Mustersuchalgorithmen. Das Verhalten kann durch die Farunterstützung zugeordnet und über die Zyklen miteinander verglichen werden. Insbesondere tragen die Stufen dazu bei, den Wirkungsbereich der UV-Strahlung von niedrigen zu höheren Wellenzahlen über die Zeit zu erkennen und ob eine zeitliche, individuelle Betrachtung von Wellenzahlen ohne Basislinieninterpretation zulässig ist.

Die bereits temperatur-/ störstrahlenbereinigten Spektren zeigen grob zwei

 ersten Bestrahlung.

Abbildung 3.9: Idealisierte Form für die IR-Reflexions-Antwort einer TiO_2 -Oberfläche für Wellenzahlen größer gleich $\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$ auf UV-Exposition.



Bereicheⁱ.

Wellenzahlen größer als $\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$ lassen einen geringen Einfluss der UV-Bestrahlung erkennen. Dieser führt zu anfänglichen Intensitätssteigerungen, welche wellenzahlabhängig innerhalb der Expositionszeit abbauen und mit Bestrahlungsstopp auf den Referenzwert zurückfallen. Die Abbildung 3.9 veranschaulicht idealisiert den angesprochenen Fall. Alle ausgewählten Wellenzahlen (a, b, c, d) führen zu einem Berganstieg, gefolgt von einem Abstieg, der im Fall a sehr gering und im Fall c sehr stark ausgeprägt ist. Konkurrierende Prozesse rufen ein solches Verhalten hervor, wobei offensichtlich unterschiedliche Halbwertszeiten zugordnet werden müssen. Die Höhe der Berge ist über alle drei UV-Zyklen nicht konstant. Eine Gegenüberstellung der beiden letzten lässt eine vergleichbare Höhendifferenz vermuten.

Das VIS-Bestrahlung-Experiment, Abb. 3.16, S. 86, zeigt ein solches Verhalten nicht. Es treten unregelmäßige Schwankungen während der VIS-Exposition auf, die aufgrund nicht optimaler Störstrahlenkorrekturtermen herrühren. Tendenziell ist eine Abnahme der Intensitäten gegenüber des Referenzspektrums zu erkennen, was einer Unterkorrektur entspricht.

Wellenzahlen kleiner $\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$ unterliegen stark dem UV Einfluss. Die UV-Landkarte (Abb. 3.13) zeigt anhand ihrer Farbmusterung in diesem Bereich sehr unterschiedliches Verhalten und ein gleichmäßiges Muster wie in Abb. 3.9 ist nicht mehr zu definieren.

Anatas-UV (Abb. 3.13) und -VIS (Abb. 3.14) im Landkartenvergleich verdeutlichen, dass die VIS-Bestrahlung keine zyklisch zu interpretierenden Muster bewirkt. Im VIS-Fall liegen minimale Schwankungen undifferenziert über Wellenzahlen kleiner als 1300 cm^{-1} vor und zu größeren Werten ist keine Veränderung in den temperatur/ störstrahlenbereinigten Daten zu erkennen.

Ähnlich ist die Gold-Sputter-Landkarte (Abb. 3.18) zu bewerten. Mit der ersten UV-Exposition tritt zwar wellenzahlübergreifend ein Anstieg (Offset) ein, im Anschluss aber fehlen klar abzugrenzende, zyklische Muster. Insbesondere der dritte Bestrahlungsschritt verhält sich ungleich zum zweiten.

ⁱ Material: Anatas, Laufkennzeichnung Nr. 5, siehe S. 40.

Die Besputterung einer Anatas-Tablette mit 20-30 nm Gold dient der Erstellung einer Referenz bei Aufrechterhaltung der Oberflächenmorphologie. Zwei Aspekte sind zu berücksichtigen: Erstens reflektiert das Material im Bereich 300-500 nm nur noch ca. 40 % der einfallenden Strahlung, zweitens kann die Schichtdicke auf der Oberfläche unregelmäßig ausfallen. Im letzten Fall hätte dies zur Konsequenz, dass das System TiO_2 -Gold mit dem UV-Licht wechselwirkt. Leitungsbandangeregte Elektronen würden vom Metall aufgenommen werden und Löcher als zusätzlicher Ladungsträger im Valenzband verbleiben [81]. Anzumerken ist, dass sich die Rekombination bei der Verwendung von Metallen minimieren lässt.

Trotz dieser möglichen Einflüsse sind bei Beleuchtung keine eindeutigen Veränderungen sichtbar.

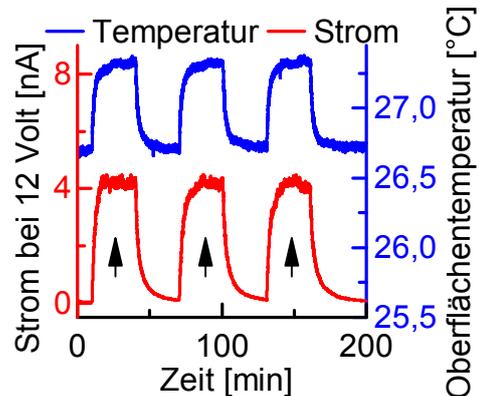
Bei UV bestrahltem Anatas (Abb. 3.13) und -P25 (Abb. 3.17) sind dagegen deutliche Unterschiede mit bloßem Auge zu erkennen. P25 weist im niedrigen Wellenzahlbereich $\leq 1050 \text{ cm}^{-1}$ ein Ansprechen auf die Exposition auf, deren Auswirkung mit jedem Bestrahlungszyklus geringer wird (Fläche des roten Berganstiegs nimmt ab). Dies ist im Fall von Anatas nicht wiederzufinden. Vergleichbares Verhalten liegt bei $\approx 1050 \text{ cm}^{-1}$ während des UV-Lichtes vor, jedoch unterscheiden sich beide Materialien in der unmittelbaren Zeit nach dem Abschalten der Lampe. Die dynamischen Verläufe der farblich zuzuordnenden Flächen zeigen, dass die Oberfläche von P25 im Gegensatz zu Anatas irreversible Prozesse durch UV-Bestrahlung ausgesetzt ist. Dies steht im Einklang mit den Spannungseinflussbeobachtungen am Anfang des Unterkapitels, wonach nach Abb. 3.6, S. 74 ein dynamischer Rückgang des Einflusses der 4-8-12 V-Reihe vorliegt.

Die Landkarten konnten eine einfache Übersicht geben und erlauben, einzelne Wellenzahlen im Kontext des Gesamtsystems zu analysieren.

Die Abbildungen 3.15 und 3.16 auf S.86 dienen dem Vergleich zwischen den ausgewählten Wellenzahlen im Fall der UV- und der VIS-Bestrahlung. Hierbei ist anzumerken, dass die 4 V-Messung vor der 8 und der 12 V stattfand. Es sind drei wesentliche Aussagen zu treffen: Erstens reagiert die TiO_2 -Oberfläche auf jeden UV-Zyklus mit einem vergleichbaren Verhalten und dieses ist deutlich von einer VIS-Beleuchtung zu unterscheiden. Zweitens verändert sich die Oberflächencharakteristik mit dem ersten periodischen Bestrahlungsdurchgang (4-Volt-Messung) irreversibel. Mit Einsetzen der Strahlung sind Anstiege zu erkennen, die in ihrer Intensität stark abnehmen bis bei der 12-Volt-Messung ein fast reversibles Verhalten vorliegt. Drittens liegt im Fall Anatas im Bereich von 1083 cm^{-1} eine Unregelmäßigkeit vor. Während der Bestrahlung bildet sich ein Tal, das im Vergleich zum Zeitpunkt vor der Bestrahlung deutlich tiefer ausfällt. Diese Unregelmäßigkeit findet sich in der P25-UV-Übersicht nicht wieder, Abb. 3.19, S. 89.

Abbildung 3.10: Auf UV-Exposition reagiert die TiO₂-Oberfläche mit einer stetigen exp. Veränderung des Messstroms bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes. Es liegen keine Bergspitzen vor. Schwarzen Pfeile markieren die UV-Bestrahlung (Anatas-Tabl. Nr. 5, 12 Volt).

**Stetig exponentieller Verlauf
der Messstrom- und
Temperaturwerte bei
UV-Bestrahlung**



Die mit Gold besputterte Anatas-Tablette (≈ 20 nm) verändert das IR-Signal nur minimal (Faktor 10-50 an Intensität kleiner) und für Wellenzahlen ≥ 1300 cm⁻¹ unspezifisch bei der UV-Bestrahlung. Erkennbar sind mit der ersten UV-Licht-Exposition Spitzen, die im weiteren Verlauf nicht eindeutig wiederkehren.

Folgende Punkte sind zu benennen:

Obwohl Gold gegenüber TiO₂ das UV-Licht stärker reflektiert, sind die anfänglichen Bergspitzen nicht ausgeprägt. Auch bei der VIS-Bestrahlung von Anatas fehlt dieses Muster. Die Höhe der Bergspitzen ist abhängig vom experimentellen Zyklus und führt zu einer Abnahme des Effekts bis zu einem näherungsweise reversiblen Verhalten.

Die Bergspitzen müssen allein der Veränderung der TiO₂-Oberfläche zugeordnet werden. Denn das Ausbleiben im Fall Gold und der VIS-Bestrahlung verdeutlicht, dass es sich nicht um eine Wechselwirkung der Strahlung mit dem Infrarotmessgerät handelt. Die mit jedem Zyklus einhergehende Intensitätsabnahme deutet auf eine strukturelle Änderung der Oberfläche hin. Die Auswertung der Halbwertszeiten der Anatas-Tablette Nr. 5 bestätigt die Gliederung eines Bestrahlungszyklus in drei Segmente: Anstieg, Abfall innerhalb des Expositionszeitraums und Abfall nach Abschalten der UV-Lampe. Mehr als eine Unterscheidung ist aufgrund der zu geringen Anzahl an Messpunkten bzw. an vermessenen Tabletten nicht möglich.

Die drei Segmente stehen nicht im Einklang mit den elektrischen Messwert- bzw. den entsprechenden Oberflächentemperaturverläufen, Abb. 3.10, S. 80. Diese zeigen ein stetig exponentielles Verhalten und auch temperaturberei-

nigte Auftragungen weichen von dieser Darstellung nicht ab.

Die Abnahme der maximalen Intensitäten in Abhängigkeit der erfolgten Bestrahlungszyklen spiegelt sich auch in den elektrischen Messwerten wider, siehe farbig markierte Linien in Abb. 3.11. Die Abnahmecharakteristik ist dagegen nicht mit denen der ausgewählten IR-Bergspitzen konform (Vergleich: Abb.3.11 rechte Seite des Graphens). Die IR-Bergspitzenabnahmen nehmen um Promillepunkte beim Übergang vom zweiten auf den dritten Zyklus ab, die elektrischen dagegen weiterhin im Prozentbereich.

Somit bewirkt nur die UV-Bestrahlung von TiO_2 die dreigeteilte Segmentierung, Abb. 3.9 S. 78. Ein Vergleich mit den elektrischen und den Oberflächentemperaturwerten zeigt, dass die sogenannten IR-Bergspitzen keinen direkten Zusammenhang aufweisen, siehe Abb. 3.12, S. 82.

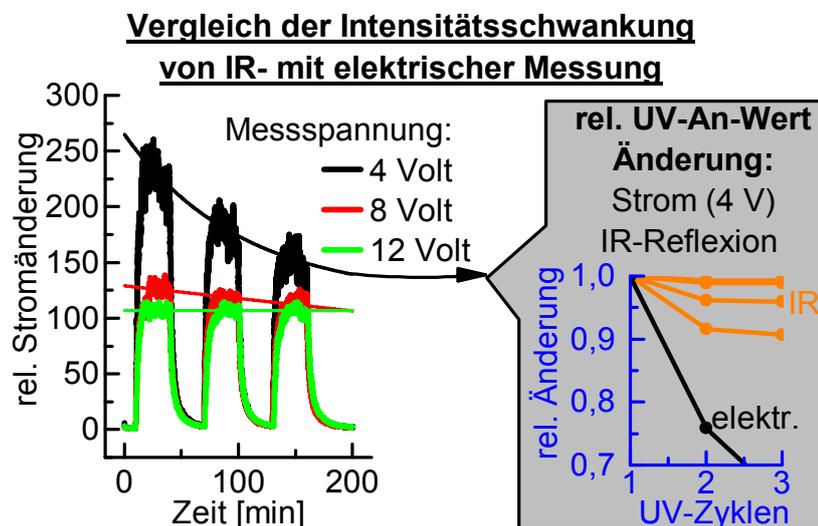


Abbildung 3.11: Links: gemessene Stromwerte bei entsprechender Messspannung während des zyklischen UV-Experiments mit Anatas-Tabl. Nr. 5. Mit der ersten Vermessung (4 V) verändert sich die max. Änderung stark zu folgenden Zyklen gegenüber der 8- und 12- V Reihe. Rechts: Bezogen auf die 4- V Reihe fallen die Bergspitzenänderung zum ersten Zyklus weniger stark gegenüber den elektrischen Werten aus. Die IR-Linien entsprechen von oben nach unten betrachtet: 1520, 1300, 1083, 975 cm^{-1} . Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der IR-Bergspitzen- und den elektrischen Maximalwertminimierungen pro UV-Exposition ist nicht zu erkennen.

Aufgrund des Ausbleibens der Bergspitzen bei größeren Wellenzahlen, $\geq 1800 \text{ cm}^{-1}$, kann nicht mehr von einem einfachen zusätzlich konstanten Strah-

Vergleich der charakteristischen zeitlichen Verläufe der
Oberflächentemperatur, einer IR-Wellenzahl und des Stroms im
gleichen Experiment

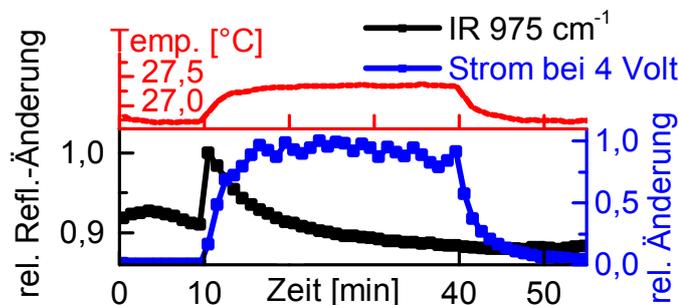


Abbildung 3.12: Aufgetragen sind die Verläufe des elektrischen Stroms bei 4 V-Messspannung, das IR Signal bei 975 cm^{-1} und die Oberflächentemperatur der Anatas-Tabl. Nr. 5 über den ersten Bestrahlungszyklus. Die IR-Bergspitzencharakteristik findet sich bei den anderen Auftragungen nicht wieder. Das elektr. Gleichgewicht ist früher gegenüber dem IR-Signal erreicht und korreliert mit der Temperatur. Temp. und elektrischer Strom weisen einen unterschiedlichen Verlauf beim Ein- und Ausschalten der UV-Lampe auf. Änderungen beziehen sich auf die zweitvorletzte Messung vor Einsetzen der UV-Bestrahlung und sind auf den Maximalwert normiert.

lungsbeitrag ausgegangen werden. Eine genauere Analyse konnte nicht mit dem vorliegenden Equipment erreicht werden und auch Rücksprachen mit Gerätehersteller, sowie Softwareentwickler sind ergebnislos geblieben. Ein Geräteinfluss als Reaktion auf wechselnde IR-Intensitäten entsprechend dieser Arbeit ist nicht bestimmbar gewesen und kann damit nicht ausgeschlossen werden. Damit stellt sich neben der Möglichkeit der qualitativen Bestimmung des UV-Einflusses die Frage, welches qualitative/quantitative Gleichgewicht wird letztlich bei einem Experiment erreicht?

Diese Frage hätte beantwortet werden müssen, um zwei Punkte aufzeigen zu können:

- Bis zu welcher Wellenzahl führt eine UV-Bestrahlung zu einer Reflexionbeitragssteigerung und damit zur Charakterisierung der dielektrischen Funktion mit Bestimmung des freien Ladungsträgeranteils?
- Um welchen prozentualen Anteil verändern sich die Reflexionseigenschaften pro Wellenzahl, und geben damit Auskünfte über Unregelmäßigkeiten und Molekülveränderungen?

Am Ende dieses Abschnitts, zur Klärung des UV/VIS Einflusses, wird an die Spannungseinflussthematik im vorderen Bereich angeknüpft, in dem der Einfluss der Messspannung auf das IR-Signal der Rohdaten analysiert wurde. Diesmal liegen keine Rohdaten vor, sondern Temperatur-/ Störstrahlenbereinigte und es wird auf die relative Änderung des Reflexionssignals gegenüber der Referenzⁱ eingegangen. Hierfür finden sich nach den Landkartenabbildungen von Anatas UV/VIS, P25 UV und Anatas Gold besputtert auf den Folgeseiten vier ausgewählte IR-Banden über die Zeit aufgetragen. UV-bestrahltes Anatas, Abb. 3.15, S.86, und P25, Abb. 3.19, S.89, lassen sich schwer miteinander vergleichen. Anatas zeigt bei der Wellenzahl 975 cm^{-1} zwar wiederholbare Muster aber keinen Gleichgewichtszustand. Bei P25 dagegen liegen bis auf den Offset der 4 V Messung am Anfang die Änderungen fast identisch aufeinander. Die beiden Tabletten unterscheiden sich bei der Wellenzahl 1083 cm^{-1} im Ansprechverhalten.

Ein Spannungseinfluss ist bei Anatas und P25 bei beiden Wellenzahlen unter Berücksichtigung eines Offsets nicht auffindbar. Die verbleibenden Wellenzahlen (1300 und 1520 cm^{-1}) zeigen näherungsweise eine Abhängigkeit in der Reihenfolge 12-8-4 V von großen zu kleinen Änderungen.

Es ist damit festzuhalten, dass aufgrund der vorliegenden Daten keine eindeutige Aussage zu treffen ist. Große Unterschiede sind aufgrund der Bestrahlungsreihenfolge zu erkennen. Die erste Bestrahlung führt zu irreversiblen starken Intensitätsänderungen verteilt über alle Wellenzahlen. Erst bei den 8-12 V-Messungen, die im Anschluss an die 4 V-Bestrahlungen stattfanden, kann von ähnlichen Verhalten gesprochen werden.

Gemeinsam sind bei allen Wellenzahlen beider Tabletten die Bergspitzen mit Einschalten der Strahlung. Dieses Verhalten findet sich nicht bei den Graphen der VIS-Bestrahlung und der mit Gold besputterten Tablette wieder. In beiden Fällen kann keine Spannungsabhängigkeit zugeordnet werden, wenn bei der Goldtablette der anfängliche Offset vernachlässigt wird. Muster, die bei den minimalen Veränderungen teilweise zu erkennen sind, können auch von einer Unter- oder Überkorrektur herrühren.

