

Kapitel 2

Halbleiterkolloide

Kleine Halbleiter- oder Metallpartikel in Lösung mit Radien im Nanometerbereich eignen sich als Katalysatoren für lichtinduzierte Redoxreaktionen [30, 38, 42, 43, 49, 54, 61]. Bei diesen Reaktionen werden Elektronen zwischen den Kolloiden und dem Elektrolyten ausgetauscht, ähnlich wie bei elektrochemischen Reaktionen an massiven Elektroden; die Halbleiterpartikel fungieren als *Mikroelektroden*. Von besonderem Interesse ist Titandioxid. TiO_2 ist bei Beleuchtung mit UV-Licht sehr reaktiv [54] und löst bei vielen Stoffen photoelektrochemische Reaktionen aus. Titandioxid ist außerdem korrosionsbeständig, preisgünstig und nicht toxisch. Titandioxidkolloide werden erfolgreich zur Detoxifizierung in Flüssigkeiten [69, 23, 5] und auch in Gasen eingesetzt [49]. Jedoch sind einige der elementaren photochemischen und photophysikalischen Prozesse bislang nur im Prinzip, nicht jedoch im quantitativen Detail verstanden.

2.1 Bändermodell

Solange die Dimensionen der Halbleiterkolloide nicht zu klein werden (vgl. Abschnitt 2.3) kann das Bändermodell für Halbleiter zur Beschreibung und Erklärung der lichtinduzierten Prozesse herangezogen werden. Der Halbleiter ist charakterisiert durch ein gefülltes Valenzband und ein leeres Leitungsband. Die Lichtabsorption kann durch Bildung von Elektron-Loch-Paaren beschrieben werden. Dabei wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben und es läßt ein Defektelektron (Loch) im Valenzband zurück. Falls die Ladungsträger ihre gegenseitige Coulombwechselwirkung noch spüren, spricht man auch von Exzitonen. Bei kolloidalen Halbleitern ist im Gegensatz zu massiven Halb-

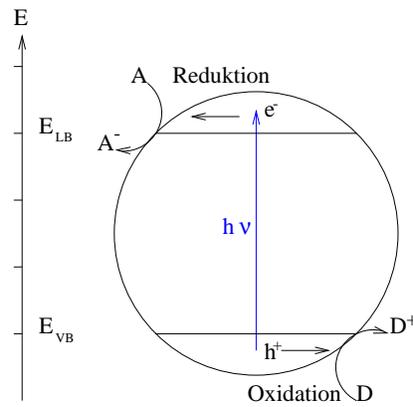


Abbildung 2.1: Lichtinduzierte Redoxreaktionen an Halbleiterkolloiden. Die durch Lichtabsorption gebildeten Elektronen und Löcher können an die Oberfläche diffundieren und dort adsorbierte Substanzen reduzieren bzw. oxidieren.

leiterelektroden die Bandverbiegung an der Halbleiter - Elektrolyt - Grenzfläche gering [31] und die Ladungstrennung erfolgt überwiegend durch Diffusion [38]. Die Elektron-Loch-Paare können rekombinieren und die absorbierte Energie in Form von Licht oder Wärme abgeben. Die Elektronen im Leitungsband können jedoch auch mit Elektronen-Akzeptoren, die an der Oberfläche adsorbiert sind, reagieren und diese reduzieren. Die Löcher sind in der Lage, geeignete Adsorbate und/oder das Lösungsmittel Wasser zu oxidieren (Abbildung 2.1). Als Beispiel sei die vollständige „Mineralisation“ von chlorierten Kohlenwasserstoffen an $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ nach Gleichung 2.1 genannt [49]. Diese Reaktion wird vermutlich durch den Angriff primär gebildeter OH-Radikale auf den Kohlenwasserstoff ausgelöst.



