

- [12] APF-215, APF-240 und APF-260 wurden von Air Products (Allentown, PA, USA), Perfluorodecalin von ISC Chemicals Ltd. (Avonmouth, UK) bezogen. Perfluorooctylbromid und Perfluorooctylethan wurden uns von der Firma Atochem (Pierre-Bénite, Frankreich) zur Verfügung gestellt.
- [13] A. Price, Allied Chemical Corp., US 3828 085, 1974.
- [14] M. P. Krafft, J. P. Rolland, P. Vierling, J. G. Riess, *New J. Chem.* **1990**, 14, 869–875.
- [15] M. P. Krafft, F. Giulieri, J. G. Riess, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 783–785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 741–743.
- [16] In Lit. [7], S. 47–62.
- [17] E. Dellacherie, P. Labrude, C. Vigneron, J. G. Riess in *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems* (Hrsg.: S. D. Bruck), CRC, Boca Raton, FL, **1987**, S. 41–94.

Li^{I} 0.15 <0.08 (0.90)												
Mg^{II} 0.14 <0.08 (0.86)							Al^{III} 0.08 <0.08 (0.68)					
$\text{Ti}^{\text{IV}*}$ 0.16 <0.08 (0.75)	V^{IV} 1.09 1.60 (0.72)	Cr^{III} 0.21 0.16 (0.76)	Mn^{III} 0.59 0.12 (0.79)	Fe^{III} 2.38 1.74 (0.78)	Co^{III} 0.08 <0.08 (0.69)	Ni^{II} 0.50 0.09 (0.83)	Zn^{II} 0.20 <0.08 (0.88)	Ga^{III} 0.15 <0.08 (0.76)				
Zr^{IV} 0.09 0.11 (0.86)	Nb^{V} 0.23 <0.08 (0.78)	Mo^{V} 1.82 1.59 (0.75)		Ru^{III} 1.72 0.38 (0.82)	Rh^{III} 0.87 0.44 (0.81)						Sn^{IV} 0.11 <0.08 (0.83)	Sb^{V} 0.15 <0.08 (0.74)
	Ta^{V} 0.27 <0.08 (0.78)		Re^{V} 1.20 0.80 (0.72)	Os^{III} 1.60 0.84 (0.72)								

Die Metall-Ionen können die Photoreaktivität von TiO_2 entweder dadurch beeinflussen, daß sie Elektronen oder Löcher einfangen oder daß sie die Geschwindigkeit der Elektron-Loch-Rekombination verändern^[9, 16]. Daß, wie aus Abbildung 2 hervorgeht, die beiden Quantenausbeuten im allgemeinen korreliert sind, läßt den Schluß zu, daß durch eine veränderte Rekombinationsgeschwindigkeit der Ladungsübergang durch die Phasengrenze bei Elektronen und Löchern, unabhängig von der Art des Dotierungsmittels (d. h. davon, ob es sich um einen Elektronen- oder einen Lochfänger handelt), gleich beeinflusst wird. Die signifikanten Abweichungen bei V^{IV} und Ru^{III} zeigen an, daß diese vermutlich irreversible Loch- bzw. Elektronenfallen sind und so verhindern, daß die eingefangenen Ladungsträger zur Fest-Flüssig-Phasengrenze wandern. Diese Irreversibilität kann teilweise daraus resultieren, daß V^{V} eine stabile geschlossene Elektronenschale (d^0) und Ru^{II} eine teilweise gefüllte Low-spin-Elektronenkonfiguration (t_{2g}^6 bei oktaedrischer Koordination) aufweist. Aus diesem Grund haben alle Dotierungs-Ionen mit abgeschlossener Elektronenschale – Li^+ , Mg^{II} , Al^{III} , Zn^{II} , Ga^{III} , Zr^{IV} , Nb^{V} , Sn^{IV} , Sb^{V} und Ta^{V} – nur einen kleinen Einfluß auf die Photoreaktivität von TiO_2 .