Die wellenzahlselektive Betrachtung der Temperatur-/ Störstrahlen-bereinigten IR-Daten unterliegt dem Einfluss der algorithmischen Korrekturen. Deswegen ist die Spannungseinflussfassung der Rohdaten von Bedeutung.

ⁱ zweitvorletzte Messung vor Einsetzen der UV-Bestrahlung.

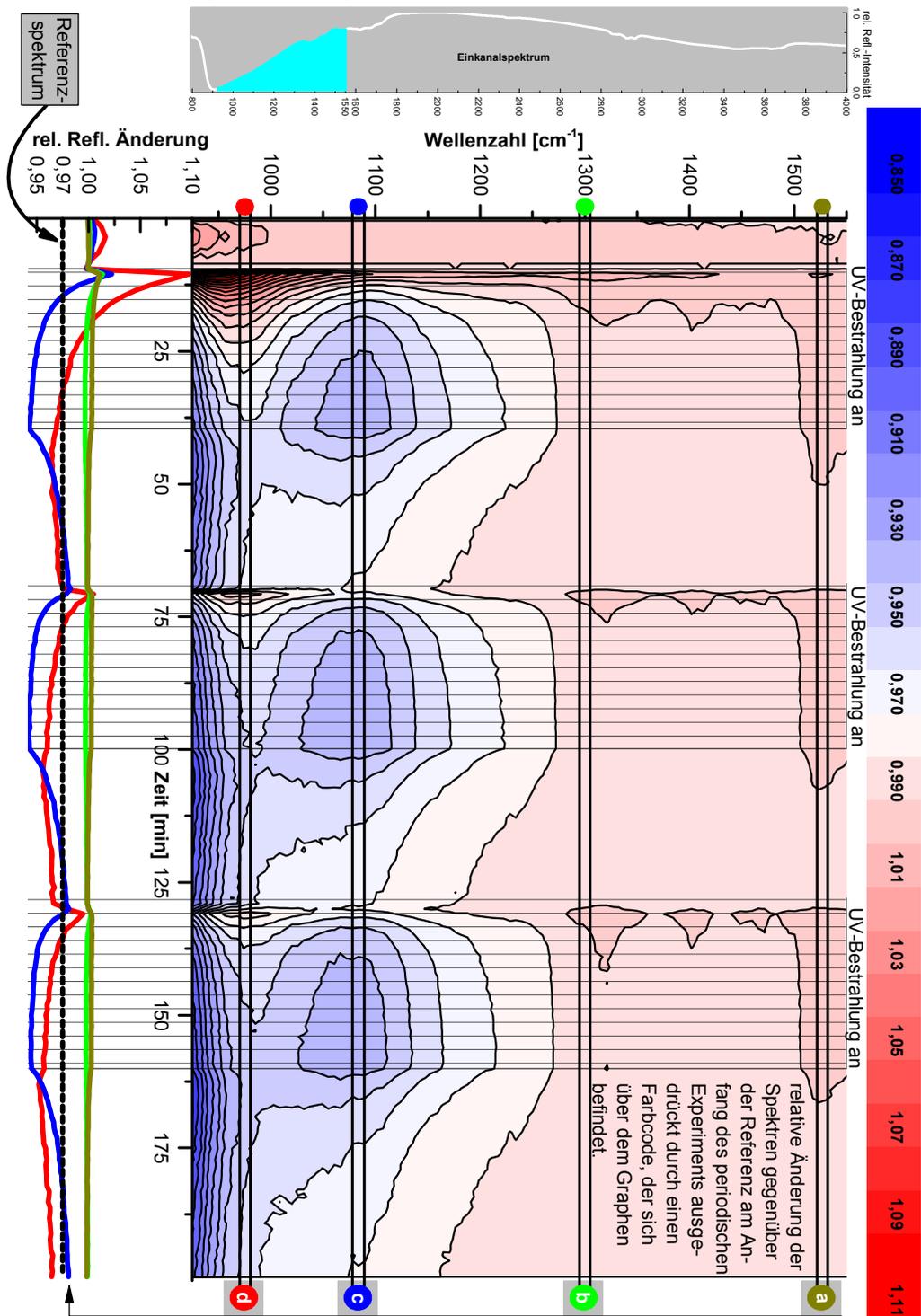


Abbildung 3.13: UV-Landkarte-Anatas

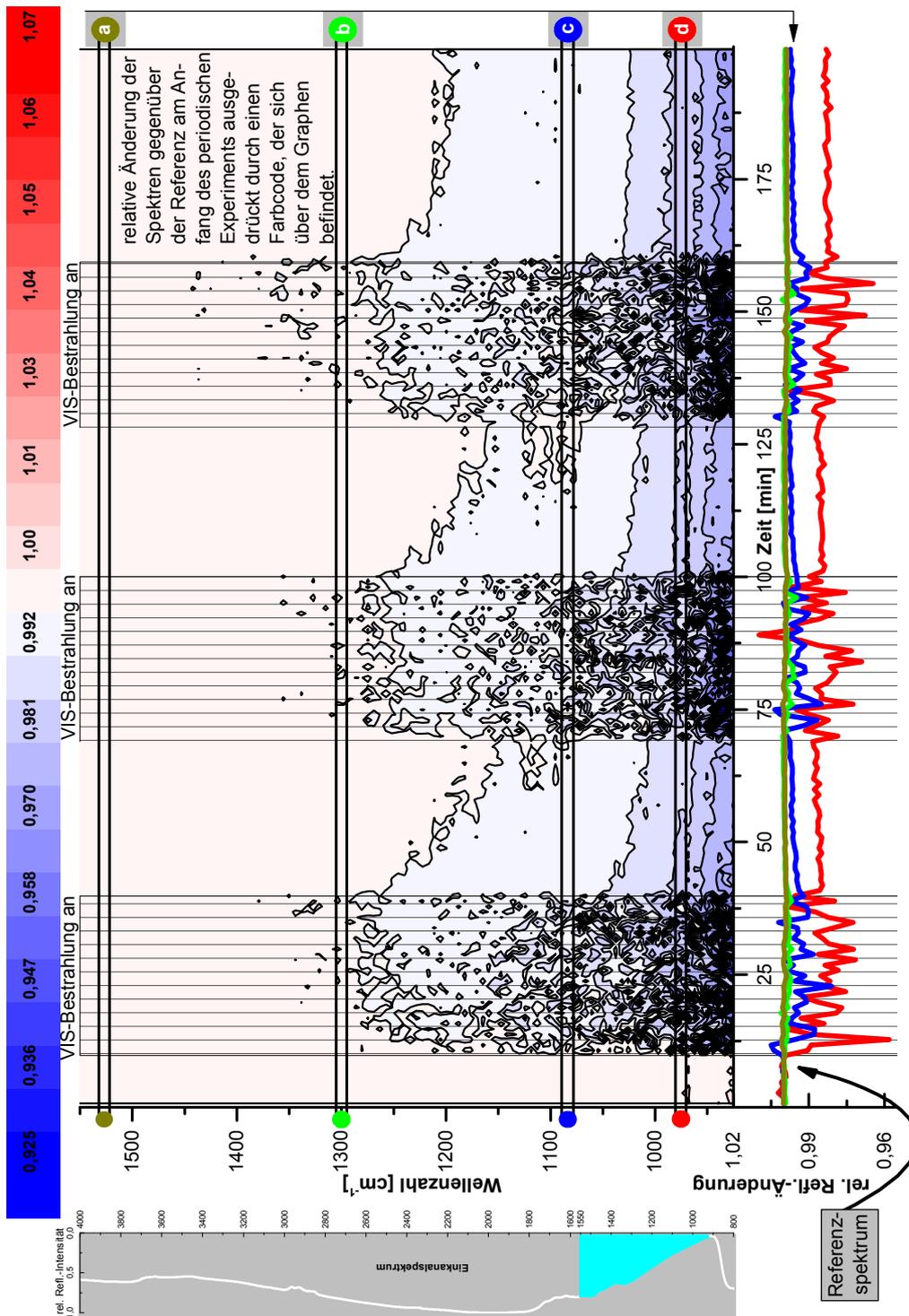


Abbildung 3.14: VIS-Landkarte-Anatas.

Abbildung 3.15: Die relative Reflexionsänderung über die Zeit durch UV-Licht in Abhängigkeit der angelegten Messspannung zeigt wellenzahlabhängiges Ansprechverhalten (Tablette Nr. 5 Anatas-UV-Licht).

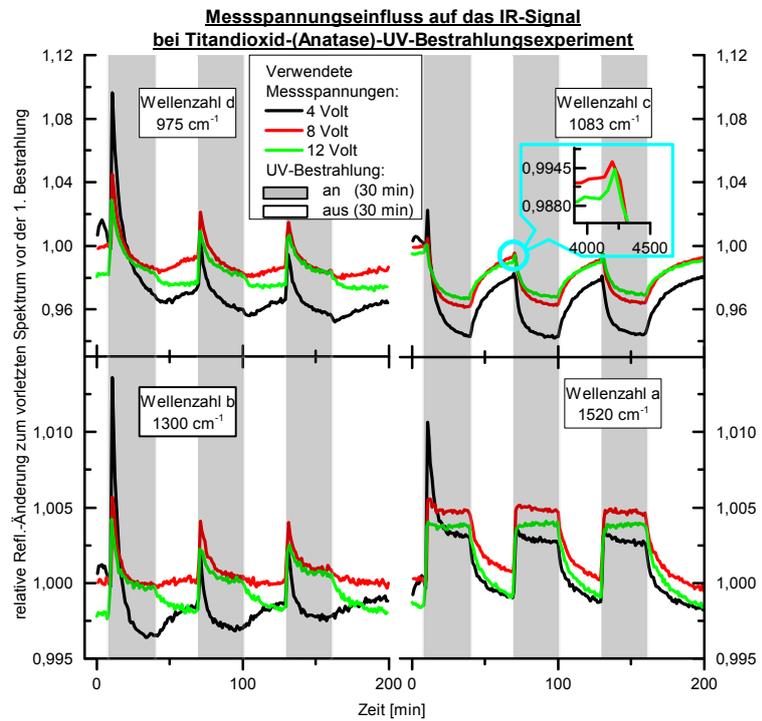
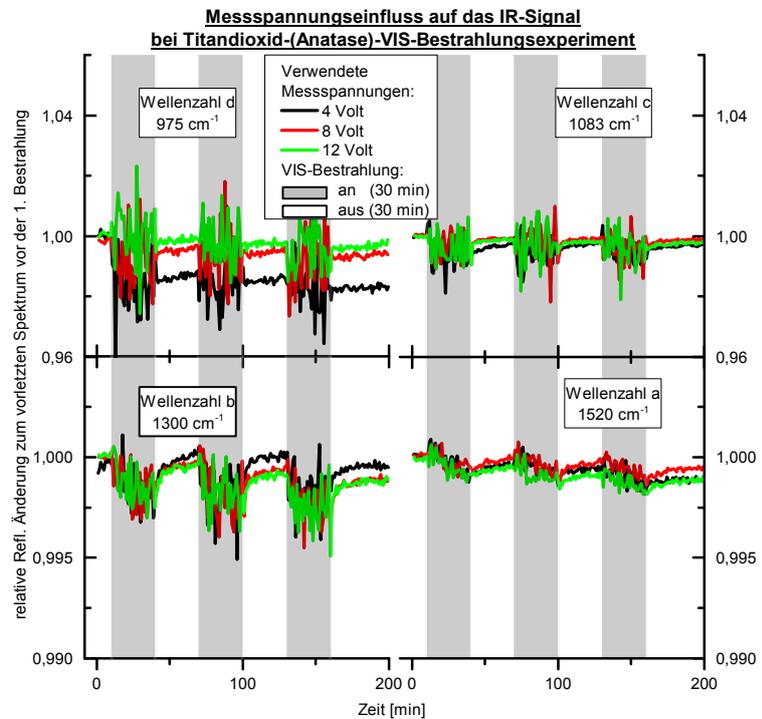


Abbildung 3.16: Spannungseinfluss auf relative Änderung ist nicht erkennbar. Störungen entstehen durch die Korrekturterme. Bergspitzen liegen mit Bestrahlungsbeginn nicht vor (Tablette Nr. 5 Anatas-VIS-Licht).