Bei kolloidalen Halbleitern ist im Gegensatz zum idealen unendlich ausgedehnten Halbleiterkristall die Anzahl von Störstellen sehr groß [61]. Bedingt durch die Präparationsmethode (Hydrolyse) können im Innern der Teilchen Abweichungen vom Idealkristall leicht in Form von Fremdatomen oder nicht stöchiometrischen Verbindungen auftreten. Das große Verhältnis der Oberfläche zum Volumen der Teilchen führt, wie alle Abweichungen vom unendlich ausgedehnten Idealkristall, zu Zuständen innerhalb der Bandlücke. Abhängig von deren energetischer Lage spricht man von tiefen Haftstellen (deep trap) oder flachen Haftstellen (shallow trap). Auf deren chemische Beschaffenheit wird in Kapitel 2.2 genauer eingegangen.

2.2 Titandioxid

Titandioxid ist ein indirekter Halbleiter [80] vom n-Typ mit einer Bandlücke von 3,2 eV. TiO_2 kommt in den Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit vor, die sich in der Gitterstruktur unterscheiden. Kolloidale TiO_2 -Teilchen werden meist durch Hydrolyse von Titan(IV)-Verbindungen wie Titan-tetrachlorid [58] oder Titan-tetraiso-propoxid [2] hergestellt.

2.2.1 Charakterisierung

Die Größenbestimmung der Partikel erfolgt meist mittels der Transmissionselektronenmikroskopie und/oder Dynamischer Lichtstreuung. Einige Eigenschaften von Titandioxid sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Das Potential der Bänder

		Quelle
Bandlücke E_g	3,2 eV $\hat{=}$ 380 nm	[38]
Leitungsbandpotential E_c bei pH=0	$-0,12 \pm 0,02$ V (vs. NHE)	[28]
Brechungsindex	2,7	[27]
Dichte (Anatas)	3,9 g/cm ³	
Molmasse	79,9 g/mol	

Tabelle 2.1: Eigenschaften von Titandioxid

ist nach Gleichung 2.2 abhängig vom pH- Wert der Lösung [28, 4]:

$$E_c(\text{pH}) = E_c(\text{pH} = 0) - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (2.2)$$

In Gleichung 2.2 ist E_c das Potential des Leitungsbandes. Eine entsprechende Beziehung gilt für das Potential E_v des Valenzbandes mit

$$E_v(\text{pH} = 0) = E_c(\text{pH} = 0) + E_g = -0,12 \text{ V} + 3,2 \text{ V} = 3,08 \text{ V (vs. NHE)}.$$

TiO_2 in der Anatas-Modifikation besteht aus einer tetragonalen Elementarzelle, die die Kantenlängen $a = 0,378$ nm und $c = 0,951$ nm besitzt [4]. Daraus berechnet sich das Volumen der Elementarzelle zu $V_E = a^2 \cdot c = 1,36 \cdot 10^{-28}$ m³. Eine Elementarzelle besteht aus 5 TiO_2 Molekülen, so daß sich die Anzahl von TiO_2 Molekülen pro Kolloid nach Gleichung 2.3 berechnen läßt.

$$N^P = \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{5}{V_E} \quad (2.3)$$

N^P : Anzahl von TiO_2 -Molekülen pro Partikel

R: Partikelradius

V_E : Volumen der Elementarzelle $V_E = 1,36 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$.

Alternativ kann die Anzahl von TiO_2 -Molekülen pro Partikel aus dem Molvolumen von Titandioxid und dem Molvolumen der Partikel bestimmt werden. Das Molvolumen von TiO_2 beträgt

$$V_M = \frac{M}{\rho} = 20,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \quad (2.4)$$

und das Partikelmolvolumen beträgt

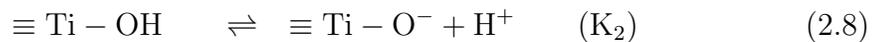
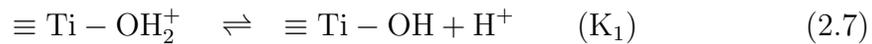
$$V_M^p = \frac{4}{3}\pi R^3 N_A \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}, \quad (2.5)$$

so daß sich die Anzahl von TiO_2 -Molekülen pro Partikel auch aus Gleichung 2.6 erhalten läßt.

$$N^P = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{N_A}{V_M} \quad (2.6)$$

Unter der Annahme sphärischer Partikel bestimmt sich die Oberfläche zu $O = 4\pi R^2$, und das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen ist $O/V = 3/R$.

