

- [12] APF-215, APF-240 und APF-260 wurden von Air Products (Allentown, PA, USA), Perfluorocalin von ISC Chemicals Ltd. (Avonmouth, UK) bezogen. Perfluorocetylboromid und Perfluorocylethan wurden uns von der Firma Atochem (Pierre-Bénite, Frankreich) zur Verfügung gestellt.
- [13] A. Price, Allied Chemical Corp., US 3828085, 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.

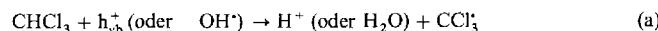
<b>Li<sup>I</sup></b> 0.15 <0.08 (0.90)	<b>Mg<sup>II</sup></b> 0.14 <0.08 (0.86)	<b>Al<sup>III</sup></b> 0.08 <0.08 (0.68)					
<b>Ti<sup>IV*</sup></b> 0.16 <0.08 (0.75)	<b>V<sup>IV</sup></b> 1.09 1.60 (0.72)	<b>Cr<sup>III</sup></b> 0.21 0.16 (0.76)	<b>Mn<sup>III</sup></b> 0.59 0.12 (0.79)	<b>Fe<sup>III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

## Einflüsse von Dotierungs-Metall-Ionen auf die photokatalytische Reaktivität von TiO<sub>2</sub>-Quantenteilchen\*\*

Wonyong Choi, Andreas Termin und Michael R. Hoffmann\*

Der photokatalysierte Abbau von Chemikalien in Gegenwart von TiO<sub>2</sub> könnte ein geeignetes Verfahren zur Abfallbeseitigung sein<sup>[11]</sup>. Um die Photokatalyseaktivität von TiO<sub>2</sub> zu erhöhen, haben mehrere Forscher versucht, dieses Material mit Metall-Ionen zu dotieren<sup>[2–8]</sup>. Allerdings konzentrierten sich bisher die meisten Untersuchungen auf die photophysikalischen Eigenschaften und weniger auf die photochemische Reaktivität der dotierten Materialien<sup>[9–11]</sup>.

Wir berichten nun über eine systematische Studie der photochemischen Reaktivität von 21 dotierten kolloidalen TiO<sub>2</sub>-Quantenteilchen, die als durchsichtige Suspension vorlagen. Zum Einbau in das Gitter wurden Dotierungs-Ionen ausgewählt, die einen ähnlichen Radius wie Ti<sup>4+</sup> (0.75 Å) haben. Ihre Ionenradien<sup>[12]</sup> sind in Abbildung 1 zusammen mit den gemessenen Photoreaktivitäten aufgeführt. Diese wurden an folgenden Reaktionen bestimmt [Gl. (a) und (b)]: Oxidation von CHCl<sub>3</sub><sup>[13]</sup> durch Valenzband-Löcher (oder eingefangene Löcher)<sup>[14]</sup>; Reduktion von CCl<sub>4</sub><sup>[15]</sup> durch Leitungsband-Elektronen (oder eingefangene Elektronen).



In diesen Gleichungen steht h<sub>vb</sub><sup>+</sup> für ein Valenzband-Loch oder ein eingefangenes Loch, OH<sup>·</sup> für ein an die Oberfläche gebundenes OH-Radikal und e<sub>cb</sub><sup>–</sup> für ein Leitungsband-Elektron oder ein eingefangenes Elektron. In unseren Experimenten konnte die tatsächliche Quantenausbeute für jede Reaktion genau bestimmt werden, da durchsichtige kolloidale Suspensionen verwendet wurden, die nur eine vernachlässigbar kleine Lichtstreuung aufweisen.

Die gemessenen Photoreaktivitäten, definiert als Quantenausbeuten für die CHCl<sub>3</sub>-Oxidation und die CCl<sub>4</sub>-Reduktion,