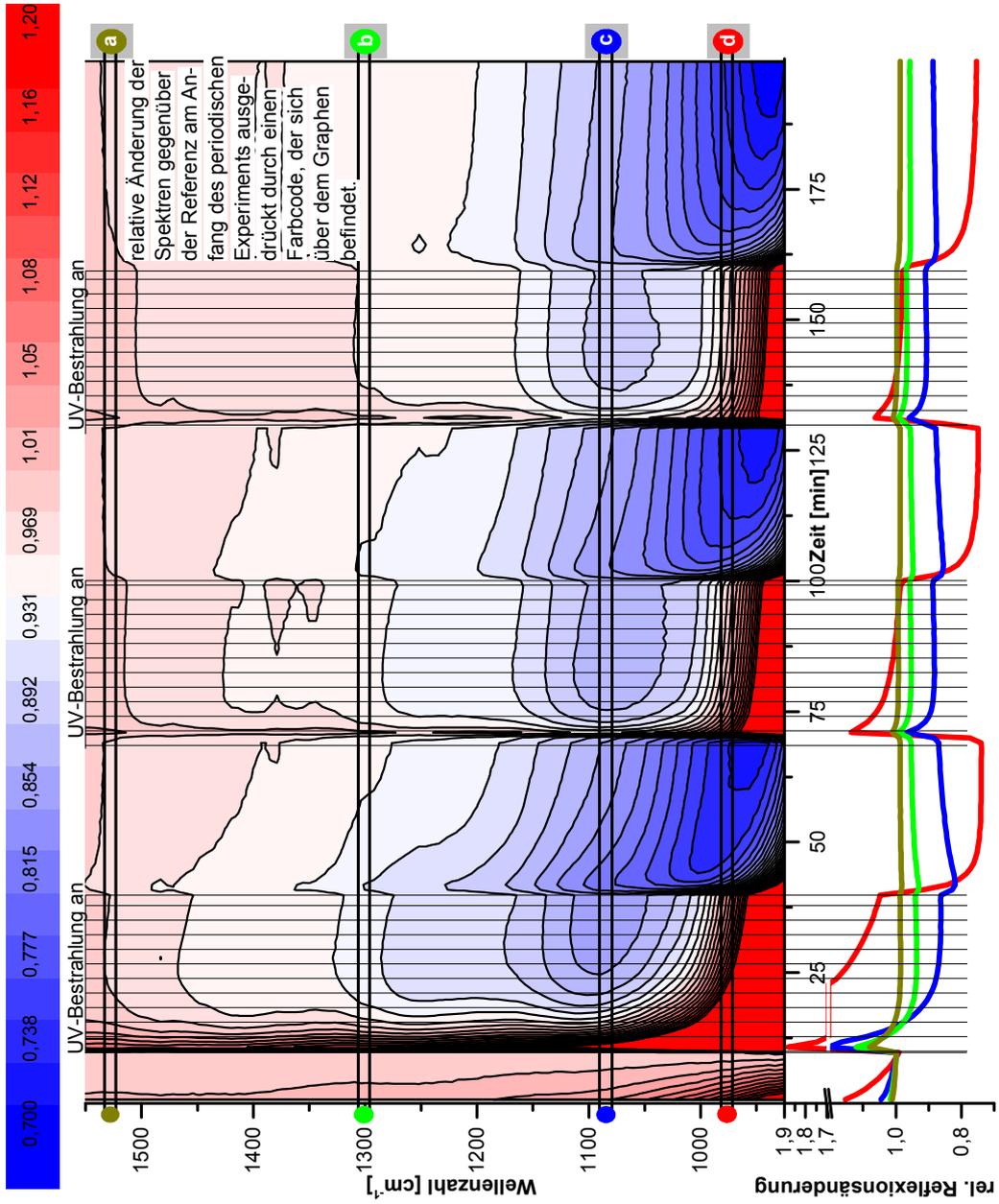


Abbildung 3.17: UV-Landkarte-P25

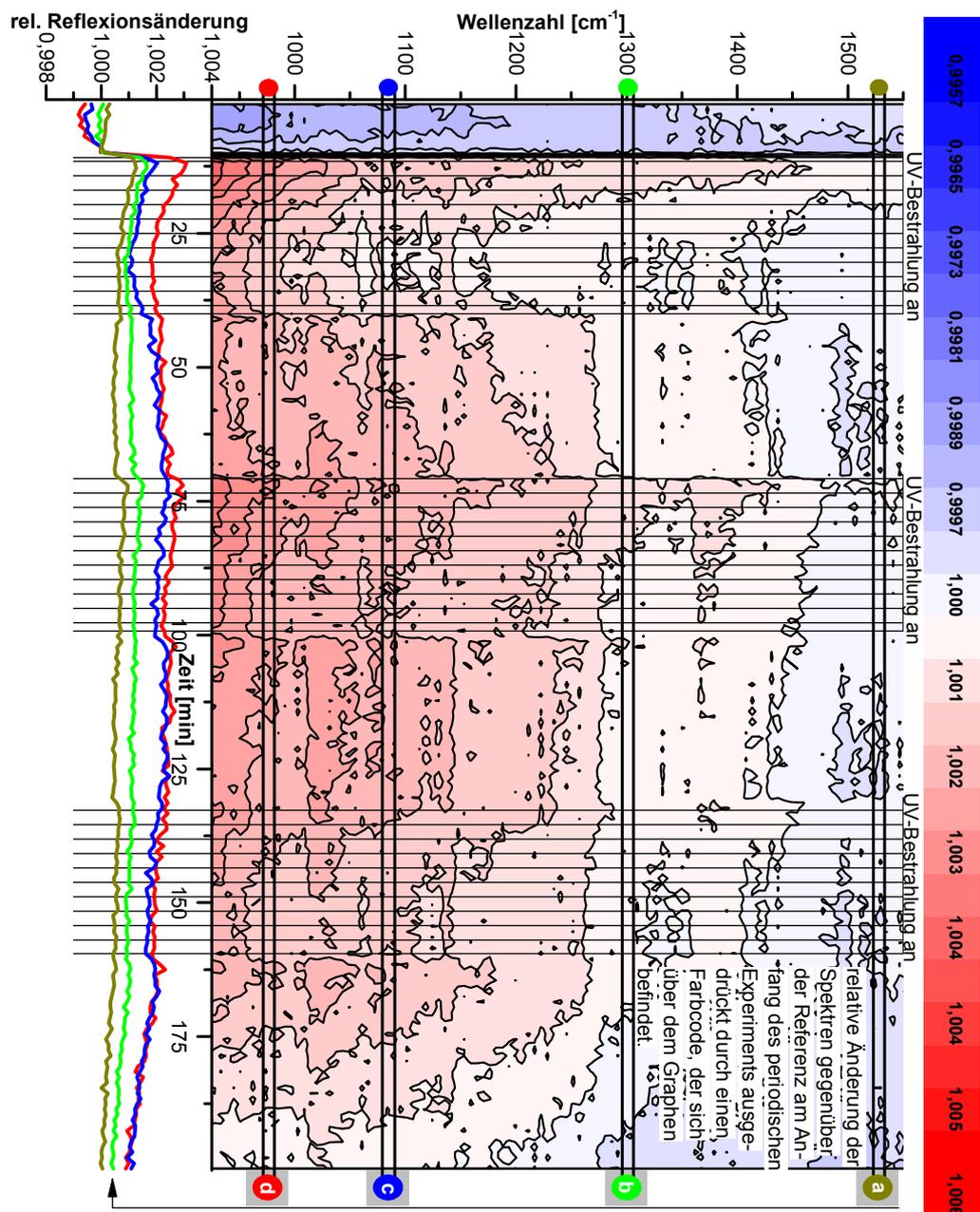


Abbildung 3.18: UV-Landkarte-Gold

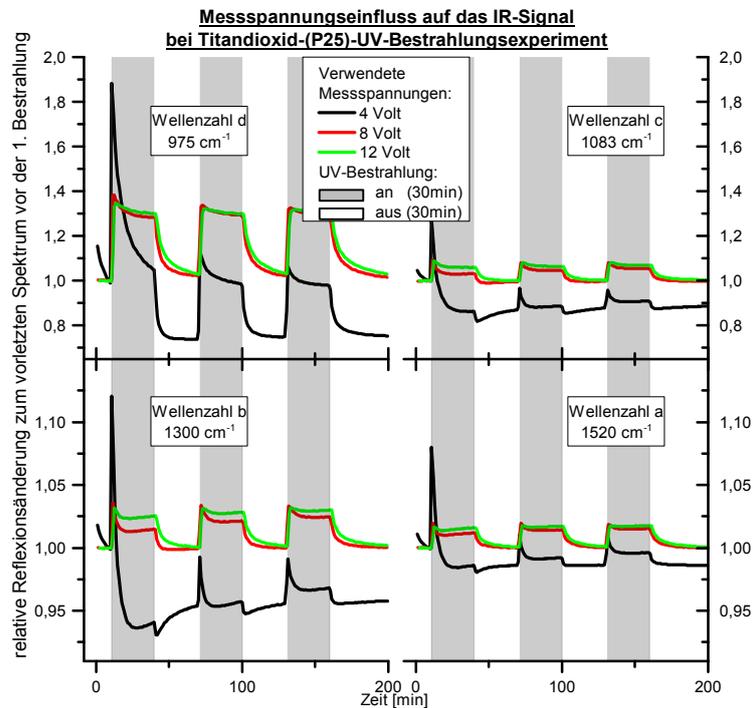


Abbildung 3.19: Im Vergleich zu Anatas UV-Licht weist die 12 V-Messung bei P25 die größten Änderungen auf. Auch hier finden sich die Bergspitzen wieder (Tablette Nr. 6 P25-UV-Licht).

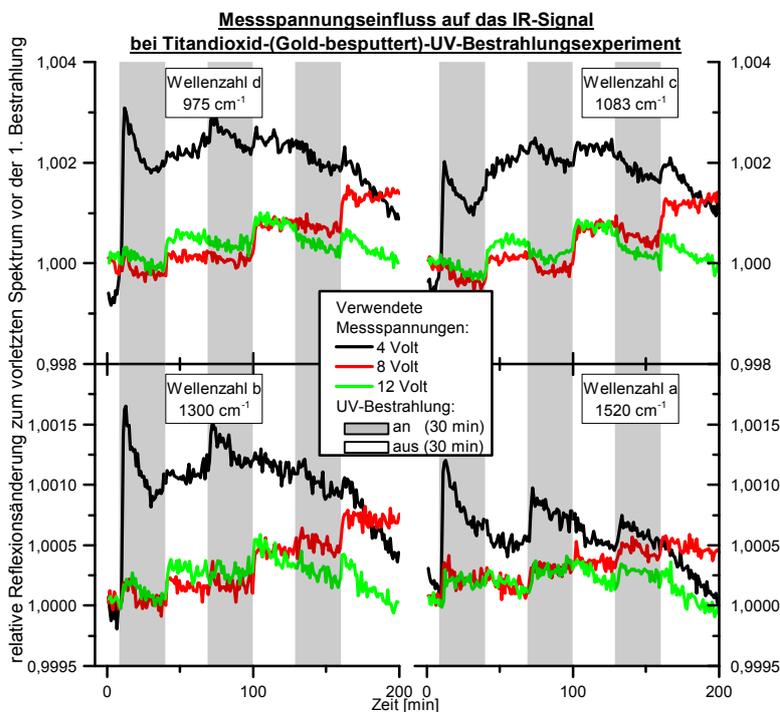


Abbildung 3.20: Goldbesputtertes Anatas: unterschiedlichste Veränderungen liegen vor und sind nicht interpretierbar. Ein Vergleich mit P25/Anatas veranschaulicht die fehlenden Bergspitzen (Tablette Nr. 12 Au-UV-Licht).

3.1.2 UV-Einfluss am Beispiel einer Ameisensäure funktionalisierten Anatas-Tablette

Die auf eine Anatas-Tablette gegebene Ameisensäure liegt nach der Trocknungsphase im FTIR-Messgerät unter Vakuumbedingung dissoziiert vor. Für die Abbildung 3.21 wurde das letzte Spektrum der Tablette Nr. 5 Anatas-VIS-Bestrahlung als Referenz genommen. Nach dieser Aufnahme erfolgte die Belüftung des Systems mit anschließender Benetzung der Oberfläche mit der Säure. Das erste Spektrum aus dem Messprozess Ameisensäure-UV-Bestrahlung dient als Vergleichswert gegenüber der Referenz. Eine Basislinienkorrektur wurde per Hand durchgeführt und das Resultat mit Wellenzahlzuordnungen versehen.

Ameisensäure auf Anatas-Tablette

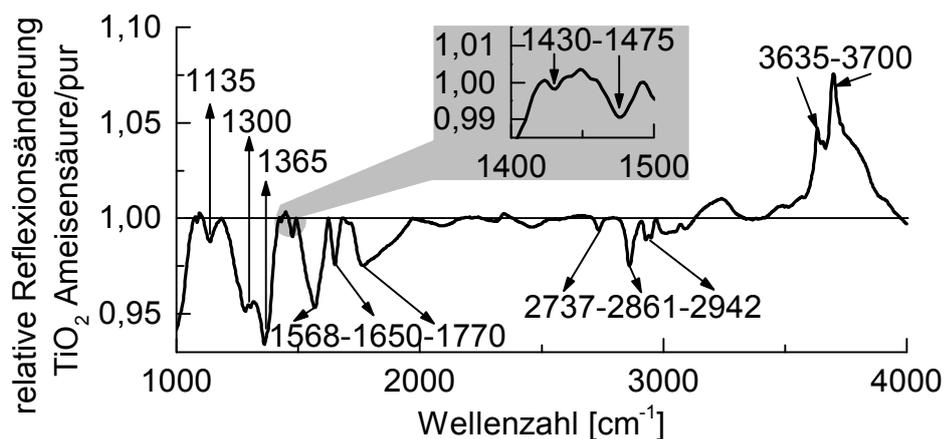


Abbildung 3.21: Spektrale Veränderung nach der Benetzung der Tabl. 5 Anatasoberfläche mit Ameisensäure. Alle drei Anbindungsformen nach Abb.3.22 sind identifizierbar. Im hohen Wellenzahlbereich sind Abnahmen von freien OH-Spezies zu erkennen. (Datenherkunft: Referenz: Tabl. Nr. 5 Anatas VIS, Messung: Tabl. Nr. 5 Anatas Ameisensäure UV-Bestrahlung).

Es können drei verschiedenen Anbindungsformen [70] auftreten, die in Abbildung 3.22 wiedergegeben wurden. Die zugehörigen IR-Banden unter den schematischen Zeichnungen sind aus der Dissertation von T. Fidler 2006 [91] und werden mit der Liste der intensivsten Banden aus G. Halasi et al. [71] und mit den Informationen von J. Lien et al. [72] in Tabelle 3.1 erweitert. Dieser Datensatz dient der Identifizierung der Spektren, die die Veränderung der Oberfläche durch die Säure wiedergeben und während des zyklischen UV-Bestrahlungsexperiments aufgenommen wurden. Im letzteren Fall erfolgte

eine UV-Licht Exposition der Oberfläche von jeweils 60 min mit einer im Anschluss folgenden 60 min Pause.

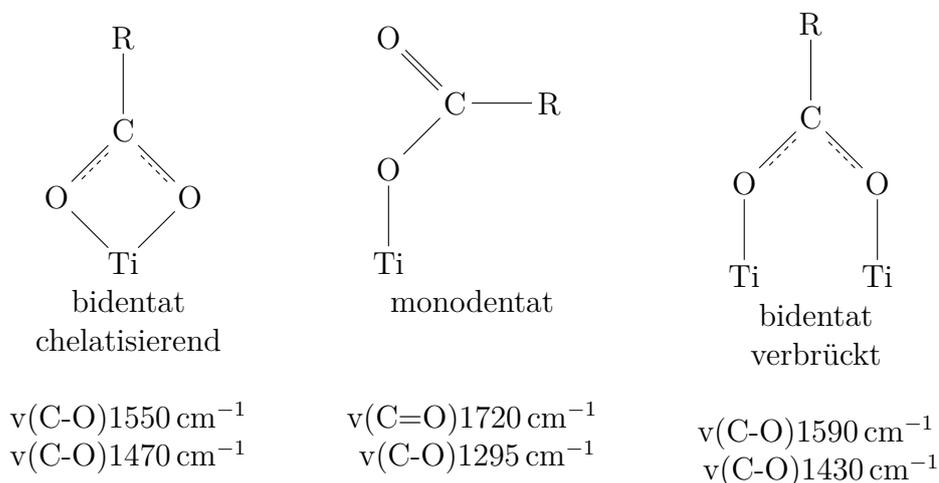


Abbildung 3.22: Anbindungsmöglichkeiten der Ameisensäure an TiO_2 . R steht für H oder Erweiterungen wie CH_3 . Datenherkunft T. Fidler [91].

Die Banden in der Abbildung 3.21 können den drei Anbindungstypen (Abb. 3.22) zugeordnet werden. Die Verdrängung von OH-Gruppen von der Oberfläche ist durch die Intensitätszunahme der Reflexion im höheren Wellenzahlbereich $\geq 3300 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Aufgrund der eingesetzten Säuremenge wird von einer vollständigen Benetzung der Oberfläche mit darunterliegenden Nanoschichten ausgegangen, was starke Absorption im Bereich der Säurespezies verursacht. Diese Annahme erklärt, wieso über große Wellenzahlbereiche starke Basislinienunregelmäßigkeiten vorliegen und die Carboxybanden stark verbreitet (1770 cm^{-1}) bzw. undifferenzierbar ($\approx 1360 \text{ cm}^{-1}$) erscheinen.

Der Vergleich der Reflexionsinfrarotdaten zwischen vor und nach Benetzung der Oberfläche mit Ameisensäure konnte alle drei Anbindungsformen wiedergeben. Die Identifizierung von oberflächenadsorbierenden Molekülen auf einer TiO_2 -Tablette ist damit umsetzbar.

Im weiteren erfolgt die Analyse des UV-Einflusses auf die benetzte Tablette. Hierzu wurden die Spektren, die 60 min nach Bestrahlungsstopp aufgenommen wurden, in Abbildung 3.24, S.93 aufgeführt. Zusätzlich liegt ein Spektrum vor dem ersten UV-Licht-Zyklus zum Vergleich vor. Als Referenz dient das letzte Spektrum vor dem Einschalten des UV-Lichts, siehe Graphik 3.23

Spektrale IR-Banden der Ameisensäure auf TiO₂

Zuordnung	Energie [cm ⁻¹]
$\nu_a(\text{OCO})$ und CH_{def}	2945-2977
$\nu_a(\text{CH})$	2867-2889
$\nu_a(\text{OCO})$ und $\delta_a(\text{CH})$	2739-2754
$\nu_a(\text{OCO})$	1550-1557
$\nu_s(\text{OCO})$	1378-1386
$\nu_s(\text{OCO})$	1323-1370
CO	1263-1292
CO _{2g}	2349
CO _g	2143
CO _{ads}	2125
H ₂ O _{physisorbiert}	≈1650 [90, 93, 94]

Tabelle 3.1: Obere Daten entnommen von G. Halasi et al. [71], untere von J. Lien et al. [72] (def/a/s: Deformations- (a)symmetrische Schwingung, g: gasförmig, ads: adsorbiert).

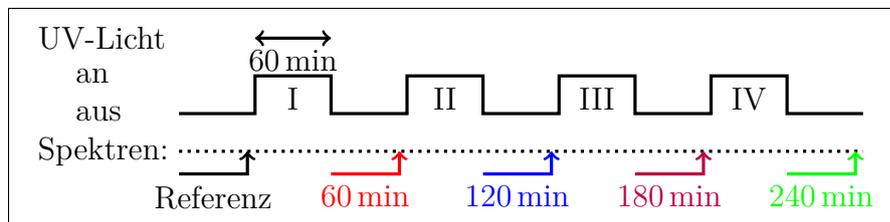


Abbildung 3.23: Erklärung der Spektrenzuordnung zur Abbildung 3.24, S. 93. Die Zeiten entsprechen einer kumulativen UV-Exposition. Alle Spektren befinden sich zeitlich vor dem Belichtungsstart.

In der Abbildung zur Erläuterung des UV-Einflusses kann erkannt werden, wie verschiedene Spezies über jeden Zyklus an Intensität zunehmen (gleichbedeutend mit dem Verlust der Spezies auf der Oberfläche). Ausnahmen bilden hierbei bei hohen Wellenzahlen 3632 cm⁻¹ ungebundene Oberflächen-OH-Gruppen [53] und bei 2340 cm⁻¹ gasförmiges CO₂, das allerdings nicht die Oberfläche verlässt, sondern sich anreichert. Es muss sich demnach um eine physisorbierte Spezies handeln, die nach 60 min Bestrahlungspause im

Abbau der dissoziierten Ameisensäure auf TiO_2

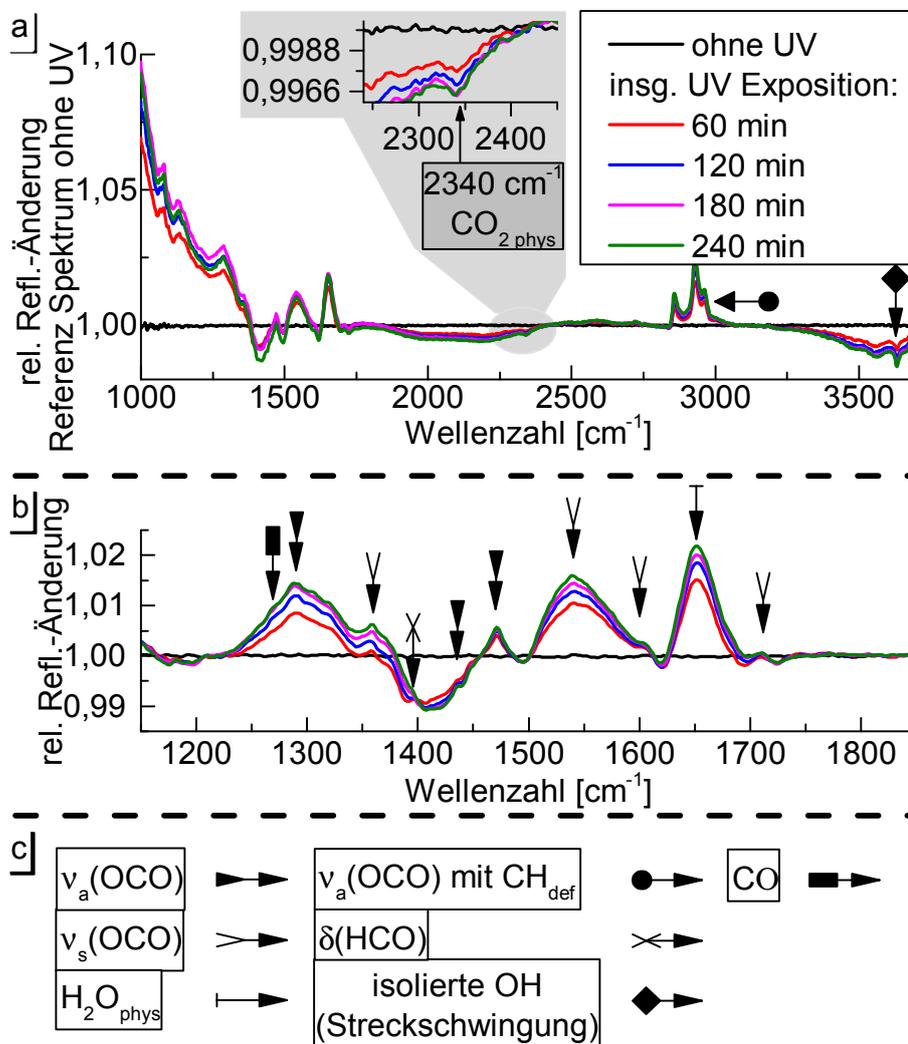


Abbildung 3.24: In Bereich a sind die Temperatur/Fremdstrahlung bereinigten Daten mit Hinweis auf das CO_2 zu sehen. Vier Spektren sind 60 min nach kumulativer UV-Exposition aufgezeichnet worden. Deutlich erkennbar sind die Carboxybanden, auf die in b eingegangen werden. Bei 3632 cm^{-1} ist eine Zunahme an isolierten OH-Spezies sichtbar. In b sind alle Carboxybanden der Formen aus Abb.3.22 von S. 91 zu finden. Oberflächen-physisorbiertes Wasser entfernt sich mit jedem Bestrahlungszyklus genau wie die anderen gezeigten Banden. Für die b Spektren erfolgte eine Basislinienkorrektur entsprechend S. 63. Ungeklärt ist die Intensitätsabnahme bei $\approx 1410 \text{ cm}^{-1}$. In c finden sich die IR-Zuordnungen mit Pfeilen markiert (Datenherkunft: Tabl. Nr. 5-Ameisensäure, UV-Bestrahlung).

Oberflächensystem weiterhin vorhanden ist. M. Xu et al. [92] bestätigten diese Aussage und konnten das Signal erklären, indem CO mit gasförmigen O₂ auf einer Einkristalloberfläche mit UV Licht bestrahlt und zu CO₂ umgesetzt wurde.