Gemäß dem Energieniveaudiagramm für Dotierungsmittel, das Mizushima et al. vorgeschlagen haben^[17], können die Dotierungs-Ionen V^{IV} , Mn^{III} und Co^{III} sowohl Löcher als auch Elektronen einfangen, während Fe^{III} , Cr^{III} und Ni^{III} lediglich für die Löcher Haftstellen bieten. Die Energieniveaus von Mizushima et al.^[17] liefern jedoch keine schlüssige Erklärung für unsere Beobachtungen. Obwohl die Energieniveaus von Fe^{III} und Cr^{III} im TiO_2 -Gitter ähnlich sind (0.2–0.4 eV oberhalb der Valenzbandkante), ist ihre Wirksamkeit als Dotierungsmittel deutlich unterschiedlich. Dies legt den Schluß nahe, daß die verschiedenen Elektronenkonfigurationen (d^5 bzw. d^3) die Ursache für die Unterschiede in den beobachteten Photoreaktivitäten sind. Es ist bemerkenswert, daß alle Dotierungsmittel mit d^5 - (Fe^{III} , Ru^{III} und Os^{III}) und d^1 -Konfiguration (V^{IV} und Mo^{V}) die Photoreaktivität sowohl für die Oxidations- als auch für die Reduktionsreaktion erhöhen.

Die Photoreaktivität von dotiertem TiO_2 scheint auf komplexe Weise von folgenden Faktoren abzuhängen: von der Konzentration, dem Energieniveau im TiO_2 -Gitter, der d-Elektronenkonfiguration und dem Oxidationszustand des Dotierungsmittels sowie von der Art der Defekte im Wirtsgitter (Substitution oder Einlagerung der Kationen). Es ist versucht worden, die Photoreaktivität des Dotierungsmittels mit einem einfachen Parameter, z. B. seinem Oxidationszustand, in Beziehung zu setzen^[18, 19]. Wir haben jedoch gezeigt, daß dieser Ansatz vielleicht allzu einfach ist. Insbesondere scheinen die d-Elektronenkonfiguration und das tatsächliche Energieniveau des Dotierungsmittels im Wirtsgitter einen deutlichen Einfluß auf die Photoreaktivität zu haben. Eine ausführlichere Untersuchung der Auswirkungen von Dotierungsmitteln auf die Photoreaktivität von Halbleiter-Quantenteilchen ist im Gange. Das hier vorgestellte Periodensystem der Dotierungsmittelleffekte kann unserer Meinung nach jedoch bereits allen, die Dotierungsmittelleinflüsse auf Photokatalysatoren untersuchen, eine nützliche Orientierungshilfe sein.

Experimentelles

Synthese und Charakterisierung der Kolloide: Die kolloidalen Quantenteilchen wurden durch Hydrolyse von Titanatetraisopropoxid bei pH 1.5 (mit Salpetersäure eingestellt) und 5 °C hergestellt [19]. Durch Abdampfen des Lösungsmittels aus der durchsichtigen kolloidalen Suspension wurden pulverförmige Quantenteilchen erhalten. Die Teilchendurchmesser wurden transmissionselektronenmikroskopisch zu 2–4 nm bestimmt. Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie zeigten, daß die TiO_2 -Quantenteilchen ausschließlich in der Anatas-Modifikation vorlagen. Die Suspensionen der TiO_2 -Quantenteilchen wiesen einen der Bandlücke entsprechen-

den elektronischen Übergang bei 360 nm auf. Die dotierten Systeme wurden entsprechend der obigen Vorschrift unter Zusatz von Metallsalzen [20] so hergestellt, daß der Dotierungsgrad zwischen 0.1 und 3 Atom-% lag. Die Absorptionsspektren einiger der dotierten Kolloide (z. B. mit Fe^{III} , V^{IV} und Mn^{III}) zeigten eine mit steigender Konzentration des Dotierungsmittels zunehmende Rotverschiebung der Bandlücken-Absorption; dies belegt den Einbau der Metall-Ionen in die nanometergroßen TiO_2 -Teilchen. Im Fall von Ru^{III} im TiO_2 -Gitter trat eine starke, gut aufgelöste Bande bei 437 nm auf. Eine Bestimmung der Homogenität der Dotierungs-Ionen-Verteilung gelang uns nicht.