Abb. 1. Zur Dotierung von TiO<sub>2</sub> verwendete Metall-Ionen und ihr photokatalytischer Effekt. Die fettgedruckten Zahlen sind die Quantenausbeuten in % für den oxidativen Chloroformabbau ( $\Phi_{\text{CHCl}_3} = 1/3 \cdot d[\text{Cl}^-]/dt)/I_0$ ); darunter stehen die Quantenausbeuten in % für die Cl<sup>–</sup>-Produktion durch die reduktive Chlorfreisetzung aus Tetrachlorkohlenstoff ( $\Phi_{\text{CCl}_4, \text{Cl}^-} = \{d[\text{Cl}^-]/dt\}/I_0$ ). Die kursiven Zahlen in Klammern sind die Ionenradien in Å [12] für die Koordinationszahl 6. Die Konzentration der Dotierungsmittel betrug 0.5 Atom-%, außer bei Mo<sup>V</sup> (0.1 Atom-%). Ti<sup>IV\*</sup> bezeichnet das undotierte TiO<sub>2</sub> (siehe *Experimentelles* für Einzelheiten).

sind für alle Proben in Abbildung 1 angegeben. Bei den meisten Dotierungsmitteln betrug die wirksamste Konzentration 0.5 Atom-%. Dagegen zeigte Mo<sup>V</sup> bereits bei einem Dotierungsgrad von 0.1 Atom-% seine maximale Photoreaktivität. Bei den hier genannten Dotierungsgraden handelt es sich um nominale Konzentration, d. h. es wurde angenommen, daß die Dotierungs-Ionen vollständig in das Gitter eingebaut wurden. Die in Abbildung 1 aufgeführten Quantenausbeuten sind in Abbildung 2 gegeneinander aufgetragen, um ihre Korrelation zu verdeutlichen. Mehrere Dotierungsmittel erhöhten die Photoreaktivität, bezogen auf die CHCl<sub>3</sub>-Oxidation, gegenüber der der undotierten TiO<sub>2</sub>-Quantenteilchen deutlich: Fe<sup>III</sup> 15fach, Mo<sup>V</sup> 11fach, Ru<sup>III</sup> 11fach, Os<sup>III</sup> 10fach, Re<sup>V</sup> 7.5fach, V<sup>IV</sup> 7fach und Rh<sup>III</sup> 5fach.

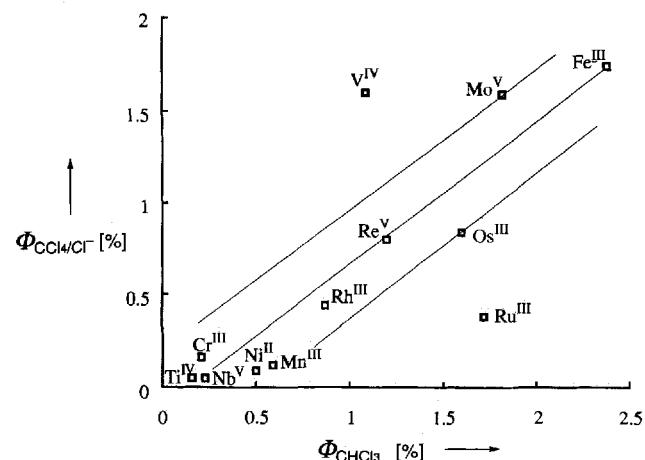


Abb. 2. Darstellung des Zusammenhangs zwischen den Quantenausbeuten der Oxidationsreaktion (Abbau von Chloroform),  $\Phi_{\text{CHCl}_3}$ , und der Reduktionsreaktion (Chlorfreisetzung aus Tetrachlorkohlenstoff),  $\Phi_{\text{CCl}_4, \text{Cl}^-}$ ; die Werte stammen aus Abb. 1. Einige Dotierungsmittel, die nur einen kleinen Einfluß auf die Photoreaktivität haben, sind der Übersichtlichkeit halber nicht aufgeführt. Die Linien sind lediglich als Orientierungshilfe eingezeichnet.

[\*] Prof. M. R. Hoffmann, W. Choi, Dr. A. Termin

W. M. Keck Laboratories, California Institute of Technology  
Pasadena, CA 91125 (USA)  
Telefax: Int. + 818/395-2940

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Advanced Research Projects Agency (ARPA) und dem Office of Naval Research (ONR, N0014-92-J-1901) gefördert.