Der zweite Bereich b der Abbildung dient der Untersuchung der Carboxybanden im Bereich 1100-2000 cm⁻¹. Für die Analyse wurden die Temperatur-/Störstrahlung-bereinigten-Daten einer Basislinienkorrektur unterzogen, wie sie im Kapitel „Material und Methoden“ auf S. 63 beschrieben ist. Deutlich erkennbar nehmen die Reflexionsintensitäten der Banden aller Anbindungsformen der Ameisensäure nach Abb. 3.22 mit Bestrahlung zu. Darüber hinaus verliert die Oberfläche physisorbiertes Wasser und nach G. Halasi et al. [71] auch CO bei 1263-1292 cm⁻¹.

Im Vergleich zu der Arbeit von F. Rotzinger et al. [70] sind keine Ameisengasspektren zuzuordnen und auch die starke Bande bei 1720 cm⁻¹ [$\nu(\text{C=O})$] ist nur ansatzweise identifizierbar.

Die Untersuchung des UV-Einflusses auf eine mit Ameisensäure benetzte TiO₂ Oberfläche konnte den Abbau der Säure zeigen. Alle drei Anbindungsformen unterlagen diesem Prozess, wobei der monodentate Fall nur ansatzweise zu erkennen ist.

Der Wellenzahlbereich der isolierten OH-Spezies (3500-3740 cm⁻¹) korreliert gegensätzlich mit der Menge an adsorbierter Säure. Für die Ausbildung der dissoziierten Formen (Abb.3.22, S. 91) werden chemische Verbindungen mit den OH-Spezies eingegangen, weswegen ein Verbrauchⁱ vorliegt.

Eine genaue Analyse lässt folgende Banden erkennen:

3500	3570	3632	3658	3698	3734
------	------	------	------	------	------

Tabelle 3.2: Wellenzahlen [cm⁻¹] der isolierten OH-Spezies von Abb. 3.21.

Am stärksten ist die Wellenzahl (3632 cm⁻¹) ausgeprägt.

Beim UV-strahlungsbedingten Abbau entstehen die nachgewiesenen CO₂-mit Wasserspezies und isolierte OH-Gruppen lagern sich erneut auf der Oberfläche an. Dabei ist zu erkennen, dass die 3632 cm⁻¹-Bande deutlich vorliegt, 3570 und 3658 cm⁻¹ nachweisbar sind und die restlichen Wellenzahlen nicht identifiziert werden können.

Das Spektrum an oberflächengebundenen Hydroxy-Gruppen umfasst ver-

ⁱ Bei der Ethanoladsorption auf TiO₂ wurde von F. Guzman et al. [100] ein Verbrauch an Hydroxy-Gruppen (3632 and 3698 cm⁻¹) erklärt.

schiedene Anbindungsvarianten vom Titanatom zum Hydroxy-Sauerstoff. Eine Typenkennzeichnung erfolgt über die Anzahl der Oberflächenmetallatome, welche eine Bindung mit dem Sauerstoff eingehen, Typ 1, Typ 2 usw.. Eine weitere Absorption tritt aufgrund der Wasserstoffbrücken-bedingten Valenzschwingung zwischen den OH-Spezies auf. Beide Sachverhalte sind idealisiert in Abb. 3.25 wiedergeben und aus der Veröffentlichung von A. Tsyganenko et al. [95] entnommen worden, in der die Typen 1 und 2 für TiO_2 in Betracht gezogen werden. K. Iler [96] und K. Finnie et al. [99] weisen auf die Wechselwirkung von Wasser mit OH-Gruppen hin, die analysierbare IR-Signale hat. Hierbei unterscheiden K. Finnie et al. zwei Wasserspezies, die an den Sauerstoff der terminierten OH-Gruppe wasserstoffbindend und nicht bindend vorliegen können. In Abb. 3.26 werden die angedeuteten Wasserspezies mit a und b gekennzeichnet, sowie die nicht-H-bindende mit (1) und die H-bindende mit (2).

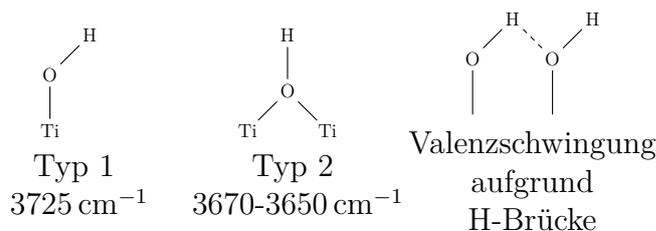


Abbildung 3.25: Zwei nach A. Tsyganenko et al. [95] erklärte Anbindungsvarianten (Typ 1 und 2) von isolierten OH-Spezies an Oberflächentitanatomen. Erweitert wird das spektrale Bild durch die IR-sichtbare Valenzschwingung der H-Brücke angrenzender OH-Spezies.

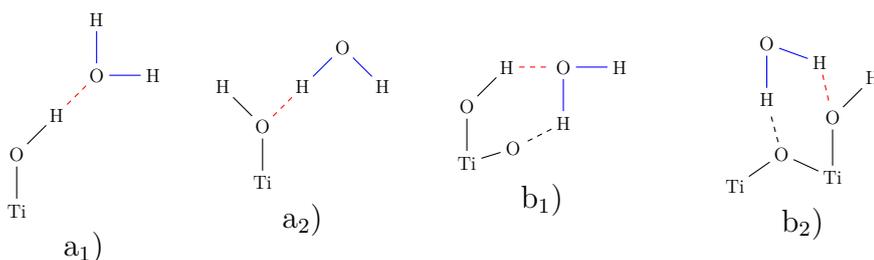


Abbildung 3.26: Idealisiert sind Wechselwirkungen von physisorbiertem Wasser mit terminierten OH-Gruppen abgebildet. Zwei Wasserspezies werden unterschieden, a und b, sowie nicht-H-bindend (1) und H-bindend (2) [96, 99]. Nach K. Finnie et al. [99] [cm^{-1}]: a₁) 3573, a₂) 3696, b₁) 3474 und b₂) 3634.

Nach C. Morterra [97], sowie P. Jackson et al. [98]ⁱ ist die Schwingung der Wellenzahl, 3632 cm^{-1} , einer isolierten OH-Spezies zuzuordnen, die mit physisorbiertem Wassermolekülen (3570 cm^{-1}) [99] an der Oberfläche wechselwirkt. Die verbleibende der drei wiederkehrenden Spezies, 3658 cm^{-1} , kann mit der verbrückten Hydroxy-Gruppe in Verbindung gebracht werden. Das Ausbleiben der höchsten Wellenzahlen, 3698 und 3734 cm^{-1} , die der terminierten OH-Gruppe entsprechen, zeigt, dass irreversible Prozesse vorliegen. Wiederholbare Heizexperimente mit Wassereinfluss können mit dem vorliegenden Aufbau durchgeführt werden, um einen besseren Vergleich zu den Ergebnissen von K. Finnie et al. [99] herzustellen. Für die vorliegende Analyse ist jedoch bereits jetzt der einfache Basislinienkorrekturansatz aus dem Kapitel „Material und Methoden“ ausreichend und zeigt, dass ein genaueres studieren möglich ist.

Zusammenfassung:

Neben der Identifizierung der Ameisensäure auf einer Anatas-Tablette konnten isolierte OH-Gruppen in Wechselwirkung mit physisorbiertem Wasser zugeordnet werden. Während des Säureabbaus lagerte sich ein Teil der zuvor verbrauchten OH-Spezies erneut an, weswegen zwei Aussagen getroffen werden können: Erstens liegt ein nicht vollständiger reversibler Prozess vor und zweitens wechselwirkte die Säure mit den isolierten OH-Spezies. Die teilweise unterschiedlichen Literaturaussagen, wie beispielsweise bei der Bande 3634 cm^{-1} , beeinträchtigen eine eindeutige Aussage.

ⁱ P. Jackson et al. (1970) und A. Tsyganenko et al. (1973) widersprechen sich bei der Bandenzuordnung vom Typ 1 und 2. Die Arbeit folgt im weiteren den Zuordnungen von A. Tsyganenko et al., nach welcher Typ 1, OH-terminiert, höheren Wellenzahlen zugeordnet werden muss. Dies entspricht der Haltung von K. Finnie et al. [99] (2001) und der Annahme, dass je höher der Sauerstoff koordiniert ist, die O-H-Bindungsstärke geringer ausfällt, weswegen die OH-Schwingung zu kleineren Wellenzahlen übergeht.

3.2 Elektrische Daten

Die Veränderung des elektrischen Stroms bei konstant gehaltener Messspannung aufgrund der Bestrahlung mit sichtbaren- und UV-Licht ist in der Abbildung 3.27 für alle vermessenen Proben zu finden. Die Auswertung für die UV-Bestrahlung befindet sich im oberen, die für die Sichtbare im unteren Abschnitt. Eine weitere Unterteilung zeigt linksseitig grau unterlegt die Anatas- und rechts die P25-Mischungen mit weißem Hintergrund. Jede Auswertung untergliedert sich in zwei Graphen, einem im unteren Bereich mit Anfangs- und Endwerten und einem im oberen mit den Beträgen der Änderungen. Für jede Tablettenmischung wurden drei konstante Messspannungen angelegt (4-8-12 V), die als drei Balkensystem von links nach rechts mit größer werdender Spannung nebeneinander gesetzt wurden. Fehlerbalken aufgrund der Gerätemessungenauigkeit fallen zu klein gegenüber der Auftragung aus, sodass auf sie verzichtet wurde. Die Tablettenmischungsabkürzung pur und red stehen für die reine, unbehandelte Mischung, sowie die zu Ti^{3+} teilsreduzierte, die übrigen für die eingesetzten Farbstoffe und Metallimprägnierungen.

In der UV-Auswertung sind links zwei Punkte mit a und b markiert. a steht für den Gleichgewichtswert, der aus der Strom-Spannungskurvenbestimmung entnommen wurde. Dieser ist abhängig von der angelegten Messspannung, wie zweifelsfrei bei jeder Tablettenmischung zu erkennen ist. Besonders auffallend sind die Schwankungen gegenüber den reinen Mischungen, von denen jeweils zwei von Anatas und P25 vermessen wurden. Die Streuung begründet sich auf Materialunterschiede, aber insbesondere durch Wasseranteil- und Präparationspressabhängigkeiten und bedarf für Aussagen einer Probenstatistik, die dieser Arbeit nicht vorliegt.

Bis zur Markierung b verstärkt sich temperaturbereinigt der Strom aufgrund der Bestrahlung. Dieser Wert entspricht einer Mittelung aus den drei durchgeführten Bestrahlungsszyklen, wie sie im Methodenteil für VIS und UV erklärt wurden. Auffallend sind die großen Unterschiede von bis zu einem Faktor von näherungsweise 1000. Das nicht lineare Verhalten bei Veränderung der konstanten Messspannungen setzt sich auch bei den Zuwächsen fort und auffällig ist der Eindruck, dass der Gleichgewichtswert a Einfluss auf den Zuwachs b hat. Falls dies zutreffen sollte, müsste eine Normierung definiert werden.

UV-Auswertung:

Bis auf die Anatas-reduzierte Tablette zeigen alle Mischungen Zuwächse, die im Vergleich zur Referenz Gold (Anatas goldbesputtert) höher ausfallen. Mit Rücksicht auf die fehlende Statistik können Auffälligkeiten benannt aber keine begründeten Aussagen getroffen werden.

Die P25-Mischungen pur oder mit Farbstoff zeigen alle einen höheren Aus-

Einfluss von UV-/ VIS-Strahlung auf den elektrischen Messstrom

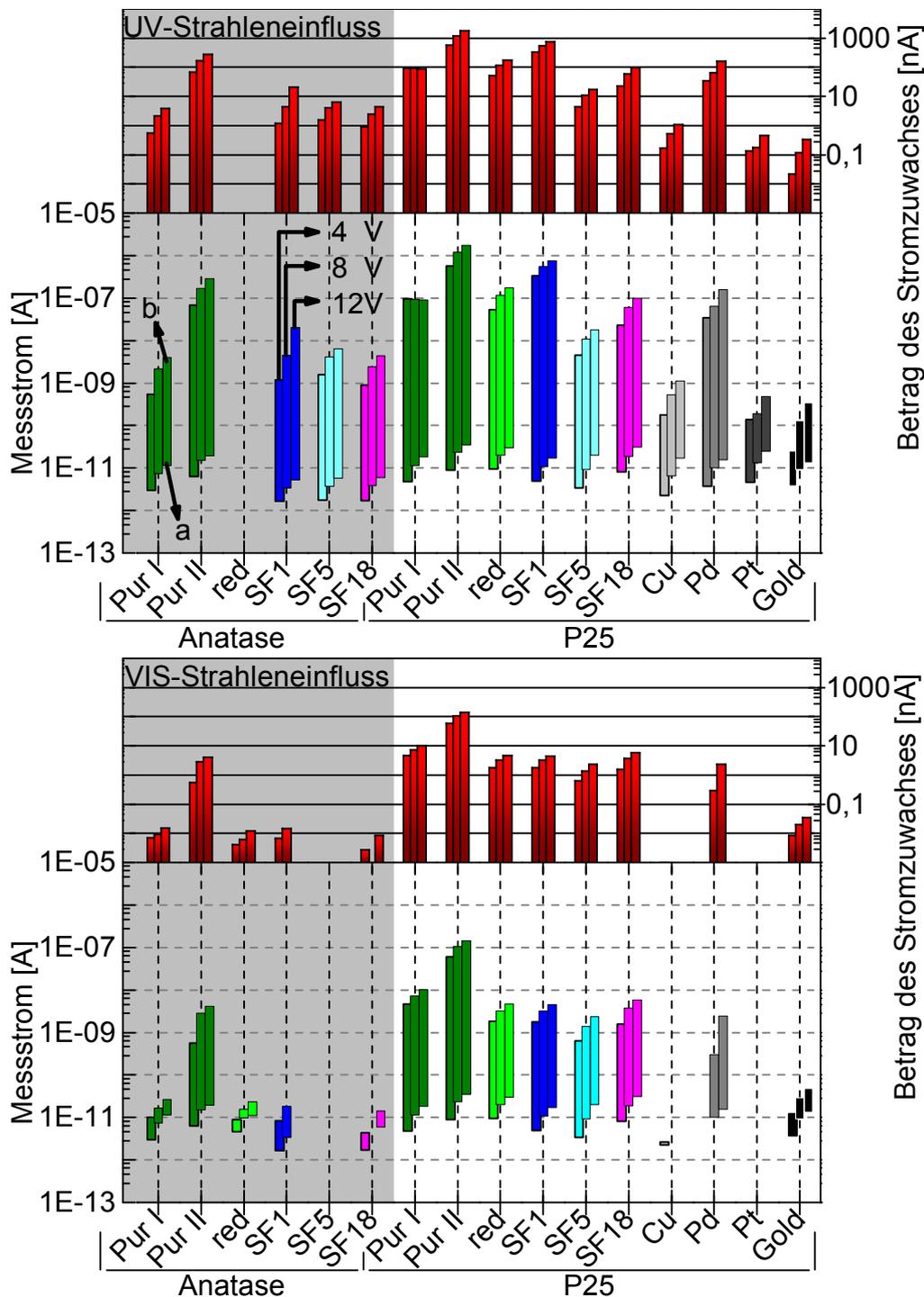


Abbildung 3.27: Temperaturbereinigte elektr. Stromwerte der verschiedenen Tabletten für die Messspannungen 4-8-12 V. Details siehe S. 97.

gangswert und einen höheren Zuwachs auf, was der obere Graph mit den Beiträgen der Änderungen im Bezug zu den Ausgangswerten verdeutlicht. Die reinen Tabletten erzeugen innerhalb ihrer Gruppe die meisten zusätzlichen Ladungsträger, gefolgt von den farbstoffsensibilisierten und reduzierten. Die Metallimprägnierung bewirkt keine auffallende Verbesserung bei den Ausgangswerten und nur Palladium sticht außergewöhnlich bei den Zuwächsen hervor, wohingegen Kupfer und Platin ähnlich ausfallen.

Im Gegensatz zu den Metallen ist der Einfluss der Farbstoffe nicht eindeutig zu klären. Eine Tendenz zu verminderten Werten liegt vor, aber die Probenmischung P25 mit dem Farbstoff SF1 nimmt mit dem zweitbesten Steigerungswert die Gegenposition ein. Da die Farbstoffpreparation mit dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran erfolgte, ist nicht nur von einer Oberflächensensibilisierung durch den Farbstoff allein auszugehen.

VIS-Auswertung:

Im Gegensatz zur UV-Bestrahlung fallen bei der VIS-Auswertung besonders vier Punkte auf: Der gravierendste Aspekt ist das fast vollständige Ausbleiben von Zuwächsen bei den Anatasmischungen insbesondere bei den Farbstoffen. Diese sind bei P25 deutlich vorhanden und zueinander fast identisch. Bei den Metallen weist nur Palladium nach der Temperaturbereinigung eine Erhöhung des elektrischen Stroms auf, jedoch fehlt die 4 V-Messung. Drittens fällt näherungsweise jeder Wertzuwachs im Vergleich mit der UV-Auswertung um den Faktor 10 bis 100 niedriger aus. Letztlich zeigen die reinen Materialien, insbesondere P25, ein Ansprechen auf sichtbares Licht, was einer Erklärung bedarf.

Wie im Kapitel „Material und Methoden“ bei der Bestimmung der wechselwirkenden Strahlung gezeigt, absorbiert TiO_2 auch einen Teil im sichtbaren Spektrum. Die Leistung pro Fläche im Sichtbaren liegt bei der verwendeten Xenonlampe um ein Vielfaches gegenüber dem UV-Anteil höher (≈ 7) und unter der Berücksichtigung, dass ein Temperaturgradient von der Mitte der Tablette bis zum Rand, wo sich der Temperaturmessfühler befindet, vorliegt, kann eine Untertemperaturkorrektur entstehen. Zusammengefasst führt dies zu einer Steigerung des Stroms. Daher ist die geeignetste Fühlerposition zu bestimmen, um den Gradientenfehler zu minimieren.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass diese Methode unter Anwendung der Temperaturbereinigung zu vergleichbaren Werten führt. Mischungen, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt wurden, können differenziert betrachtet werden und zeigen bereits zum jetzigen Zeitpunkt Tendenzen auf und unterstützen die Beobachtungen, dass P25 ein höheres UV-Licht-Wechselwirkungspotenzial [5] hat. Die drei unterschiedlichen konstanten Messspannung erfüllen das in der Einleitung erläuterte nicht lineare Verhalten und verdeutlichen die Not-

Vergleich der Strom-Spannungscharakteristik zwischen bestrahlter und unbestrahlter TiO₂-Tablette

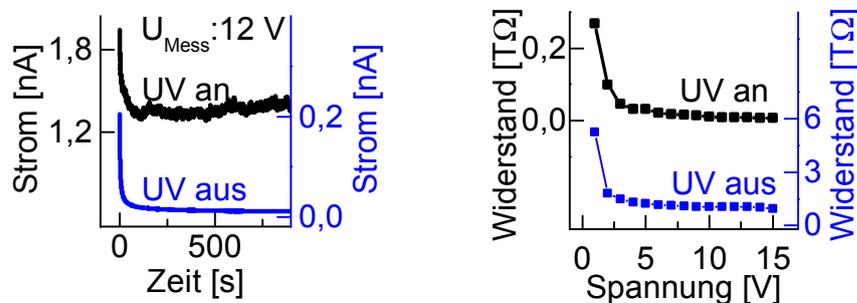


Abbildung 3.28: Unter konstanter UV-Bestrahlung zeigt die Tablette links einen vergleichbaren zeitlichen Stromverlauf trotz höherer Ladungsträgerdichte. Das nicht lineare Widerstandsverhalten im rechten Graph verändert sich durch die Bestrahlung nicht (Tabl. Nr. 5, Anatas).

wendigkeit einer Standardisierung.