An ionischen Festkörpern in wäßriger Suspension wird vor allem Wasser molekular entweder als Lewis-Base an ungesättigte Metall-Kationen oder durch Wasserstoffbrücken an ungesättigte Nichtmetall-Ionen (O^{2-}) gebunden [57]. Die Energien für diese Adsorption liegen in der Größenordnung der Solvatationsenergien der freien Ionen. Ein Proton des als Lewis-Base an einer Oxidoberfläche gebundenen Wassers kann auf ein benachbartes ungesättigtes O^{2-} - Ion verschoben werden [1]. Dementsprechend lassen sich zwei Arten von OH-Gruppen nachweisen. Die eine Hälfte reagiert sauer, die andere Hälfte hat hingegen basischen Charakter. Nach Herrmann et al. [47] sind etwa 4,5 OH-Gruppen pro nm^2 vorhanden. Für die Protonierung und Deprotonierung dieser Oberflächen- Hydroxylgruppen lassen sich die Dissoziationsreaktionen 2.7 und 2.8 formulieren.



Für die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 kann entsprechend das Massenwirkungsgesetz mit Gleichung 2.9 und Gleichung 2.10 angegeben werden.

$$\text{K}_1 = \frac{[\equiv \text{Ti} - \text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\equiv \text{Ti} - \text{OH}_2^+]} \quad (2.9)$$

$$K_2 = \frac{[\equiv \text{Ti} - \text{O}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\equiv \text{Ti} - \text{OH}]} \quad (2.10)$$

Die Säure-Base-Reaktionen 2.7 und 2.8 erzeugen eine Oberflächenladung, die vom pH-Wert abhängig ist. Der Punkt, an dem die Oberfläche ungeladen ist ($\equiv \text{Ti} - \text{OH}$) bzw. die Anzahl positiver ($\equiv \text{Ti} - \text{OH}_2^+$) und negativer Ladungen ($\equiv \text{Ti} - \text{O}^-$) gleich groß ist, wird isoelektrischer Punkt oder pH_{pzc} (pzc = point of zero charge) genannt. Bei Titandioxid liegt dieser Punkt zwischen $\text{pH}=4,5$ und $\text{pH}=6,5$. Oberhalb des pH_{pzc} ist die Oberfläche negativ, unterhalb positiv geladen. Der pH-Wert kann genutzt werden, um die Kolloide zu stabilisieren. Im alkalischen oder sauren Medium tragen die Kolloide eine Oberflächenladung und stoßen sich durch Coulomb- Wechselwirkung gegenseitig ab. Dadurch wird ein Zusammenlagern der Kolloide verhindert. Die Hydroxidionen der TiO_2 Oberfläche können teilweise durch Anionen ersetzt werden [47]. Nach [57] sind diese in der *Stern-Schicht* lokalisierten Ionen nicht mehr mobil. An der geladenen Oberfläche können jedoch auch entgegengesetzt geladene Ionen angereichert werden, ohne direkt chemisch gebunden zu sein. Die in der *Gouy-Schicht* durch elektrostatische Kräfte akkumulierten Ionen sind nur parallel zur Oberfläche frei beweglich, im Gegensatz zu den solvatisierten Ionen in der Lösung.

2.2.2 Untersuchungsmethoden

Kolloidale TiO_2 -Lösungen und Suspensionen sind die am meisten untersuchten Systeme im Bereich der Halbleiterpartikel. Zur Untersuchung dieser Mikroelektroden wurden folgende Methoden angewendet.