Messung der Photoreaktivität: Die Reaktionen (a) und (b) wurden verfolgt, indem nach 1 h UV-Bestrahlung mit einer Chlorid-Ionen-empfindlichen Elektrode der Cl^- -Gehalt bestimmt wurde. Die Cl^- -Entwicklung war über diesen Zeitraum hinweg linear. Reaktion (a) wurde bei $\text{pH} = 11.0 \pm 0.2$ und $[\text{CHCl}_3]_0 = 3.15 \text{ mM}$, Reaktion (b) bei $\text{pH} = 2.8 \pm 0.1$, $[\text{CCl}_4]_0 = 5.1 \text{ mM}$ und $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0.1 \text{ M}$ durchgeführt. In allen Fällen galt $[\text{TiO}_2] = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{O}_2]_{\text{gesätt.}} \approx 0.2 \text{ mM}$ und $I_0 = 1.28 \times 10^{-4} \text{ Einstein L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (bei 320 nm, Halbbreite 15 nm); der Reaktor hatte ein Gesamtvolumen von 35 mL. Die Lichtintensität wurde durch chemische Aktinometrie mit (*E*)- α -(2,5-Dimethyl-3-furylthyliden)isopropyliden-bernsteinsäureanhydrid (Aberchrome 540) [21] bestimmt.

Eingegangen am 3. Dezember 1993 [Z 6537]

- [1] *Photocatalysis – Fundamentals and Applications* (Hrsg.: N. Serpone, E. Pelizzetti), Wiley Interscience, New York, 1989.
- [2] J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 637.
- [3] O. A. Ilperuma, K. Tennakone, W. D. D. P. Dissanayake, *Appl. Catal.* **1990**, *62*, L 1.
- [4] E. Borgarello, J. Kiwi, M. Grätzel, E. Pelizzetti, M. Visca, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2996.
- [5] G. N. Schrauzer, T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7189.
- [6] J. Kiwi, C. Morrison, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6146.
- [7] J. Soria, J. C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 274.
- [8] K. E. Karakitsou, X. E. Verykios, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1184.
- [9] J. Moser, M. Grätzel, R. Gallay, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1596.
- [10] M. Grätzel, R. F. Howe, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2566.
- [11] W. K. Wong, M. A. Malati, *Solar Energy* **1986**, *36*, 163.
- [12] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper & Row, New York, **1983**, S. 73–76.
- [13] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 494.
- [14] Die Stöchiometrie der Gesamtreaktion ist:
$$\text{CHCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 3\text{HCl}$$
- [15] a) *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements – Organic Section, Vol. XIV* (Hrsg.: A. J. Bard, H. Lund), Dekker, New York, **1973**, S. 34; b) J. Mönig, D. Bahnemann, K.-D. Asmus, *Chem. Biol. Interact.* **1983**, *47*, 15.
- [16] S. T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, eingereicht.
- [17] a) K. Mizushima, M. Tanaka, S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1972**, *32*, 1519; b) K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai, S. Iida, J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **1979**, *40*, 1129.
- [18] W. Mu, J.-M. Herrmann, P. Pichat, *Catal. Lett.* **1989**, *3*, 73.
- [19] a) D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie, L. Spanhel, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 709; b) C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *ibid.* **1988**, *92*, 5196.
- [20] Folgende Metallsalze wurden als Lieferanten für die Dotierungs-Ionen verwendet: LiOH , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, AlCl_3 , $(\text{VO})\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, MnF_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CoF_3 , NiCl_2 , $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, NbCl_5 , MoCl_5 , RuCl_3 , $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SnCl_4 , SbCl_5 , TaCl_5 , ReCl_5 und OsCl_5 .
- [21] H. G. Heller, J. R. Langan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 341.