Den Unterschied von mindestens drei Größenordnungen bzgl. der Farbstoffe zwischen Anatas und P25 ist mit dieser Methode nicht zu erklären. Langzeitmessstudien wären nötig, um beispielsweise Instabilitäten und damit einen Rückgang des Stromzuwachses zu beobachten. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit einer Information über das funktionelle Verhalten des Farbstoffes auf der Oberfläche mit der Bedingung des zeitgleichen Vermessens unter gleichen Konditionen.

In Abbildung 3.28 ist der zeitliche Stromverlauf bei 12 V-Messspannung im linken Graphen aufgeführt. Zu sehen sind die konstant gehaltenen Zustände: UV-Bestrahlung aus und an der Tabl. Nr 5 Anatas. Wie zu erwarten, liegen die Stromwerte der UV-an-Messung deutlich höher und entsprechen einem Faktor 10. Dies ist im Einklang mit den Erkenntnissen aus Abb. 3.27. Der zeitliche Start der Messung zeigt in beiden Fällen einen vergleichbaren exponentiell abfallenden Verlauf bis zu einem Gleichgewichtszustand. Im rechten Graphen wurden die Widerstände gegenüber den Messspannungen mit dem Resultat aufgetragen, dass keine Änderung zum nicht linearen Verhalten einer unbestrahlten Oberfläche zu erkennen ist. Die Interpretation einer TiO₂-Tablette von S.10 ist damit auch für den UV-an-Status gültig und entsprechende Parameter können mit Hilfe der Gleichungen, siehe Anhang S. 112, bei ausreichenden Datensätzen ermittelt werden.

3.3 Kombinierte IR-Elektrische-Temperatur-Daten-Interpretation

Das zeitgleiche Vermessen einer Probe erlaubt, Beziehungen zwischen den Untersuchungsmethoden zu setzen und ein umfangreiches Gesamtbild eines Prozessablaufes zu deuten. Anhand des Wasserverlustes einer TiO_2 -Tablette mittels kontinuierlichen Heizens auf 50-65 °C unter Vakuumbedingung mit 1-3 mbar wird gezeigt, wie eine Relation zwischen dem Verlust und der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit hergestellt werden kann.

In Abbildung 3.29, Bereich a sind Einkanalspektren mit zeitlichen Abständen im Bezug zum Beginn des Heizens und den zugehörigen Temperaturenⁱ aufgetragen. Zu erkennen ist die über alle Wellenzahlbereiche abnehmende Intensität aufgrund des Temperatureinflusses, wie er in Kapitel „Material und Methoden“ erklärt wurde. Als Bezugssystem ist das Spektrum als Referenz ausgewählt worden, welches vor dem Heizstart liegt (rote Kurve). Für das Unterbild b werden alle folgenden Spektren durch die Referenz geteilt, um Veränderungen sichtbar zu machen. Deutlich ist der Gesamtintensitätsrückgang mit dem Verlust an oberflächengebundenen Wasser zu erkennen. Die Wasserabnahme ist im erklärten Fall mit positiven Intensitätsänderungen verbunden, da der Detektor eine höhere IR-Intensität mit sinkendem, strahlungsabsorbierendem Molekülanteil erfasst.

Ohne Temperaturkorrektur würde die Intensitätsveränderung der Wasserbande bei 1650 cm^{-1} [90, 93, 94] über die Heizdauer nicht korrekt abgebildet werden. In diesem einfachen Beispiel ist der Zusammenhang in Verbindung mit der Wellenzahlumgebung nachvollziehbar. Eine Basislinienkorrektur durch Beobachtung des Wellenzahlbereichs um die Wasserbande verhilft zur richtigen Interpretation. Der in der Arbeit vorgestellte Algorithmus zur Erfassung der Temperatur ist nicht auf die Festlegung von sogenannten unveränderlichen Punkten im Spektrum angewiesen, sondern erklärt den Zusammenhang zwischen der Ursache, der Temperaturveränderung, und der Wirkung, der nicht linearen Intensitätsänderung.

Im Bereich c sind die verschiedenen Daten der Messmethoden über die gemeinsame Zeitleiste aufgetragen worden. Es können drei Bereiche klar voneinander unterschieden werden. Zuerst liegt der Temperaturanstieg vor, bis dieser in ein näherungsweise konstantes Plateau übergeht. Nach Abschalten der Heizung wird die Raumtemperatur exponentiell abfallend erreicht. Der Wasserverlust steigt anfangs stark, geht während des Temperaturplateaus nicht in eine konstante Phase über, nimmt mit Heizstopp ab und kehrt

ⁱ Die Temperaturen entsprechen Mittelungen zwischen dem Start und dem Ende einer IR-Messung.

Beziehung zwischen dem Wasserverlust durch Heizen und dem elektrischen Strom am Beispiel einer Anatas-Tablette

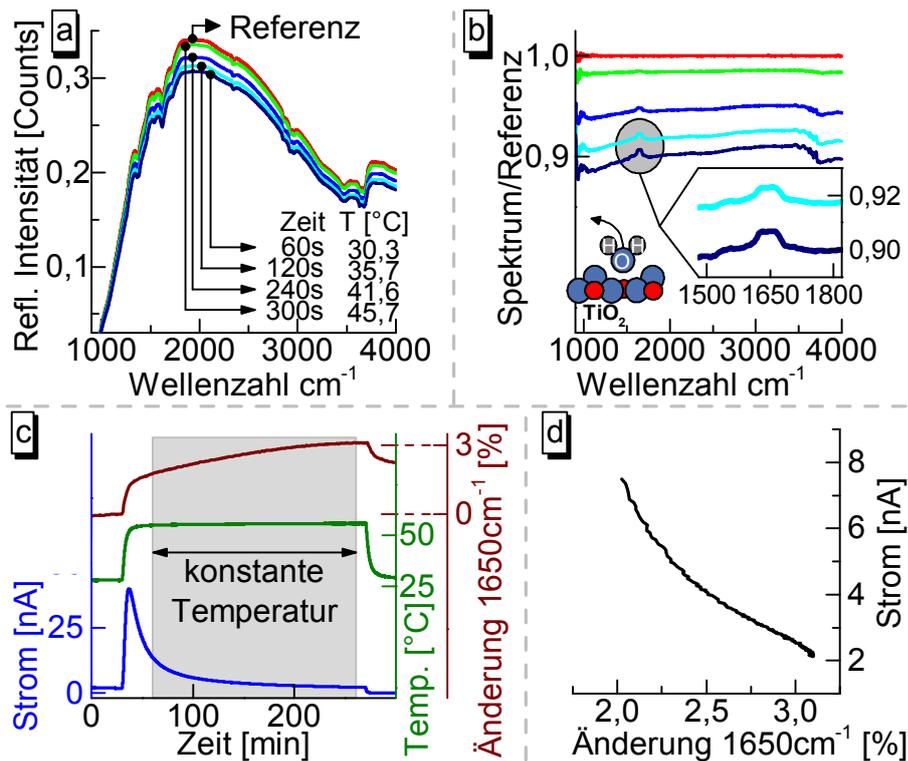


Abbildung 3.29: Die mit dem Tablettenaufheizen einhergehende Desorption von Wassermolekülen vermindert den Messstrom bei einer Spannung von $U = 15 \text{ V}$. Die Einkanalspektren in a zeigen den Einfluss der Temperatur anhand von Intensitätsminderungen in Abhängigkeit der Wellenzahl. Für b wurden alle Spektren durch die markierte Referenz geteilt, welche vor dem Heizstart liegt. Der Wasserbandenbereich um 1650 cm^{-1} [90,93,94] verstärkt sich im Verhältnis zur Umgebung aufgrund der Desorption mit einhergehender vermindeter Absorption (atomare Skizze entnommen aus [2]). Aus c kann ein konstanter Temperaturbereich definiert und wegen der gemeinsamen Zeitleiste in d der direkte Zusammenhang zwischen der Änderung der Wasserbande und dem elektrischen Strom ermittelt werden (Tabl. Nr. 5 Anatas, Wärme).

nicht in den Ausgangszustand zurück. Dass eine nachträgliche Readsorption stattfinden kann, ist durch das niedrige Vakuum bedingt, in welchem sich genügend Wassermoleküle befinden bzw. durch Diffusionsprozesse innerhalb des Tablettenkörpers zur Oberfläche.

Der Stromverlauf bei konstanter Messspannung ($U = 15 \text{ V}$) zeigt zuerst den halbleitertypischen Anstieg der Leitfähigkeit, welcher durch den Wasserverlust aufgehoben wird und in einen starken Abfall übergeht. Dieser reduziert sich während des Temperaturplateaus und fällt entsprechend einer exponentiellen Funktion weiter. Mit Rückkehr zur Raumtemperatur verändert sich die Fermieverteilung und bewirkt eine weitere Abnahme des Stroms. Wegen der mit Ende der Messung noch nicht erreichten Gleichgewichtstemperatur ist der Einfluss der Wasserreadsorption nicht erkennbar.

Während des Plateaus bewirkt die Temperatur keine Veränderung beim Messstrom und aufgrund der gemeinsamen Zeitleiste können der Wasserverlust und der Strom zueinander aufgetragen werden, um den direkten Zusammenhang abzubilden, was im Bereich d final zu sehen ist.

Bei einer Messspannung von 15 V und bei prozentualen Wasserverlusten von $2,5\text{-}3\%$ kann näherungsweise von einer linearen Abhängigkeit zum Messstrom ausgegangen werden, sonst liegt eine nicht lineare Beziehung vor.

Die Vereinigung der Informationen aus der elektrischen- und der Infrarot-Messung vergrößert die Möglichkeit, Interpretationen und Zusammenhänge zu erklären und zu erkennen. Diese Methode erlaubt, am gleichen Ort und zur exakt gleichen Zeit bei gleichen äußeren Einflüssen und Bedingungen Untersuchungen durchzuführen und rechtfertigt das Setzen einer direkten Relation.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte ein mehrmodulares System bestehend aus einem Infrarotspektrometer, einem elektrischen Leitfähigkeitsmessaufbau, einer externen steuerbaren Bestrahlungseinheit und einem Temperaturmessgerät realisiert werden. Dieses erlaubt das gleichzeitige und ortsidentische Vermessen einer Oberfläche unter atmosphärischen oder Vakuumbedingungen (1-3 mbar). Der Messkörper ist eine aus einem Pulver, Titandioxid, mit Anschlussdrähten gepresste Tablette. An ihr wurde der Strahlungseinfluss von UV und VIS-Licht mit Hilfe der IR-Spektroskopie studiert und in Bezug zu Temperatur- und elektrische Veränderungen gesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass sichtbares Licht (400-1000 nm) zu einer Störstrahlung im IR-Gerät führt und die Erwärmung des Tablettenkörpers Widerstandsänderungen bewirkt. Für beide Fälle wurden Algorithmen entwickelt, die den Einfluss charakterisieren und entsprechende Korrekturmechanismen bereitstellen.

Die UV-Bestrahlung ist Störstrahlen/Temperatur bereinigt analysiert worden. Die Reflektivitätsänderung aufgrund des UV-Lichtes führt zu einer Plasmakantenverschiebung entsprechend der Erwartung aus dem Theorieteil. Für die weitere Interpretation ist eine Teilung des IR-Spektrums möglich. Wellenzahlen von $\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$ bis 4000 cm^{-1} zeigen geringe bis keine Änderungen. Der verbleibende Bereich ($780\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$) unterliegt Schwankungen, die in erster Näherung zyklischem Verhalten entsprechen, bei genauerem Studium irreversibel ausfallen. Um diese Einflüsse zeitlich über einen breiten Wellenzahlbereich und mit normierten Änderungen zu analysieren, wurde eine Visualisierungsmethode entwickelt. Anhand derer sind Zusammenhänge mit bloßem Auge ersichtlich und mit ausreichender Probenanzahl statistische Untersuchungen möglich.

Bei der Einzelwellenzahlbetrachtung ist nachgewiesen worden, dass die zeitliche Veränderung des TiO₂-Reflexionsverhaltens auf UV-Licht in drei Abschnitte untergliedert werden kann. Der sehr starke Anstieg am Anfang mit dem anknüpfenden Abfall korreliert dabei nicht mit den zeitgleich aufgenommenen elektrischen- und Temperaturwerten. Dieses Phänomen tritt bei $\leq 900 \text{ cm}^{-1}$ am stärksten auf, kann allerdings wegen der limitierenden Detektormessbarkeit nicht analytisch ausreichend bewertet werden. UV-bedingte IR-Signalunterschiede sind das Resultat einer Überlagerung von näherungsweise zwei Gruppen. Bei der ersten Gruppe ändern sich Molekülzustände, wie das anhand von O₂-Spezies vermutet wurde. Eine Analyse ist nicht eindeutig ohne eine UV-Korrektur durchführbar, welche die UV-bedingte Reflexionsänderung der zweiten Gruppe herausrechnet. Denn diese Gruppe beinhaltet insbesondere freie Elektronen, die mit dem IR-Strahl elastisch wie inelastisch wechselwirken. Hierfür ist die Erweiterung der im Theorieteil beschriebenen dielektrischen Funktion nötig, für deren Parameterermittlung der Wellenzahlbereich $900\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ zugänglich sein muss.

Wechselwirkungen mit den Spezies aus der zweiten Gruppe den oberflächengebunden Elektronenⁱ konnten durch Veränderung eines externen elektrischen Feldes nachgewiesen werden. Das Variieren der Feldstärke im Probenkörper half eine spektrale Unterscheidung vorzunehmen. Grob liegen demnach zwei Wellenzahlbereiche ($1000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$) und ($780\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$) vor. Im ersten Bereich bewirkt das externe Feld eine Minimierung der Rekombinationsrate, was anhand steigender Reflektivität nachgewiesen werden konnte. Im zweiten Fall ist anzunehmen, dass elektronenbindende Potenziale auf der Oberfläche der Nanopartikel mit höherer Feldstärke verändert werden. Die Wechselwirkung zwischen dem fallengebundenen Elektron und dem IR-Strahl verläuft mit Feldstärkerhöhung verstärkt inelastisch, was einer Überwindung des bindenden Potentials entspricht. Damit wurde eine Methode aufgezeigt, mit der Elektronenzustände beeinflusst werden können und IR-vermessbar sind.

Der Vergleich zwischen den zeitlichen Verläufen der IR-Daten und der elektrischen Werte konnte eindeutig erklären, warum ein mehrmodulares Messen nötig ist, um Effizienzaussagenⁱⁱ über Probenmischungen zu treffen. Ursachenabgrenzung wie das Erkennen einer konstanten Temperatur und eines Messstroms sind Voraussetzungen für die erfolgreiche Theorieentwicklung bzw. -verifizierung. Dass dies mit diesem Aufbau generell möglich, wurde belegt.

ⁱ fallengebunden - shallow trap

ⁱⁱ 1. Instanz: Absorption von Photonen, die zu leitungsbandangeregten Elektronen und valenzbandverbleibenden Löchern führen.

Die elektrischen Messwerte geben nicht nur Auskunft über das Erreichen eines Gleichgewichtszustands, sondern können im Bezug auf ihre relative Änderung selbst als Maß für die Effizienz herangezogen werden. Dabei zeigten die P25-Mischungen deutlich höhere Stromwertzuwächse gegenüber vergleichbare Anatasproben. Allerdings können diese Werte nur als Trend verstanden werden, denn der Zusammenhang zwischen dem Ausgangsgleichgewichtswert und der erreichbaren Zuwachsänderung aufgrund der UV-Strahlung ist noch zu klären.

In diesem Kontext muss die eingesetzte Lichtquelle genormt und vollständig erfasst werden. Im Kapitel „Material und Methoden“ wurde ein Verfahren vorgestellt, das die Bestimmung der Anzahl an Photonen pro Zeit und Fläche energieaufgelöst erlaubt ($UV = 23,1 \text{ mW cm}^{-2}$, $VIS = 141 \text{ mW cm}^{-2}$). Eine einfache Angabe der Lampenleistung reicht nicht aus und die Annahme über die völlige Absorption aller Photonen, die mindestens die Bandlückenenergie aufweisen, trifft nicht zu. Es konnte ermittelt werden, dass im UV-Bereich näherungsweise 10% der Photonen in den Raum zurückgestreut wurden.

Anhand eines Ameisensäurefunktionalisierten TiO_2 ist belegt worden, dass grundlegende IR-spektroskopische Untersuchungen an einer gepressten Oberfläche möglich sind. Der Vergleich mit der Literatur führte zur Identifizierung der drei Anbindungsmöglichkeiten der Säure an das TiO_2 : bidentat chelatierend, monodentat und bidentat verbrückt. Mittels UV-Bestrahlung ist der Abbau aller Spezies nachgewiesen, die Wechselwirkung mit isolierten OH-Spezies erklärt, sowie der Rückgang an physisorbierten Wasser belegt worden.

Die Auswertung des Wärmeeinflusses auf die elektrische Leitfähigkeit ist im Einklang mit allgemeingültigen Theorien. Der Anteil an oberflächenadsorbierten Wasser dominiert ohne Heizzyklen die elektrische Messung. Das angewandte Trocknungsverfahren nimmt somit eine sehr wichtige Rolle ein und muss für Probenvergleiche standardisiert werden.

Die Kombination der elektrischen Messung mit der Infrarotspektroskopie kann unter Berücksichtigung der Temperatur der TiO_2 -Oberfläche Abhängigkeiten erklären. Am Beispiel des Wasserverlustes durch Probenbeheizung im Vakuum ist gezeigt worden, dass die elektrische Leitfähigkeit minimiert wird. Dabei ermöglichte die Temperaturanalyse einen Gleichgewichtszustand zu definieren, in dem der Einfluss eines Temperatureffektes ausgeschlossen werden konnte. Die simultane Erfassung der Messdaten erlaubte das Abbilden der direkten Relation des Oberflächenwasserverlust zur elektrischen Leitfähigkeitsänderung.