- Chemische Produktanalysen [23, 35, 60]
- Diffuse Reflektionspektroskopie [17, 18, 26, 30, 35]
- Paramagnetische Elektronenresonanz (EPR) [36, 50, 52, 53, 67, 86]
- Pulsradiolyse [24, 30, 35, 59, 92]
- Transiente optische Absorptionsspektroskopie [2, 4, 74, 55]

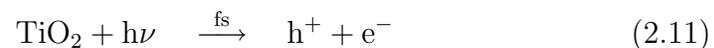
Chemische Produktanalysen sind wohl der direkteste Nachweis für die photokatalytische Reaktivität von Titandioxid unter UV-Beleuchtung. Bei chemischen Produktanalysen wird beispielsweise der Abbau von Schadstoffen gemessen. Der

Schadstoffabbau kann auch indirekt über die Bestimmung der Produktkonzentrationen oder des pH-Wertes bestimmt werden. Diese Analysemethoden sind von praktischer Bedeutung und wurden vor allem an dem handelsüblichen Degussa P25 Pulver durchgeführt. Das P25 TiO₂-Pulver kann in Wasser gelöst werden, wobei allerdings eine stark lichtstreuende, milchig-trübe Suspension entsteht. Die diffuse Reflektionspektroskopie ist nur bei lichtstreuenden Lösungen anwendbar und wurde daher auch überwiegend an P25-Suspensionen durchgeführt. In einer solchen Studie wurde beispielsweise gefunden, daß der Lochtransfer zu Thiocyanat in Konkurrenz mit der Rekombination der Elektron-Loch-Paare steht [18]. Die EPR-Spektroskopie ist eine Methode, die spezifisch für Spezies mit ungepaarten Elektronen ist. Da die intermediär gebildeten Radikale an TiO₂-Kolloiden zu kurzlebig sind, werden sogenannte spin traps benötigt, die mit den intermediär gebildeten Radikalen langlebige Radikale bilden. Jaeger und Bard [52] weisen mit dieser Methode OH- und HO₂-Radikale in TiO₂-Suspensionen nach. Bei der Pulsradiolyse werden in N₂O-gesättigten Lösungen durch Gamma- oder Elektronenstrahlung OH-Radikale erzeugt [59, 35]. Der Reaktionsmechanismus dieser freien Radikale kann mit dem Reaktionsmechanismus von OH-Radikalen, die an der Oberfläche von TiO₂ adsorbiert sind, verglichen werden. Lawless et al. kommen so zu dem Schluß, daß getrappte Löcher nicht von oberflächenadsorbierten OH-Radikalen unterscheidbar sind. Die detailliertesten Primärprozesse an TiO₂-Kolloiden in wäßriger Suspension wurden mit der Laserblitzlichtphotolyse in Verbindung mit der transienten optischen Absorptionsspektroskopie erhalten. Diese Untersuchungsmethode setzt transparente TiO₂-Lösungen voraus. Falls nach der Lichtabsorption vorübergehend Produkte entstehen, die ihrerseits Licht absorbieren, können diese Produkte durch ihre transiente Absorption nachgewiesen und kinetisch untersucht werden. Beispiele von Ergebnissen dieser Untersuchungsmethode werden in Abschnitt 2.2.4 genannt.