Die Metall-Ionen können die Photoreaktivität von  $\text{TiO}_2$  entweder dadurch beeinflussen, daß sie Elektronen oder Löcher einfangen oder daß sie die Geschwindigkeit der Elektron-Loch-Rekombination verändern<sup>[9, 16]</sup>. 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  $\text{V}^{\text{IV}}$  und  $\text{Ru}^{\text{III}}$  zeigen an, daß diese vermutlich irreversible Loch- bzw. Elektronenfalle sind und so verhindern, daß die eingefangenen Ladungsträger zur Fest-Flüssig-Phasengrenze wandern. Diese Irreversibilität kann teilweise daraus resultieren, daß  $\text{V}^{\text{V}}$  eine stabile geschlossene Elektronenschale ( $\text{d}^0$ ) und  $\text{Ru}^{\text{II}}$  eine teilweise gefüllte Low-spin-Elektronenkonfiguration ( $t_{2g}^6$  bei oktaedrischer Koordination) aufweist. Aus diesem Grund haben alle Dotierungs-Ionen mit abschlossener Elektronenschale –  $\text{Li}^{\text{I}}$ ,  $\text{Mg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ga}^{\text{III}}$ ,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$  und  $\text{Ta}^{\text{V}}$  – nur einen kleinen Einfluß auf die Photoreaktivität von  $\text{TiO}_2$ .

Gemäß dem Energieniveaudiagramm für Dotierungsmittel, das Mizushima et al. vorgeschlagen haben<sup>[17]</sup>, können die Dotierungs-Ionen  $\text{V}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$  und  $\text{Co}^{\text{III}}$  sowohl Löcher als auch Elektronen einfangen, während  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  und  $\text{Ni}^{\text{III}}$  lediglich für die Löcher Haftstellen bieten. Die Energieniveaus von Mizushima et al.<sup>[17]</sup> liefern jedoch keine schlüssige Erklärung für unsere Beobachtungen. Obwohl die Energieniveaus von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  und  $\text{Cr}^{\text{III}}$  im  $\text{TiO}_2$ -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 ( $\text{d}^5$  bzw.  $\text{d}^3$ ) die Ursache für die Unterschiede in den beobachteten Photoreaktivitäten sind. Es ist bemerkenswert, daß alle Dotierungsmittel mit  $\text{d}^5$ - ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}$  und  $\text{Os}^{\text{III}}$ ) und  $\text{d}^1$ -Konfiguration ( $\text{V}^{\text{IV}}$  und  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ) die Photoreaktivität sowohl für die Oxidations- als auch für die Reduktionsreaktion erhöhen.

Die Photoreaktivität von dotiertem  $\text{TiO}_2$  scheint auf komplexe Weise von folgenden Faktoren abzuhängen: von der Konzentration, dem Energieniveau im  $\text{TiO}_2$ -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<sup>[8, 18]</sup>. 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 Titanetraisopropoxid bei pH 1.5 (mit Salpetersäure eingestellt) und 5 °C hergestellt [19]. Durch Abdampfen des Lösungsmittels aus der durchsichtigen kolloidalen Suspension wurden pulvelförmige Quantenteilchen erhalten. Die Teilchendurchmesser wurden transmissionselektronenmikroskopisch zu 2–4 nm bestimmt. Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie zeigten, daß die  $\text{TiO}_2$ -Quantenteilchen ausschließlich in der Anatas-Modifikation vorlagen. Die Suspensionen der  $\text{TiO}_2$ -Quantenteilchen wiesen einen der Bandlücke entsprechenden

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  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$  und  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ) zeigten eine mit steigender Konzentration des Dotierungsmittels zunehmende Rotverschiebung der Bandlücke-Absorption; dies belegt den Einbau der Metall-Ionen in die nanometergroßen  $\text{TiO}_2$ -Teilchen. Im Fall von  $\text{Ru}^{\text{III}}$  im  $\text{TiO}_2$ -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  $\text{Cl}^-$ -Gehalt bestimmt wurde. Die  $\text{Cl}^-$ -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  $[\text{TiO}_2] = 0.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{O}_2]_{\text{initial}} \approx 0.2 \text{ mM}$  und  $I_0 = 1.28 \times 10^{-4} \text{ Einstein L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (bei 320 nm, Halböhnenbreite 15 nm); der Reaktor hatte ein Gesamtvolumen von 35 mL. Die Lichtintensität wurde durch chemische Aktinometrie mit (E)- $\alpha$ -(2,5-Dimethyl-3-furylethyliden)isopropylidenbernsteinsäureanhydrid (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. Scalfani, *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:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $(\text{VO})\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{MnF}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{RuCl}_4$ ,  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{ReCl}_5$  und  $\text{OsCl}_5$ .
  - [21] H. G. Heller, J. R. Langan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 341.