Es ist zu berücksichtigen, dass der Aufbau an einem mindestens zehn Jahren altem Spektrometer durchgeführt wurde. Das Bruker IFS66V/s kann für Messungen evakuiert werden und wird mit einer Drehschieberpumpe betrie-

ben. Trotz Ölabscheidfilter diffundieren Öldämpfe (Alkane) ins Innere des Geräts und können sich auf Oberflächen anlagern. Bei photokatalytischen Prozessen sind diese Banden und deren Abbauprodukte als Verunreinigungen erkannt worden.

Eine Schwierigkeit der Mehrmodularität liegt in der Synchronisation der Messstartsignale und die damit einhergehenden zeitlichen Verschiebungen. Jedes System muss daraufhin untersucht werden, wobei aktuelle Anwendungssoftware die größten in dieser Arbeit auftretenden Probleme bereits beheben.

Kompakte Beantwortung der Grundfrage dieser Arbeit:

Ein multimodulares Messen (IR, elektr. Leitfähigkeit, Temperatur) an einer TiO_2 -Oberfläche am gleichen Ort zur gleichen Zeit ist möglich und wurde vollständig realisiert. Dabei erwies sich die Präparationsmethode als sehr benutzerfreundlich und erlaubt beliebige TiO_2 -Mischungsvariationen.

Zwischenprodukte oder Zwischenzustände sind im Bezug auf Elektronen-/Sauerstoffspezien sichtbar gemacht worden. Eine genaue Charakterisierung erfordert statistisch auszuwertende Probenvermessungen.

Der eingesetzte Detektorbereich muss erweitert werden, um den UV-Einfluss mit mathematischen Methoden zu analysieren. Die entwickelten Korrekturalgorithmen konnten in ihrer Einfachheit bereits jetzt maßgeblich zur Signalaufbereitung und Interpretation beitragen, weswegen die genaue Vermessung von Zwischenprodukten/-zuständen als umsetzbar angesehen wird.

4.2 Ausblick

Mit Ende dieser Arbeit müssen vier Forschungszweige aufgebaut werden. Der erste dient der Verfeinerung der Messgenauigkeit, wie das exakte Vermessen der Bestrahlungsintensitäten. Der Aufbau ist zu überdenken, und die bereits vorliegende Automatisierung zu erweitern.

Im zweiten Zweig muss eine Simulation eines FTIR-Geräts erstellt werden. Es ist genauer zu klären, wie die Schaltkreise des Systems auf Intensitätsänderungen reagieren. Praktisch könnte das dadurch realisiert werden, dass zusätzliche Strahlung konstant und moduliert in den IR-Messstrahl eingekoppelt wird.

Der dritte Zweig unterliegt dem Thema: Trennung von Signalen. Der Messbereich muss hierfür auf niedrige Wellenzahlen erweitert werden ($900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). Mit den Kenntnissen der daraus zu beschreibenden dielektrischen Funktion sind zusätzliche Terme zu definieren. Dadurch kann eine UV-Korrektur ermittelt werden, die es erlaubt, reine Molekülveränderung im IR während

UV-Exposition zu beobachten.

Der letzte Zweig nutzt die Methode aus, dass ein externes elektrisches Feld die Elektronenzustände im Bereich des Leitungsbandes beeinflusst. Zu- und Abschalten während der UV-Bestrahlung und die Veränderung der Feldstärke geben Auskunft über das Verhalten oberflächengebundener Ladungsträger.

Damit würde eine Methode zur Bestimmung der photokatalytischen Effizienz vorliegen, die das Ausgangsmaterial vermisst und auf weitere Schritte nicht angewiesen ist.

Kapitel 5

Anhang

5.1 Gaußfit

Gaußfitdaten für die spektrale Sensitivitätsbestimmung des Radiometerdetektors UVX-11

Gleichung: $y = y_0 + \left(\frac{A}{w \cdot \sqrt{0,5\pi}}\right) \cdot e^{(-2 \cdot ((x-x_c)/w)^2)}$		
Parameter	Wert	Fehler
y_0	0,00857	0,00173
x_c	307,75719	0,03223
w	37,77882	0,10872
A	47,40552	0,18454
σ	18,88941	0,05436
FWHM	44,48116	0,12801
Chi-Quadr-Red	1,08003E-4	

Tabelle 5.1: Fitdaten bzgl. der Abbildung 2.8 auf S. 36.

5.2 Analytische Lösung der Varistor-Diff.Gl.

$$U_{ges} = U_{var} + U_c \quad (5.1)$$

$$U_c = \frac{Q}{C} \quad (5.2)$$

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (5.3)$$

$$I(U) = \left(\frac{U_{var}}{B}\right)^n \Rightarrow U_{var} = B \sqrt[n]{I} = B \sqrt[n]{\frac{dQ}{dt}} \quad (5.4)$$

$$U_{ges} = B \sqrt[n]{\frac{dQ}{dt}} + \frac{Q}{C} \quad (5.5)$$

$$\frac{U_{ges} - \frac{Q}{C}}{B} = \sqrt[n]{\frac{dQ}{dt}} \quad (5.6)$$

$$\left(\frac{U_{ges} - \frac{Q}{C}}{B}\right)^n = \frac{dQ}{dt} \quad (5.7)$$

$$\frac{1}{B^n} dt = \left(U_{ges} - \frac{Q}{C}\right)^{-n} dQ \quad (5.8)$$

$$\int \frac{1}{B^n} dt = \frac{t}{B^n} + C_1 \quad (5.9)$$

$$\int \left(U_{ges} - \frac{Q}{C}\right)^{-n} dQ = -\frac{C}{(1-n)} \left(U_{ges} - \frac{Q}{C}\right)^{1-n} + C_2 \quad (5.10)$$

$$\frac{t}{B^n} + C_1 = -\frac{C}{(1-n)} \left(U_{ges} - \frac{Q}{C}\right)^{1-n} + C_2 \quad (5.11)$$

$$\text{mit: } C_0 = C_1 - C_2 \text{ folgt:} \quad (5.12)$$

$$\frac{t}{B^n} + C_0 = -\frac{C}{(1-n)} \left(U_{ges} - \frac{Q}{C}\right)^{1-n} \quad (5.13)$$

$$-\frac{(1-n)}{C} \left(\frac{t}{B^n} + C_0\right) = \left(U_{ges} - \frac{Q}{C}\right)^{1-n} \quad (5.14)$$

$$\frac{Q}{C} = U_{ges} - \sqrt[1-n]{-\frac{(1-n)}{C} \left(\frac{t}{B^n} + C_0\right)} \quad (5.15)$$

Damit lautet die Lösung der Differentialgleichung:

$$Q(t) = C \cdot \left(U_{ges} - \sqrt[1-n]{\frac{(n-1)}{C} \left(\frac{t}{B^n} + C_0 \right)} \right) \quad (5.16)$$

Die Konstante C_0 wird über die Anfangsbedingung $Q(t = 0) = 0$ bestimmt.

$$Q(t = 0) = C \cdot \left(U_{ges} - \sqrt[n]{\frac{(n-1)}{C} \left(\frac{t}{B^n} + C_0 \right)} \right) = 0 \quad (5.17)$$

$$\sqrt[n]{\frac{(n-1)}{C}} (C_0) = U_{ges} \quad (5.18)$$

$$C_0 = \frac{C \cdot U_{ges}^{(1-n)}}{(n-1)} = \frac{C}{(n-1)U_{ges}^{(n-1)}} \quad (5.19)$$

Die Lösung der Differentialgleichung ergibt mit Berücksichtigung der Anfangsbedingung:

$$Q(t) = C \cdot \left[U_{ges} - \sqrt[n]{\frac{t \cdot (n-1)}{C \cdot B^n} + \frac{1}{U_{ges}^{(n-1)}}} \right] \quad (5.20)$$

$$(5.21)$$

Damit folgt für den zeitlich veränderlichen Strom:

$$U_{ges} = U_{var} + U_c \Leftrightarrow U_{var} = U_{ges} - U_c = B \cdot \sqrt[n]{I} \quad (5.22)$$

$$I = \left(\frac{U_{ges} - U_c}{B} \right)^n = \left(\frac{U_{ges} - \frac{Q(t)}{C}}{B} \right)^n \quad (5.23)$$

$$I(t) = \left(\frac{U_{ges} - \left(U_{ges} - \sqrt[n]{\frac{t \cdot (n-1)}{C \cdot B^n} + \frac{1}{U_{ges}^{(n-1)}}} \right)}{B} \right)^n \quad (5.24)$$

$$I(t) = \left(\frac{\sqrt[n]{\frac{t \cdot (n-1)}{C \cdot B^n} + \frac{1}{U_{ges}^{(n-1)}}}}{B} \right)^n = \frac{\left[\frac{t \cdot (n-1)}{C \cdot B^n} + \frac{1}{U_{ges}^{(n-1)}} \right]^{\frac{n}{1-n}}}{B^n} \quad (5.25)$$

$$I(t) = \frac{1}{B^n \cdot \left[\frac{t \cdot (n-1)}{C \cdot B^n} + \frac{1}{U_{ges}^{(n-1)}} \right]^{\frac{n}{n-1}}} \quad (5.26)$$

Wird nun der zweite Weg im Parallelschaltkreis mit berücksichtigt, so muss zu diesem zeitlich veränderlichen Strom noch eine Konstante addiert werden,

die den Spannungsabfall des zweiten Widerstands entspricht.

$$I_{Messung} = I(t) + I_{const-OhmR} = \frac{1}{B^n \cdot \left[\frac{t \cdot (n-1)}{C \cdot B^n} + \frac{1}{U_{ges}^{(n-1)}} \right]^{\frac{n}{n-1}}} + \frac{U_{ges}}{R} \quad (5.27)$$

$$I(t) + I_{const-Varistor} = \frac{1}{B^n \cdot \left[\frac{t \cdot (n-1)}{C \cdot B^n} + \frac{1}{U_{ges}^{(n-1)}} \right]^{\frac{n}{n-1}}} + \left(\frac{U_{ges}}{B_2} \right)^{n_2} \quad (5.28)$$

B_2 und n_2 des zweiten Widerstands können experimentel aus dem Gleichgewichtszustand der Messungen bei größeren Zeiten ($t \geq 600$ s) erhalten werden. Der Übersicht halber wurde bei allen Formeln mit dem Varistoransatz die Multiplikation mit einem Ampere entfernt.

5.3 Aktivität von Titandioxid ohne UV-Bestrahlung

Während der Funktionalisierungsversuche an TiO_2 -Tabletten konnte eine katalytische Aktivität ohne UV- bzw. VIS-Bestrahlung nachgewiesen werden. Die Infrarotspektroskopie beantwortete diesen Sachverhalt nicht eindeutig. Bei Experimenten mit Malon- und Ameisensäure bzw. den Farbstoffen SF1, SF5, SF18, waren spektrale Veränderungen Abbauprodukten zuordnungsbar. Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurde der CO_2 -Gehalt der Gasphase eines zur Umgebung abgeschlossenen Systems vermessen, in welchem sich eine Anatas-Tablette und Malonsäure (50 mg in 20 ml) befand (Abb. 5.1). Wiederholte Experimente mit Hilfe eines Gaschromatographen, Bruker 450-GC, führten ohne Eintauchen der Tablette zu CO_2 -Luftanteilen von 400-800 ppm. Dieser Wert stieg auf ca. 1500 ppm, nachdem die Tablette über Nacht und vor Fremdstrahlung geschützt bei Raumtemperatur in Lösung war. Die Vermutung konnte bestätigt werden, dass eine Aktivität ohne UV-Bestrahlung bei einer Anatas-gespresten Tablette vorliegt, und somit ein Abbau der Säure zu CO_2 und H_2O vorlag.

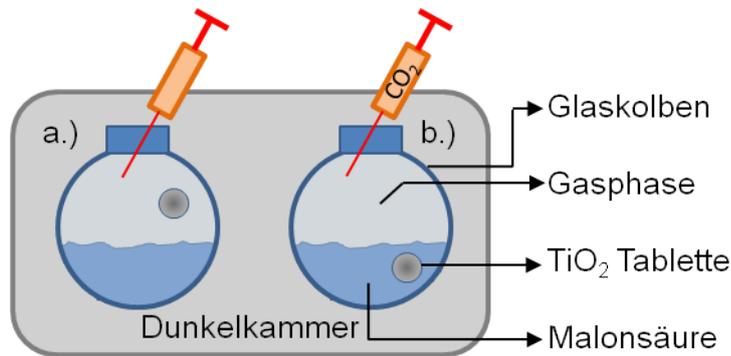


Abbildung 5.1: Das CO_2 -Vermessen der Gasphase mit einem Gaschromatographen vor (a.) und nach (b.) dem Eintauchen einer Anatas-Tablette konnte eine Aktivität ohne UV-Bestrahlung belegen. Der Malonsäureabbau (50 mg in 20 ml) wurde in Dunkelheit durchgeführt und zeigte eine Verdopplung bis Verdreifachung des CO_2 Anteils in einem septumverschlossenen Kolben.

5.4 Fitresultate, elektrischer Offset des Messaufbaus

Zusammenfassung der Fitresultate für die elektrische Charakterisierung des Messaufbaus ohne Tablette

Spannung	$4\text{ V} \pm \Delta$		$8\text{ V} \pm \Delta$		$12\text{ V} \pm \Delta$	
Offset-Strom [pA]	2,1	0,06	4,5	0,07	7,0	0,07
R [$T\Omega$]	1,91	0,06	1,78	0,03	1,72	0,02
n	8,5	0,21	6,02	0,12	6,0	0,12
B [V]	76,57	5,38	467,9	35,7	670,4	51,3
C [nF]	0,59	0,02	0,45	0,01	0,45	0,01

Parameter beziehen sich auf Formel 2.4 auf S. 53

Tabelle 5.2: Der verwendete Messaufbau inkl. des Keithley 2635 weist ein endliches Widerstandsverhalten in Abhängigkeit der verwendeten Messspannung auf, welches als Offset betrachtet wird und bei elektrischen Messungen zu berücksichtigen ist.

5.5 Zeitliche Offset, IR-Daten Korrektur

Das lokale Maximum der zweiten zeitlichen Ableitung der Infrarotmesswerte wird zum Auffinden des Ereignisübergangs angewandt. Ereignisse sind Aufheizen bzw. Abkühlen und das Ein-Ausschalten von UV oder VIS-Licht. Die Ableitung und die Maximumsbestimmung erfolgt numerisch durch Origin 9. Aufgrund der zu wenigen Messpunkte beim Auftreten des Ereignisses liegt ein Sprung im zeitlichen Verlauf vor. Das Maximum der zweiten Ableitung korreliert deswegen mit dem Messpunkt vor dem Ereignis (blauer Pfeil in Abb.: 5.2). Es ändert den Bezug für kleine Änderungen und wandert zum Messpunkt nach Ereigniseintritt (roter Pfeil). Aufgrund zu geringer Versuche ist ein charakteristischer Wert für Schwach oder Stark nicht eindeutig festzulegen. Deswegen ermittelt der programmierte Algorithmus zusätzlich die absolute Abweichung der letzten zwei Messpunkte vor dem Maximum (grüne Pfeile) und vergleicht diesen Wert mit der Abweichung des Maximum-zugehörigen IR-Messwertes mit dessen Vorgänger (abs. Diff. symbolisiert durch grüne Balken). Ein Unterschied größer des Vergleichswertes plus drei Prozent dient als Unterscheidungskriterium.

Der Algorithmus berücksichtigt alle bei einem Experiment vorliegenden Wechsel und ermittelt den minimalen Abstand zum Ereignisstart. Dieser ist durch die Einstellungen am Hauptsteuerrechner festgelegt und mit dem Ereigniserwartungsstartwert und dem ermittelten IR-Messdaten-Zeitpunkt kann eine Offsetzeit definiert werden.

Mit diesem Offset-Algorithmus können IR-Datensätze nachträglich an die Experimentzeitleiste angepasst werden.

Abbildung 5.3 ist die Grundlage für die zeitliche Fehlerdiskussion bei Anwendung des Offsetalgorithmuses. Die schwarze Stufenkurve symbolisiert den Verlauf und den Eintritt des Ereignisses bei 60 s. Die optimal synchronisierte Messung (blau) würde den Datenpunkt vor dem Ereignis bei 44^sⁱ speichern, eine Verzögerung von 16 s durchlaufen, eine neue Messung mit der 60. Sekunde starten und diese bei der 104. Sekunde beenden.

Startet die Messung später (rot), so kann nicht nur die Verzögerung in den Ereignishorizont fallen, sondern die Vormessung ebenso. Mit der Annahmeⁱⁱ, dass bis 15 % bzw. bis 7 s der Ereigniseinfluss den Datenmesspunkt nicht dominiert, kann eine Verspätung von 23 s (rote Doppelpfeil) vorliegen und damit ununterscheidbar von der optimalen Messung.

Für den verfrühten Fall, größer als 7 s, liegt eine Überschneidung vor. Es befinden sich im zu mittelnden Datensatzpunkt (100 Scans) Einzelmessungen

ⁱ entsprechen 100 Scans

ⁱⁱ Diese Annahme wurde groß gewählt, um den Fehler nicht zu unterschätzen.

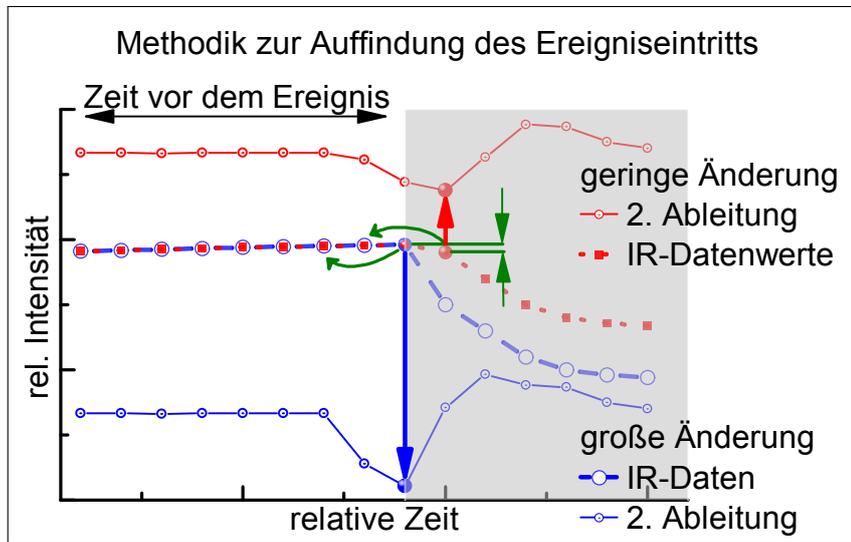


Abbildung 5.2: Abgebildet ist mittig ein zeitlich generierter IR-Daten-Verlauf mit starker bzw. schwacher Reaktion auf ein Ereigniseintritt. Der Übergang wird über das Auffinden der lokalen Extremstelle, numerisch ermittelte 2. Ableitung (untere und obere Kurven), zugeordnet. Es treten aufgrund der numerischen Bestimmung zwei Fälle auf. 1. starker Abfall: Maximum ist vor dem Ereigniseintritt sonst erster Messpunkt danach.

ohne dennoch ausreichende mit dem Ereignis, die die Charakteristik des Datenpunktes dominieren. Der frühest mögliche Zeitpunkt liegt 37s vor dem optimalen (grüner Doppelpfeil).