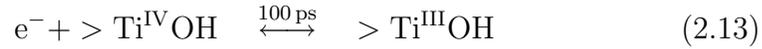
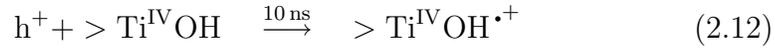
2.2.3 Primärprozesse

Hoffmann et al. [49] schlagen folgendes Schema für die primären Prozesse in TiO₂-Kolloiden nach der Lichtabsorption vor:

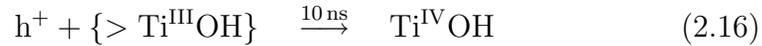
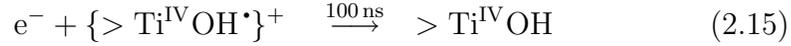
- Elektron-Loch-Paar Bildung



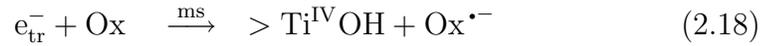
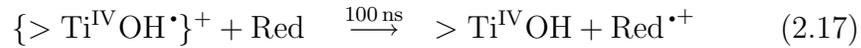
- Trapping



- Rekombination



- Ladungstransfer



$> \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$: Funktionelle OH-Gruppe an der Oberfläche von TiO_2

e^- : Leitungsbandelektron

e_{tr}^- : Getrapptes Elektron in einer tiefen oder flachen Haftstelle

h^+ : Valenzbandloch

Red: Elektronendonator

Ox: Elektronenakzeptor

$\{> \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot\}^+$: Oberflächengebundenes Hydroxylradikal (getrapptes Loch)

Die Lichtabsorption wird durch die Bildung von Elektronen und Löchern im Halbleiter beschrieben (Gleichung 2.11). Die Ladungsträger werden anschließend sehr schnell in Oberflächenzuständen getrappt. Nach Fox [30] ist, abhängig vom pH-Wert der Lösung, die Oberflächenfunktionalität von Titandioxid entweder eine OH^- oder eine OH_2^+ -Gruppe. Wenn ein Loch auf eine dieser Gruppen trifft, wird ein oberflächengebundenes Hydroxylradikal gebildet, wobei im letzten Fall ein Proton freigesetzt wird. In Gleichung 2.12 wird die chemische Beschaffenheit eines getrappten Lochs ebenfalls als Hydroxylradikal aufgefaßt. Die Leitungsbandelektronen können nach Gleichung 2.13 in einer flachen Störstelle oder nach Gleichung 2.14 in einer tiefen Störstelle gefangen werden. Bei Raumtemperatur besteht die Möglichkeit, daß die Elektronen, die in einer flachen Störstelle sitzen, thermisch

wieder ins Leitungsband gelangen können und damit von freien Leitungsbandelektronen nicht mehr unterschieden werden können. Nach Bahnemann et al. [4] besteht ein derartiges dynamisches Gleichgewicht zwischen getrappten und freien Ladungsträgern auch für die Löcher. Die chemische Beschaffenheit der Elektronen und Löcher ist in der Literatur nicht eindeutig beschrieben. In erster Näherung ist nach [30] das Elektron an ein Metallzentrum gebunden, was zur Folge hat, daß ein vierwertiges Titanatom Ti^{4+} zum dreiwertigen Ti^{3+} reduziert wird. Dessen Redoxpotential ist praktisch äquivalent zum Einelektronenredoxpotential von adsorbiertem Sauerstoff zu O_2^- . In mehreren Literaturstellen (z.B. [23]) wird der Einfang von Elektronen durch adsorbierten Sauerstoff als Vorbedingung für die photokatalytische Reaktivität von TiO_2 proklamiert.

Die Rekombination der Ladungsträger (Gleichung 2.15 und Gleichung 2.16) steht in Konkurrenz zu einem möglichen Ladungstransfer (Gleichung 2.17 und Gleichung 2.18) an adsorbierte Redoxsubstanzen.

In der Literatur wird kontrovers diskutiert, ob die Oxidation durch einen direkten Lochtransfer oder über adsorbierte oder freie OH-Radikale erfolgt [86]. Serpone et al. [82] kommen zu dem Schluß, daß es sich bei der Photooxidation um eine heterogene Reaktion handelt und in [81] sagen die Autoren, daß die Photooxidation über getrappte Löcher (sie vermuten OH-Radikale) und nicht über Valenzbandlöcher erfolgt. Veröffentlichungen von Gray und Stafford [35, 84] besagen, daß es sich bei der Oxidation von 4-Chlorphenol um eine heterogene Reaktion handelt, die sowohl durch einen direkten Elektronentransfer als auch über OH-Radikale verläuft. Nach Lawless et al. [59] sind die an der Oberfläche getrappten Löcher nicht von OH-Radikalen zu unterscheiden. Die Zeiten, die in den Gleichungen 2.12-2.18 angegeben sind, sollten nur als Anhaltspunkt verstanden werden. Beispielsweise ist nach Kamat und Dimitrijevic [56] das Elektronentrapping nach 30 ps und das Lochtrapping erst nach 250 ns vollzogen. Skinner et al. [83] bestimmen die Zeit, in der Elektronen getrappt werden zu 180 fs. Als mittlere Lebensdauer eines Elektron-Loch-Paares in 2 nm Partikeln geben Colombo und Bowman 24 ps an [17].

2.2.4 Einfluß von Redoxsubstanzen

Im folgenden wird zwischen freien und getrappten Ladungsträgern nicht mehr unterschieden, außerdem wird auf die Angabe der molekularen Struktur der getrappten Ladungsträger verzichtet. Nach Henglein [42] rekombinieren die Elektron-

Loch-Paare innerhalb von 15 ns, wenn keine Redoxsubstanzen (Scavenger) vorhanden sind:



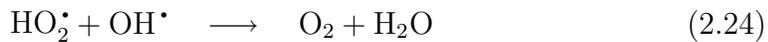
Temporär können jedoch OH-Radikale gebildet werden [33, 52].



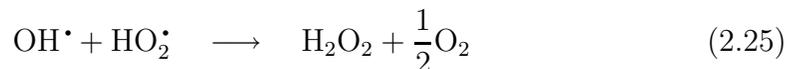
Unter Luftsauerstoff-Atmosphäre enthält eine wäßrige Lösung Sauerstoff. Der Sauerstoff kann durch photogenerierte Elektronen des TiO_2 reduziert werden [32, 79].



Die Radikale OH^\bullet und HO_2^\bullet wurden durch Paramagnetische Elektronenresonanz nachgewiesen [52]. Mögliche Folgereaktionen sind der Rückelektronentransfer

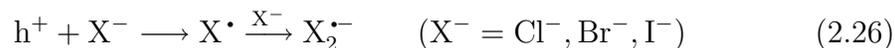


sowie die Bildung von Wasserstoffperoxid



Die genannten Reaktionen beziehen sich auf kolloidale TiO_2 -Lösungen ohne Zusatz von Redoxspezies. Es gibt eine Reihe an Scavengern, mit denen sich die Elektronen bzw. Löcher sehr effektiv abfangen lassen. In alkalischen Lösungen ist das Kation MV^{2+} von Methylviologen (1,1'-Dimethyl-4,4'-Bipyridin Dichlorid) [28, 68] und in sauren Lösungen ist Platin ein sehr effizienter Elektronenakzeptor (Elektronenfänger oder Elektronen-scavenger) [3, 42]. Polyvinylalkohol (PVA) dagegen ist ein guter Elektronendonator (Lochfänger oder Loch-scavenger). In Anwesenheit von PVA wird ein transientes optisches Absorptionssignal mit einem Maximum bei 650 nm beobachtet, das durch das Vorhandensein von Überschusselektronen erklärt wird [2]. Dagegen wird ein transientes optisches Absorptionssignal bei 430 nm beobachtet, wenn der TiO_2 -Lösung kolloidales Platin beigelegt

wird. Dieses Signal wird auf getrappte Löcher zurückgeführt [3]. Während in diesen frühen Arbeiten das Absorptionsspektrum der Elektronen und Löcher nur gefunden werden konnte, wenn Scavenger vorhanden waren, finden Bahnemann et al. [4, 48] beide Absorptionsspektren auch ohne Zusatz von Scavengern. Nach Moser und Grätzel [64] werden Halogenidionen entsprechend Gleichung 2.26 oxidiert.