Die zeitliche Genauigkeit des IR-Messpunktes kann in erster Näherung auf $-37 < t \leq 23$ s gesetzt werden.

Scans	Offset [s]
100	+5
200	+7
300	+10
400	+12

Tabelle 5.3: Verzögerung der IR-Daten über dem Messstart

Die Abstände der Messpunkte sind nicht äquidistant, sondern erfahren eine Verschiebung von näherungsweise einer Sekunde pro 250 s. Die Verschiebung bewirkt ein Minimum der ermittelten Offsets und damit eine Einengung der Ungenauigkeit in Abhängigkeit der gesamten Messdauer und der Ereignisse. Bei 6000 und mehr Sekunden zwischen dem ersten und letztem Ereigniswechsel liegt mindestens eine Verschiebung von 24 s vor, weswegen final die Ungenauigkeit auf ± 15 s festgelegt wird. Eine vereinfachte Offsetkorrekturannahme wird für einzyklige Prozesse, wie die des Ausheizens, angewendet. Mehrmalige Starts führten zu den in Tabelle 5.3 aufgeführten Werten.

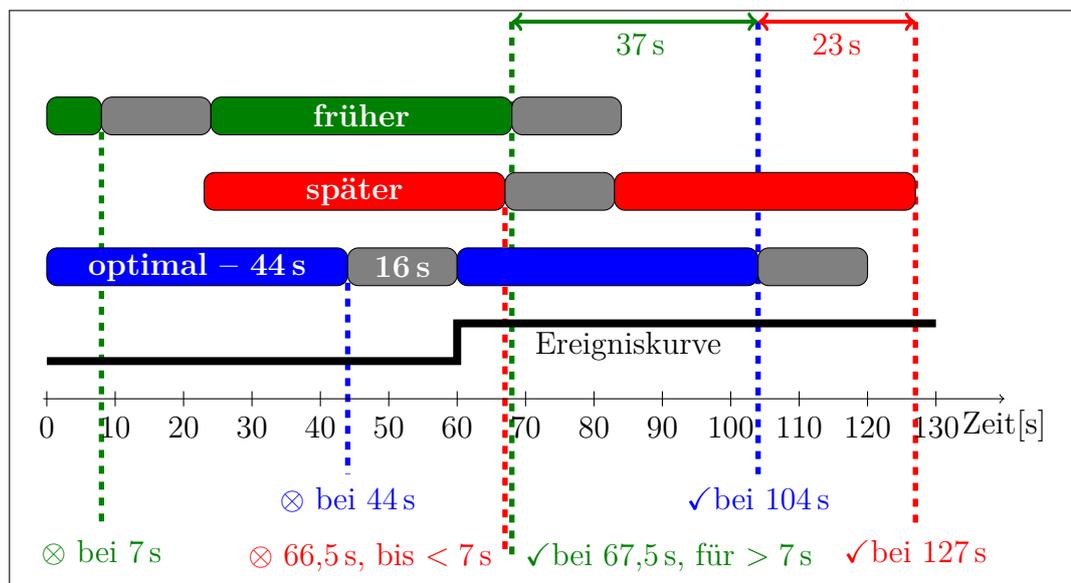


Abbildung 5.3: Ermittlung der zeitlichen Ungenauigkeit gegenüber dem Ereignis der IR-Spektren. \otimes entspricht einer Messung ohne Einfluss des Ereignisses und \checkmark mit. Die farblichen Balken symbolisieren die Messung, die grauen die zeitliche Verzögerung zur folgenden Messung.

5.6 Spin Coating - Prozess

Die Herstellung eines gleichmäßigen TiO_2 -Film auf einen ATR-Ge-Kristallⁱ aus einer Wasser- TiO_2 -Suspension gelingt mit Hilfe des SpinCoatings. Das einfache Eintrocknen oder Abziehen einer TiO_2 -haltigen Paste oder Flüssigkeit hingegen führt zu einer ungleichmäßiger Bedeckung und zu ungleichen Filmdicken.

Für die Präparation wurde vor jeder Anwendung der Kristall mit einer Diamantpaste poliert und mit Ethanol gereinigt. Auf diesen wurde eine Suspension gegeben, bis die Oberfläche vollständig bedeckt war. Anschließend erfolgte in einem Spincoater ein Schleuderprozess bei 1000 U/min unter Stickstoffatmosphäre für 5 min. Dieser unterlag einem 1 min Rampenstart und bewirkte, dass einerseits ein großer Anteil der Suspension die Oberfläche mit groben Partikeln verließ und andererseits ein Trocknungsprozess einsetzen konnte. Durch das Wiederholte aufbringen wurde Schicht für Schicht die Dicke bei gleichmäßiger Bedeckung vergrößert (10 mal). Schichtdicken von 0,3-1 μm sind durch dieses Verfahren erreicht worden.

Die Suspension bestand aus einem Teil (ml) MilliQ-Wasser und zehn Teilen TiO_2 -Pulver (mg). Diese Mischung wurde in ein Ultraschallbad für 2-3 min gegeben, um eine bessere Verteilung zu erreichen.

Für eine bessere Filmhaftung verblieb der Kristall für mindestens 2 h in einem Ofen bei Temperaturen von näherungsweise 100 °C.

ⁱ ATR: attenuated total reflectance, Ge: Germanium

5.7 Datenexport aus Opus in Datentabelle

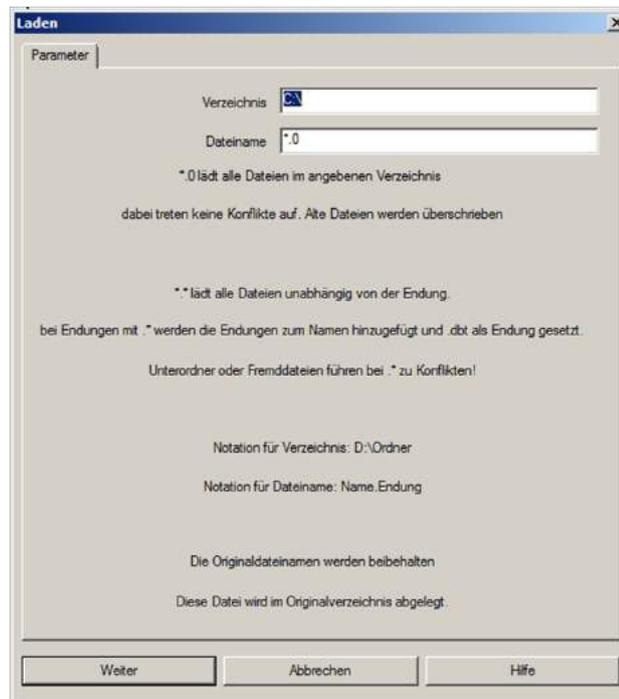


Abbildung 5.4: Benutzeroberfläche des Datenexportmakros. Inhalte von Verzeichnissen lassen sich in eine Datentabelle exportieren und eine Analytik OPus-Programm ungebunden durchführen.

VARIABLES SECTION

```
NUMERIC <Counter> = 0;
STRING <FileNameArray> = "";
FILE <NameFile> = ScSm;
NUMERIC <index> = 0;
STRING <NewNameStr> = "";
NUMERIC <Position> = 0;
STRING <Verzeichnis> = 'C:\';
STRING <Dateiname> = '*.0';
BOOL <ZahlEndung> = FALSE;
NUMERIC <Str-Laenge> = 0;
STRING <EndungStr> = "";
```

PROGRAM SECTION

REM: Eingabe des Verzeichnisses und des Namens, wenn nicht Standard: .0-Dateien verwendet werden.

UserDialog ('Laden', STANDARD, EDIT:'<Verzeichnis>', EDIT:'<Dateiname>', TEXT:'*.0 lädt alle Dateien im angegebenen Verzeichnis', TEXT:'dabei treten keine Konflikte auf. Alte Dateien werden überschrieben', BLANK, TEXT:'*. * lädt alle Dateien unabhängig von der Endung.', TEXT:'bei Endungen mit .* werden die Endungen zum Namen hinzugefügt und .dbt als Endung gesetzt.', TEXT:'Unterordner oder Fremddateien führen bei .* zu Konflikten!', BLANK, TEXT:'Notation für Verzeichnis: D:\Ordner', TEXT:'Notation für Dateiname: Name.Endung', BLANK, TEXT:'Die Originaldateinamen werden beibehalten', TEXT:'Diese Datei wird im Originalverzeichnis abgelegt.');

REM: Zahlen als Dateiformat müssen zum Dateinamen hinzugefügt werden, um eine dbt Datei daraus zu fertigen.

```
<Str-Laenge> = GetLength ('<Dateiname>');
```

REM: Dateinamenlänge wird ermittelt, um die letzte Stelle (-1) auf * zu überprüfen. Wenn dies der Fall ist, wird die Endung dem Dateinamen hinzugefügt

```
<Position>=<Str-Laenge>-1;
```

```
<EndungStr> = '<[<Position>,<Position>]Dateiname>';
```

```
If ('<EndungStr>', .EQ., '*');
```

```
<ZahlEndung>=TRUE;
```

```
Else ();
```

```
<ZahlEndung>=FALSE;
```

```
Endif ();
```

REM: Dateiname wird zusammengesetzt: Verzeichnis-Dateiname

```
<Dateiname> = '<Verzeichnis>\<Dateiname>';
```

REM: Bei Verwenden von *.0 bzw. *.* werden alle Dateinamen in einen Array geschrieben

```
<FileNameArray> = ScanPath ('<Dateiname>');
```

REM: Die Größe des Arrays wird ermittelt, um diesen dann schrittweise anzusteuern

```
<Counter> = GetArrayCount (<FileNameArray>);
```

REM: Starte Schleife bis Array-Ende - bei mir: Counter

```
StartLoop (<Counter>, 0);
```

REM: Die Dateien sollen unbenannt werden. Von *.0 zu *.dbt - Fallunterscheidung, wenn die Laufzahlen die Endungen sind

REM: Finde die Endung: '.' und übergebe die Stringposition

```
<Position> = FindString ('<FileNameArray>[<index>]', '.', NOCASE);
```

```
If (<ZahlEndung>, .EQ., FALSE);
```

REM: neuer Dateiname setzt sich aus dem alten ohne .0 zusammen und wird mit .dbt vereint.

```
<NewNameStr> = '[0,<Position>]FileNameArray[<index>].dbt';
```

```
Else ();
```

REM: Ermittlung der Länge des Namen, '.' wird ausgeschnitten, Zahl wird zum Namen hinzugefügt, .dbt als Endung angehängt

```
<Str-Laenge> = GetLength ('<FileNameArray>[<index>]');
```

```
<NewNameStr> = '[0,<Position>]FileNameArray[<index>]';
```

```
<Position>=<Position>+1;
```

```
<NewNameStr>='<NewNameStr>-[<Position>,<Str-Laenge>]FileNameArray[<index>].dbt';
```

```
Endif ();
```

REM: die Datei wird geladen

```
[<NameFile>:ScSm] = LoadFile ('<Verzeichnis>\<FileNameArray>[<index>]', WARNING|ABORT);
```

REM: das Single-spektrum wird als Table mit Tab zwischen den Werten unter den neuen Namen abgespeichert - 64 entspricht Punkttabelle

```
SaveAs ([<NameFile>:ScSm], {DAP='<Verzeichnis>', OEX=1, SAN='<NewNameStr>', COF=64, INP='C:\Program Files\Opus\METHODS', IFP='C:\Program Files\Opus\METHODS', INM='DEFAULT', IFN='DEFAULT', DPA=5, DPO=5, SEP='', YON=0, ADP=1});
```

REM: die geöffnete Datei wird geschlossen

```
Unload ([<NameFile>], {});
```

```
<index>=<index>+1;
```

```
EndLoop (0);
```

PARAMETER SECTION

```
INP=C:\Program Files\Opus\METHODS;
```

```
IFP=C:\Program Files\Opus\METHODS;
```

```
INM=DEFAULT;
```

```
IFN=DEFAULT;
```

```
DPA=5;
```

```
DPO=5;
```

Literaturverzeichnis

- [1] D. Bhatkhande, V. Pangarkar and A. Beenackers: *Photocatalytic degradation for environmental applications - a review*, J. Chem. Technol. Biotechnol, Vol. 77, S. 102-116, 2001
- [2] U. Diebold: *The Surface Science of Titanium Dioxide*, Surface Science Reports, Vol. 48, S. 53-229, 2003
- [3] Y. Tan, C. Wong and A. Mohamed: *An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO₂ in the Degradation of Organic Pollutants*, ISRN Materials Science, Vol. 2011, Article ID 261219, 2011
- [4] Z. Clemente, V. Castro, M. Jonsson and L. Fraceto: *Ecotoxicology of Nano-TiO₂ - An Evaluation of its Toxicity to Organisms of Aquatic Ecosystems*, Int. J. Environ. Res., 6(1): S. 33-50, 2012
- [5] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi and D. Bahnemann: *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chem. Review, 95 (1), S. 69-96, 1995
- [6] K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima: *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*, Jpn. J. Appl. Phys. 44, S. 8269-8285, 2005
- [7] I. Dolamic and T. Bürgi: *Photoassisted Decomposition of Malonic Acid on TiO₂ Studied by in Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy*, J. Phys. Chem. B, 110, S. 14898-14904, 2006
- [8] A. Linsebigler, G. Lu and J. Yates: *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chem. Rev., 95 (3), S. 735-758, 1995

- [9] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer: *Taschenbuch der Mathematik und Physik*, Springer Verlag, S.573 , Aufl. 5, 2009
- [10] E. Böhmer, D. Ehrhardt, W. Oberschelp: *Elemente der angewandten Elektronik: Kompendium für Ausbildung und Beruf*, Vieweg+Teubner Verlag, S.22 , Aufl. 16, Wiesbaden 2010
- [11] M. Yan and W. Rhodes: *Preparation and Properties of TiO₂ Varistors*, Appl. Phys. Lett. 40, 536, December 1982
- [12] J. Hollas: *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Aufl. 4, 2003
- [13] C. Banwell and E. McCash: *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, Aufl. 4, 1994
- [14] R. Hummel: *Electronic Properties of Materials*, Springer Verlag, Kapitel 11-13, Aufl. 3, 2001
- [15] W. Demtröder: *Experimentalphysik 3, Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer Verlag, Kapitel 12, Aufl. 3, 2005
- [16] C. Klingshirn: *Semiconductor Optics*, Springer Verlag, Kapitel 4.3, Aufl. 3, 2007
- [17] Q. Dingrong: *Application of Infrared Reflectivity to the Study of the Relaxation Process of Excess Carriers in Semiconductors*, Infrared Phys., Vol. 33, Nr. 2, 1992
- [18] J. Baumard and F. Gervais: *Plasmon and Polar Optical Phonons in Reduced Rutile TiO_{2-x}*, Physical Review, Vol. 15, Nr. 4, 1977
- [19] F. Gervais and B. Piriou: *Anharmonicity in several-polar-mode crystals: adjusting phonon self-energy of LO and TO modes in Al₂O₃ and TiO₂ to fit infrared reflectivity*, J. Phys., C 7, S. 2374, 1974
- [20] F. Gervais and B. Piriou: *Temperature dependence of transverse- and longitudinal-optic modes in TiO₂ (rutile)*, Phys. Rev. B, 10, S. 1642-1654, 1974

- [21] E. Hendry, M. Koeberg, J. Pijpers and M. Bonn: *Reduction of Carrier Mobility in Semiconductors Caused by Charge-Charge Interactions*, Phys. Rev. B, 75, 233202, 2007
- [22] F. Gervais and R. Lobo: *Infrared Reflectivity Spectroscopy of Electron-Phonon Interactions*, Z. Phys. B, 104, S. 681-686, 1997
- [23] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, D. Panayotov, T. Thompson, J. Yates: *Light-Induced Charge Separation in Anatase TiO₂ Particles*, J. Phys. Chem. B, 109, S. 6061-6068, 2005
- [24] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald and E. Knözinger: *Charge Trapping and Photoadsorption of O₂ on Dehydroxylated TiO₂ Nanocrystals - an Electron Paramagnetic Resonance Study*, ChemPhysChem, 6, S. 2104-2112, 2005
- [25] A. Hagfeldt and M. Grätzel: *Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems*, Chem. Rev, 95, S. 49-68, 1995
- [26] L. Thompson and J. Yates: *TiO₂-based Photocatalysis: Surface Defects, Oxygen and Charge Transfer*, Topics in Catalysis, 35, Nos. 3-4, 2005
- [27] H. Zhao, Q. Zhang and Y.X. Weng: *Deep Surface Trap Filling by Photoinduced Carriers and Interparticle Electron Transport Observed in TiO₂ Nanocrystalline Film with Time-Resolved Visible and Mid-IR Transient Spectroscopies*, J. Phys. Chem. C, J. Phys. Chem. C, S. 3762-3769, 2007
- [28] J. Schwitzgebel, J. G. Ekerdt, H. Gerischer and A. Heller: *Role of the Oxygen Molecules and of the Photogenerated Electron in TiO₂-Photocatalyzed Air Oxidation Reactions*, J. Phys. Chem., 99, S. 5633-5638, 1995
- [29] M. Quinten and U. Kreibig: *Absorption and Elastic Scattering of Light by Particle Aggregates*, Applied Optics, Vol. 32 Nr. 30, 1993
- [30] Li-Hong Liang, C.M. Shen, X.P. Chen, W.M. Liu and H.J. Gao: *The Size-Dependent Phonon Frequency of Semiconductor Nanocrystals*, J. Phys. Condens. Matter, Vol. 16, S. 267-272, 2004

- [31] J. E. Stewart and Joseph C. Richmond: *Infrared Emission Spectrum of Silicon Carbide Heating Elements*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 59, No.6, 1957
- [32] H. P. Yozgatli: *Unsicherheitsbilanzen in der quantitativen FT-IR-Spektroskopie*, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 2002
- [33] J. M. Chalmers: *Mid-Infrared Spectroscopy: Anomalies, Artifacts and Common Errors*, journal: Handbook of Vibrational Spectroscopy, Wiley Online Library, 2006
- [34] Bergmann Schäfer: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Optik*, de Gruyter, Kapitel 6.4, Aufl. 9, Band 3, 1993
- [35] A. L. Ulery and L. R. Drees: *Methods of Soil Analysis, Mineralogical Methods*, American Society of Agronomy, Kapitel 13, Band 5, 2008
- [36] A. Szalay, I. Antal, Z. Zsigmond, S. Marton, I. Eros, G. Regdon and K. P. Hódi: *Study on the Relationship between Particle Size and Near Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopic Data*, Particle & Particle Systems Characterization, Vol. 22, Issue 3, S. 219-222, 2005
- [37] J. Yu, J. Chen, C. Li, X. Wang, B. Zhang and H. Ding: *ESR Signal of Superoxide Radical Anion Adsorbed on TiO₂ Generated at Room Temperature*, J. Phys. Chem. B, 108, S. 2781-2783, 2004
- [38] M. Haupt, A. Peetsch und C. Oehr: *Elektronen-Spin-Resonanz-Eine Methode zur Bewertung der Radikalaktivität auf photokatalytischen Implantatoberflächen*, Vakuum in Forschung und Praxis, 21, S. 22-29, 2009
- [39] A. Lund, M. Shiotani and S. Shimada: *Principles and Applications of ESR Spectroscopy*, Springer, Section: 6.5.1, Auflage: 2011
- [40] D. Scanlon, C. Dunnill, J. Buckeridge, S. Shevlin, A. Logsdail, S. Woodley, C. Catlow, M. Powell, R. Palgrave, I. Parkin, G. Watson, T. Keal, P. Sherwood, A. Walsh and A.

Sokol: *Band alignment of rutile and anatase TiO₂*, Nature Materials, Vol. 12, S. 798-801, 2013

- [41] M. Deen and F. Pascal: *Electrical characterization of semiconductor materials and devices-review*, J. Mater. Sci.: Mater Electron, 17, S. 549-575, 2006
- [42] B. Neumann: *Entwicklung und Untersuchung einer photoelektrochemischen Membran für eine direkte Wasserstoffgewinnung aus wässrigen Elektrolyten*, Dissertation, Der Freien Universität Berlin, 2007
- [43] J. Seto: *The electrical properties of polycrystalline silicon films*, J. Y. W. J. Appl. Phys. 46(12), S. 5247-5253, 1975
- [44] N. Takubo, Y. Muraoka and Z. Hiroi: *Conductivity Switching by Ultraviolet Light in Tin Dioxide Thin Films*, Appl. Phys. Express 2, 045501, 2009
- [45] N. Takubo, Y. Muraoka and Z. Hiroi: *Photoinduced Conductivity in Tin Dioxide Thin Films*, J. Appl. Phys. 105, 103702, 2009
- [46] H. Möller, H. Strunk and J. Werner: *Polycrystalline Semiconductors, Grain Boundaries and Interfaces*, Part VIII, S. 302ff, Springer Berlin, 1989
- [47] P. Bueno, J. Varela and E. Longo: *SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature*, Journal of the European Ceramic Society 28, S. 505-529, 2008
- [48] S. Hunklinger: *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, Kapitel 10, 2007
- [49] R. Kennedy and P. Stampe: *Hopping transport in TiO₂:Co: A signature of multiphase behavior*, Appl. Phys. Lett. 84, No. 15, S. 2832, 2004
- [50] T. Savenije, A. Huijser, M. Vermeulen and R. Katoh: *Charge carrier dynamics in TiO₂ nanoparticles at various temperatures*, Chemical Physics Letters 461, S. 93-96, 2008

- [51] M. Elser, T. Berger, D. Brandhuber, J. Bernardi, O. Diwald and E. Knözinger: *Particles coming together: electron centers in adjoined TiO₂ nanocrystals*, J. Phys. Chem. B., 110(15): S. 7605-8, 2006
- [52] L. Du and Y. Weng: *Photoinduced Charge Recombination at Dye-Sensitized Individual TiO₂ Nanoparticles and Its Application in Probe for the Local Polarity Change around the Nanoparticle in Solution*, J. Phys. Chem. C, 111 (12), S. 4567-4577, 2007
- [53] J. Coronado, A. Maira, J. Conesa, K. Yeung, V. Augugliaro and J. Soria: *EPR Study of the Surface Characteristics of Nanostructured TiO₂ under UV Irradiation*, Langmuir, 17, S. 5368-5374, 2001
- [54] R. Howe and M. Grätzel: *EPR Observation of Trapped Electrons in Colloidal TiO₂*, J. Phys. Chem., 89, S. 4495-4499, 1985
- [55] A. Lund, M. Shiotani and S. Shimada: *EPR Investigation of TiO₂ Nanoparticles with Temperature-Dependent Properties*, J. Phys. Chem. B, 110 (11), S. 5223-5229, 2006
- [56] M. Henderson: *A Surface Science Perspective on TiO₂ Photocatalysis*, Surface Science Reports 66, S. 185-297, 2011
- [57] S. Kumar and L. Devi: *Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics*, J. Phys. Chem. A, 115 (46), S. 13211-13241, 2011
- [58] L. Zhang, H. Mohamed, R. Dillert and D. Bahnemann: *Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13, 4, S. 263-276, 2012
- [59] H. Mohamed and D. Bahnemann: *The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions*, Applied Catalysis B: Environmental, 128, S. 91-104, 2012
- [60] J. Zhang, T. Hughes, M. Steigerwald, L. Brus and R. Friesner: *Realistic Cluster Modeling of Electron Transport and*

Trapping in Solvated TiO₂ Nanoparticles J. Am. Chem. Soc., 134, S. 12028-12042, 2012

- [61] K. Komaguchi, T. Maruoka, H. Nakano, I. Imae, Y. Ooyama and Y. Harima: *ESR Study on the Reversible Electron Transfer from O₂²⁻ to Ti⁴⁺ on TiO₂ Nanoparticles Induced by Visible-Light Illumination*, J. Phys. Chem. C, Vol. 113, No. 4, S. 1160-1163, 2009
- [62] C. Baumanis and D. Bahnemann: *TiO₂ Thin Film Electrodes: Correlation between Photocatalytic Activity and Electrochemical Properties*, J. Phys. Chem. C, 112, S. 19097-19101, 2008
- [63] A. Papageorgioua, S. Beglitisb, C. Panga, G. Teobaldic, G. Cabailha, Q. Chena, A. Fisherb, W. Hoferc and G. Thorntona: *Electron Traps and their Effect on the Surface Chemistry of TiO₂(110)* PNAS, Vol. 107, No. 6, S. 2391-2396, 2010
- [64] T. Bezrodnaa, G. Puchkovskaa, V. Shymanovskaa, J. Baranb and H. Ratajczakb: *IR-analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂ surface*, Journal of Molecular Structure 700, S. 175-181, 2004
- [65] M. Takeuchi, G. Martra, S. Coluccia and M. Anpo: *Investigations of the structure of H₂O clusters adsorbed on TiO₂ surfaces by near-infrared absorption spectroscopy*, J. Phys. Chem. B., 109(15), S. 7387-91, 2005
- [66] I. Dolamic: *Molecular Insight into Photocatalytic Reactions by TiO₂ Investigated by ATR-IR Spectroscopy*, Dissertation, Université de Neuchâtel, 2008
- [67] G. Deacon and R. Phillips: *Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination*, Coord. Chem. Rev., 33(3), S. 227-250, 1980
- [68] Kemp, W. R. G., Klemens, P. G., & White, G. K.: *Thermal and Electrical Conductivities of Iron, Nickel, Titanium and Zirconium at Low Temperatures*, Australian Journal of Physics, Vol. 9, S.180, 1955

- [69] S. H. Szczepankiewicz, Colussi, Hoffmann: *Infrared Spectra of Photoinduced Species on Hydroxylated Titania Surfaces*, J. Phys. Chem. B, Vol. 104, S. 9842-9850, 2000
- [70] F. Rotzinger, J. Kesselman-Truttmann, S. Hug, V. Shklover and M. Grätzel: *Structure and Vibrational Spectrum of Formate and Acetate Adsorbed from Aqueous Solution onto the TiO₂ Rutile (110) Surface*, J. Phys. Chem. B, Vol. 108, S. 5004-5017, 2004
- [71] G. Halasi, G. Schubert and F. Solymosi: *Photolysis of HCOOH over Rh Deposited on Pure and N-Modified TiO₂*, Catalysis Letters, Vol. 142, Issue 2, S. 218-223, 2012
- [72] C. Lien, M. Chen, Y. Lin and J. Lin : *Photooxidation of Methane over TiO₂*, Journal of Chinese Chemical Society, vol. 51, S. 37-42, 2004
- [73] Y. Nakaoka and Y. Nosaka: *ESR Investigation into the Effects of Heat Treatment and Crystal Structure on Radicals Produced over Irradiated TiO₂ Powder*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 110, S. 299-305, 1997
- [74] D. Lawless and N. Serpone: *Role of OH Radicals and Trapped Holes In Photocatalysis. A Pulse Radiolysis Study*, J. Phys. Chem., Vol. 95, S. 5166-5170, 1991
- [75] N.Sakai, A.Fujishima, T.Watanabe and K.Hashimoto: *Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO₂ Thin Film Surfaces by the Reciprocal of Contact Angle*, J. Phys. Chem. B, Vol. 107, S. 1028, 2003
- [76] K. Komaguchi, H. Nakano, A. Araki and Y. Harima: *Photoinduced Electron Transfer from Anatase to Rutile in Partially Reduced TiO₂ (P-25) Nanoparticles: An ESR study*, Chemical Physics Letters, Vol. 428, Issues 4-6, S. 338-342, 2006
- [77] Z. Jiang, H. Wang, H. Huang, C. Cao: *Photocatalysis Enhancement by Electric Field: TiO₂ Thin Film for Degradation of Dye X-3B*, Chemosphere, Vol. 56, S. 503-508, 2004

- [78] R.F. Khairutdinov, K.I. Zamaraev and V.P. Zhadanov: *Electron Tunneling in Chemistry - Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier Verlag, S. 129, 1989
- [79] D. Warren and A. McQuillan: *Influence of Adsorbed Water on Phonon and UV-Induced IR Absorptions of TiO₂ Photocatalytic Particle Films*, J. Phys. Chem. B, Vol. 108, S. 19373-19379, 2004
- [80] A. Yamakata, T. Ishibashi and H. Onishi: *Time-resolved Infrared Absorption Spectroscopy of Photogenerated Electrons in Platinized TiO₂ Particles*, Chemical Physics Letters, Vol. 333, Issues 3-4, S. 271-277, 2001
- [81] M. Xing, B. Yang, H. Yu, B. Tian, S. Bagwasi, J. Zhang and X. Gong: *Enhanced Photocatalysis by Au Nanoparticle Loading on TiO₂ Single-Crystal (001) and (110) Facets*, J. Phys. Chem. Lett., Vol. 4, S. 3910-3917, 2013
- [82] D. Savory, D. Warren and J. McQuillan: *Shallow Electron Trap, Interfacial Water, and Outer-Sphere Adsorbed Oxalate IR Absorptions Correlate during UV Irradiation of Photocatalytic TiO₂ Films in Aqueous Solution*, J. Phys. Chem. C, Vol. 115 (4), S. 902-907, 2011
- [83] R. Nakamura, A. Imanishi, K. Murakoshi and Y. Nakato: *In Situ FTIR Studies of Primary Intermediates of Photocatalytic Reactions on Nanocrystalline TiO₂ Films in Contact with Aqueous Solutions*, J. AM. CHEM. SOC., Vol. 125, S. 7443-7450, 2003
- [84] Ye-Fei Li and A. Selloni: *Theoretical Study of Interfacial electron Transfer from Reduced Anatase TiO₂(101) to Adsorbed O₂*, J. AM. CHEM. SOC., Vol. 135, S. 9195-9199, 2013
- [85] X. Wang, Z. Feng, J. Shi, G. Jia, S. Shen, J. Zhou and C. Li: *Trap States and Carrier Dynamics of TiO₂ Studied by Photoluminescence Spectroscopy Under Weak Excitation Condition*, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol 12, S. 7083-7090, 2010

- [86] L. Xiong, J. Li, B. Yang and Y. Yu: *Ti³⁺ in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application*, Journal of Nanomaterials, ID: 831524, 2012
- [87] K. Uosaki, T. Yano and S. Nihonyanagi: *Interfacial Water Structure at As-Prepared and UV-Induced Hydrophilic TiO₂ Surfaces Studied by Sum Frequency Generation Spectroscopy and Quartz Crystal Microbalance*, J. Phys. Chem. B, Vol. 108, S. 19086-19088, 2004
- [88] J. Coronado and J. Soria: *ESR study of the initial stages of the photocatalytic oxidation of toluene over TiO₂ powders*, Catalysis Today, Vol. 123, No. 1-4, S. 37-41, 2007
- [89] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanovska, J. Baran and H. Ratajczak: *IR-Analysis of H-bonded H₂O on the pure TiO₂*, Journal of Molecular Structure, Vol. 700, S. 175-181, 2004
- [90] D. Savory and A. McQuillan: *Influence of Formate Adsorption and Protons on Shallow Trap Infrared Absorption (STIRA) of Anatase TiO₂ During Photocatalysis*, J. Phys. Chem. C, Just Accepted Manuscript, DOI: 10.1021/jp404321f, Publication Date (Web): 15 Oct 2013
- [91] T. Fidler: *Photoelektrochemische Charakterisierung von auf TiO₂-Oberflächen gebundenen Metallkomplexen*, Chemisch Geowissenschaftlichen Fakultät, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2006
- [92] M. Xu, Y. Gao, E. Moreno, M. Kunst, M. Muhler, Y. Wang, H. Idriss and C. Wöll: *Photocatalytic Activity of Bulk TiO₂ Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy*, Phys. Rev. Letters, Vol. 106, S. 138302, 2011
- [93] G. Wallidge, R. Anderson, G. Mountjoy, D. Pickup, P. Gunawidjaja, R. Newport and M. Smith: *Advanced Physical Characterisation of the Structural Evolution of Amorphous (TiO₂)_x(SiO₂)_{1-x} Sol-Gel Materials*, Journal of Materials Science, Vol. 39, S. 6743-6755, 2004

- [94] J. Chen, X. Wen, X. Shi and R. Pan: *Synthesis of Zinc Oxide/Activated Carbon Nano-Composites and Photodegradation of Rhodamine B*, Environmental Engineering Science, Vol. 29, No. 6, S. 392-398, 2012
- [95] A. Tsyganenko and V. Filimonov: *Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides*, Journal of Molecular Structure, Vol. 19, S. 579-589, 1973
- [96] R. Iler: *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, John Wiley & Sons, Chapter 6, S.626, 1979
- [97] C. Morterra: *An Infrared Spectroscopic Study of Anatase Properties*, J. Chem. SOC., Faraday Trans. I, Vol. 84(5), S. 1617-1637, 1988
- [98] P. Jackson and G. Parfi: *Infra-red Study of the Surface Properties of Rutile - Water and Surface Hydroxyl Species*, Trans. Faraday Soc., Vol. 67, S. 2469-2483, 1971
- [99] K. Finnie, D. Cassidy, J. Bartlett and J. Woolfrey: *IR Spectroscopy of Surface Water and Hydroxyl Species on Nanocrystalline TiO₂ Films*, Langmuir, Vol. 17, S. 816-820, 2001
- [100] F. Guzman and S. Chuangy: *Tracing the Reaction Steps Involving Oxygen and IR Observable Species in Ethanol Photocatalytic Oxidation on TiO₂*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 132 (5), S. 1502-1503, 2010
- [101] K. Smallwood: *Catalysis and Photocatalysis by Platinized Titanium Dioxide and other Catalysts*, Dissertation, University of Nottingham, S. 19, 1993
- [102] Leo: *Spectroscopic Characterization of Dye Sensitized TiO₂ with CO₂ Co-Adsorption and Visible Light Excitation*, Dissertation, Ruprecht Karls Universität Heidelberg, 2014
- [103] Anna Keese *Investigation of dye-functionalized TiO₂ nanoparticles using vibrational sum-frequency-generation spectroscopy*, Dissertation, Ruprecht Karls Universität Heidelberg, 2012

- [104] UVX Radiometer Operating Instruction Manual
<http://www.uvp.com/manuals/81006401.pdf>
besucht am 04.10.2012
- [105] Hamamatsu Photonics K.K. *Characteristics and Use of Infrared Detectors* Technical Information SD-12, Cat. No. KIRD9001E03, November 2004
http://sales.hamamatsu.com/assets/applications/SSD/Characteristics_and_use_of_infrared_detectors.pdf
besucht am 07.11.2012
- [106] Labsphere, Inc. *Diffuse Reflectance Material Specially Fabricated for Optical Components* PB-13021-000 Rev 00
<http://www.labsphere.com/uploads/datasheets/PB-13021-000%20Rev%2000%20Optical%20Grade%20Spectralon.pdf>
besucht am 07.11.2012
- [107] BRUKER OPTIK GmbH *IFS 66V/s User's Manual* 1998
http://infrared.als.lbl.gov/BLManual/Manual_IFS66vS.pdf
besucht am 30.11.2012
- [108] Pike Technologies, Inc. *Installation and User Guide* 2011
http://www.piketech.com/files/user-manuals/EasiDiff_Manual.pdf
besucht am 25.05.2013

Danksagung

Auf der letzten Seite möchte ich mich sehr bei Herrn Prof. Dr. Th. Bürgi für die Möglichkeit bedanken, in seiner Forschungsgruppe und unter seiner Betreuung eine Doktorarbeit durchführen zu dürfen. Während dieser Zeit standen mir viele Menschen aus dem physikalisch chemischen Institut zur Seite und halfen, meine Ideen umzusetzen oder erteilten guten Rat. Dem Werkstatt-Team unter der Leitung von Herrn Schmitt, sowie den Elektronikern Herrn Meusch und Herrn Jeschka habe ich besonders zu danken. Sie stellen für dieses Haus eine enorme Bereicherung dar.

Zusätzlich möchte ich noch niederschreiben:

Im Leben eines Doktoranden muss er sich bei manchen noch bedanken, da kommen Oma, Opa und Familie mit Co und der Kollege Leo sowieso.

Ach, Hansi und die Kaffeemaschine, auf dass der braune Saft nie versiege, mit ihm redete ich so manche Sanduhrenrunde bis zur Bierstunde, denn dann stand auch schon Leo bereit, den haben wir schon, aber mit Nikolaus waren sie eben immer zu zweit.

Die Jette, selten Henriette genannt, hat diverse Fehler aus der Arbeit verbannt und vielen Dank muss man ihr generell sagen, das darf ich wahrscheinlich noch an diversen Tagen.

Vom Bier zum Essen, da ist der Übergang da, braucht man allerdings noch eine Maria

oder zwei mit Stella wären's dann drei, die vier, das kann ja gar nicht sein, soll wieder der Leo sein,

ach was - machen wir's rund, die fünf sind all die Freunde von nah und fern, Euch hat man ja auch in so einer Danksagung gern.

Letztlich ist es nun Fakt, die Doktorandenzeit ist mit dieser Zeile abgehakt. Kriterien an eine Danksagung

- ☑ nicht schnulzig
- ☑ formal
- ☑ wird einem nie im Leben wieder vorgesetzt