Diese Reaktionen können ebenfalls mit Hilfe der transienten Absorptionsspektroskopie untersucht werden. Es wird eine Abnahme der Quantenausbeute in der Reihenfolge $\varphi_{I_2^{\cdot-}} > \varphi_{Br_2^{\cdot-}} > \varphi_{Cl_2^{\cdot-}}$ gefunden, die durch deren Redoxpotentiale (Abbildung 2.2) erklärt wird. Gleichzeitig wird eine pH-Abhängigkeit der

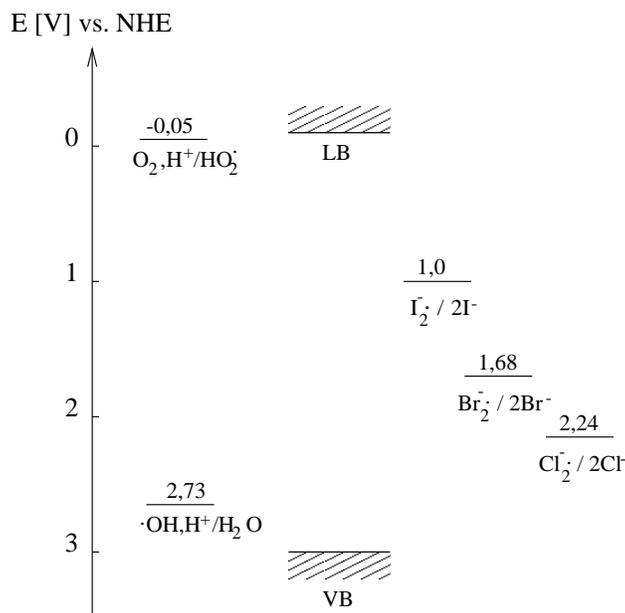


Abbildung 2.2: Ein-Elektronen-Redoxpotentiale bei pH=0 im Vergleich zu den Energiebändern von Titandioxid [91]. Die energetische Lage der Energiebänder von TiO₂ ist nach Gleichung 2.2 abhängig vom pH-Wert; ebenso die Redoxpotentiale, die links von den Bändern eingetragen sind. Die Redoxpotentiale rechts von den Energiebändern sind pH-unabhängig.

Quantenausbeuten gefunden, die durch Gleichung 2.2 und die Konkurrenz der Wasseroxidation (Gleichung 2.20 bzw. 2.21) begründet wird.

2.3 Quanteneffekte

Sehr kleine Halbleiterpartikel, mit Radien kleiner als 5 nm, zeigen gegenüber größeren Partikeln oder Festkörpern Abweichungen in den optischen und elektrischen Eigenschaften. Die Bandlücke nimmt mit abnehmender Teilchengröße zu, was bei CdS-Kolloiden eindrucksvoll an deren Farbe beobachtet werden kann [45, 44]. Die Absorption eines Photons führt zur Bildung eines Leitungsbandelektrons und eines Valenzbandlochs. Die quasi-freien Ladungsträger sind durch Potentialwände auf die Partikeldimensionen begrenzt, was zu einer Quantisierung der Energiezustände führt. Die Quantisierungseffekte werden in der Regel durch das quantenmechanische Modell *Teilchen im Potentialkasten* beschrieben [41]. Dieses quantenmechanische Modell liefert eine Diskretisierung der Energiezustände und erklärt auch die Zunahme des Abstands dieser Energieniveaus mit abnehmender Kastengröße. Bei endlich hohen Potentialwänden besagt es außerdem, daß es eine gewisse Wahrscheinlichkeit gibt, das Teilchen außerhalb des Kastens anzutreffen (Tunneleffekt). Mit Größenquantisierungseffekten muß dann gerechnet werden, wenn die *de Broglie* Wellenlänge eines Ladungsträgers ($\lambda = h/p$) vergleichbar mit der Partikelgröße wird. Für ein Elektron im Potentialkasten ist dies bei Dimensionen von etwa 0,1 nm der Fall [41]. Bei kolloidalen Teilchen können Quantisierungseffekte jedoch schon bei größeren Partikeldimensionen beobachtet werden, da die effektive Masse eines Leitungsbandelektrons gegenüber der eines freien Elektrons geringer ist. Wegen der Quantisierungseffekte werden derartige Teilchen auch als *Q-Teilchen* bezeichnet. Eine vollständige quantenmechanische Beschreibung dieser Systeme wurde von Brus [12, 13] vorgenommen. Er findet, daß der erste angeregte Zustand E^* , der identisch ist mit der Bandlücke E_g , durch Gleichung 2.27 gegeben ist.

$$E^* \equiv E_g(R) = E_g(R = \infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} \quad (2.27)$$

Der erste Term steht für die Bandlücke von massiven Halbleitern, der zweite Term korrespondiert mit der Summe der Lokalisierungsenergien für ein Elektron und ein Loch und der dritte Term mit deren Coulomb-Wechselwirkung. Mit abnehmendem Partikelradius verschiebt der Coulomb-Term die Bandlücke zu kleineren Werten, während der Lokalisierungsterm eine Zunahme der Bandlückenenergie bewirkt. Für genügend kleine Radien resultiert daraus immer eine Vergrößerung von E_g . Zur Veranschaulichung der Bandlückenvergrößerung kann ein einfaches MO-Schema dienen (Abbildung 2.3). Mit abnehmender Teilchengröße verschiebt

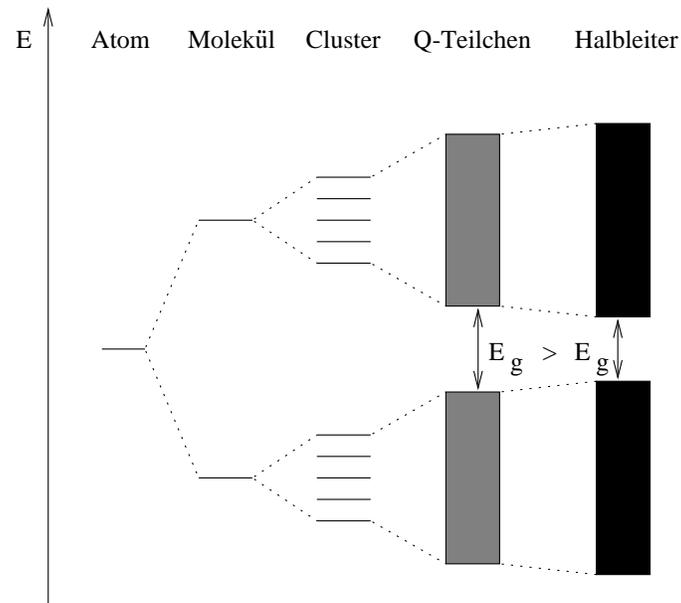


Abbildung 2.3: Molekül-Orbital Schema zur Illustration des Quantisierungseffektes kleiner Halbleiterpartikel [62].

sich die untere Leitungsbandkante kathodisch und die obere Valenzbandkante anodisch. Dadurch vergrößert sich die Bandlücke und es resultieren größere Redoxpotentiale. Durch Lichtabsorption gebildete Elektronen haben bei Q-Halbleitern dadurch ein höheres Reduktionspotential und die Löcher ein höheres Oxidationspotential. Bei sehr kleinen TiO_2 -Partikeln ($d \approx 1 \text{ nm}$) kann dadurch die Quantenausbeute für lichtinduzierte Redoxreaktionen vergrößert werden.