

## Titandioxid-Photokatalysatoren

## Tageslicht-Photokatalyse durch Kohlenstoff-modifiziertes Titandioxid\*\*

Shanmugasundaram Sakthivel und Horst Kisch\*

In memoriam Dieter Sellmann

Die Halbleiterphotokatalyse ist eine effiziente Methode zur chemischen Umwandlung von Sonnenergie. Sie beruht auf der Fähigkeit, die durch Lichtabsorption erzeugten Ladungsträger an der Oberfläche einzufangen und für interfaciale Elektronentransferreaktionen zu nutzen. Als ein vielversprechender Photokatalysator wird Titandioxid bereits in diversen praktischen Anwendungen wie selbstreinigenden Farben und Glasfenstern eingesetzt.<sup>[1]</sup> Aufgrund seiner großen Bandlücke von 3.20 eV kann es allerdings nur den kleinen UV-Anteil (2–3%) des Sonnenlichts nutzen. Es wurden daher umfangreiche Forschungen unternommen, um Titandioxid auch für den weitaus größeren, sichtbaren Anteil zu sensibilisieren.

In früheren Arbeiten fanden wir, dass einige wenige Gew.-% eines Übergangsmetallhalogenids im Volumen oder auf der Oberfläche genügen, um die Photokatalyse mit sichtbarem Licht zu ermöglichen.<sup>[2]</sup> Als besonders reaktiv erwiesen sich durch chemisorbiertes Platin(iv)-chlorid oberflächen-modifizierte Titandioxide. Sie photokatalysieren die Mineralisierung des ubiquitären Schadstoffs 4-Chlorphenol mit sichtbarem Licht ( $\lambda \geq 455$  nm) über einen Zeitraum von mehreren Tagen.<sup>[2e]</sup> Auch die Modifizierung durch Koksaähnlichen Kohlenstoff führt zu Titandioxiden, die mit sichtbarem Licht aktiv sind. Diese wurden über eine Sol-Gel-Methode unter Verwendung unterschiedlicher Titanalkoholate hergestellt.<sup>[3]</sup> Ihre photokatalytische Aktivität war insbesondere bei geringeren Lichtintensitäten weitaus niedriger als die der Platin(iv)-chlorid-modifizierten Titandioxide, sodass wir versucht haben, verbesserte Materialien herzustellen. Dies ist uns in Studien mit Stickstoff-dotiertem Titandioxid gelungen,<sup>[4a]</sup> das durch Hydrolyse von Titanetetrachlorid mit Stickstoffbasen wie Tetrabutylammoniumhydroxid synthetisiert wurde. Wurde im abschließenden Calcinationsschritt die Temperatur von 400°C zu lange aufrecht erhalten, entstand ein Anatas-Präparat, das statt Stickstoff Kohlenstoff enthält. Diese einfache Herstellungsmethode ist ausgezeichnet reproduzierbar und von größerer Anwen-

dungsbreite als die Oxidation eines Titanblechs in einer Naturgasflamme, die zu einer Kohlenstoff-dotierten Rultschicht führt.<sup>[5,6]</sup> Im Abbau von 4-Chlorphenol durch künstliches sichtbares Licht ( $\lambda \geq 455$  nm) sind diese neuen, schwarzbraunen Pulver fünfmal aktiver als die Stickstoff-dotierten Titandioxide. Im Folgenden berichten wir über ihre Herstellung, photoelektrochemischen Eigenschaften und photokatalytische Aktivität unter direktem künstlichen und diffusen natürlichen Licht.

Die Proben  $\text{TiO}_2\text{-C1a}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  und  $\text{TiO}_2\text{-C2}$  enthielten 2.98, 0.42 und 0.03 % Kohlenstoff und wurden durch Hydrolyse von Titanetetrachlorid mit Tetrabutylammoniumhydroxid und anschließende Calcination bei 400°C während 0.25 h ( $\text{TiO}_2\text{-C1a}$ ) und 1 h ( $\text{TiO}_2\text{-C1b}$ ) sowie bei 550°C während 4 h ( $\text{TiO}_2\text{-C2}$ ) erhalten. Unmodifiziertes Titandioxid wurde nach der gleichen Methode unter Verwendung von Natrium anstelle von Tetrabutylammoniumhydroxid hergestellt.  $\text{TiO}_2\text{-C1a}$  enthielt Spuren von Stickstoff, die drei anderen Präparate waren stickstofffrei. Laut Pulverdiffraktogrammen liegen alle Proben in der Anatas-Modifikation vor, lediglich  $\text{TiO}_2\text{-C2}$  enthält Spuren von Rutil.

XPS-Messungen der C1s-Bindungsenergie ergaben für unmodifiziertes Titandioxid keinerlei Hinweise auf die Gegenwart von Kohlenstoff, während für  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  Werte von 285.6, 287.5 und 288.5 eV gefunden wurden.<sup>[7]</sup> Der erste Wert deutet auf die Gegenwart von elementarem Kohlenstoff hin,<sup>[8,9]</sup> die beiden letzten Werte zeigen eine Carbonatspezies an.<sup>[8]</sup> Dieser entsprechen schwache Carbonatbanden bei 1738, 1096 und 798 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum von  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$ .<sup>[10,11]</sup> Im Widerspruch zu diesen Ergebnissen wurde angenommen, dass in der durch Flammenoxidation erhaltenen Rultschicht Kohlenstoff teilweise die Oxid-Ionen substituiert.<sup>[6]</sup>

In den diffusen Reflexionsspektren ist das neue Absorptionssignal im Bereich von 400 bis 700 nm an die Anwesenheit von Kohlenstoff geknüpft. Es ist für  $\text{TiO}_2\text{-C1a}$  stärker als für  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  und fehlt bei  $\text{TiO}_2\text{-C2}$ , das bei 550°C calciniert wurde (Abbildung 1, Tabelle 1). Unter der Annahme, dass die modifizierten Materialien, wie Titandioxid selbst, indirekte Halbleiter sind, lässt sich aus einer Auftragung der modifizierten Kubelka-Munk-Funktion gegen die Energie des anregenden Lichts die Größe der Bandlücke bestimmen.<sup>[12,13]</sup> Die Werte für  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-C1a}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  und  $\text{TiO}_2\text{-C2}$  betragen 3.16, 3.02, 3.11 und 3.17 eV (Abbildung 1, Tabelle 1).<sup>[14]</sup> Die maximale Verkleinerung der Bandlücke von 0.14 eV ist vergleichbar mit dem für Stickstoff-dotiertes Titandioxid gefundenen Wert von 0.05 eV.<sup>[4a,c]</sup>

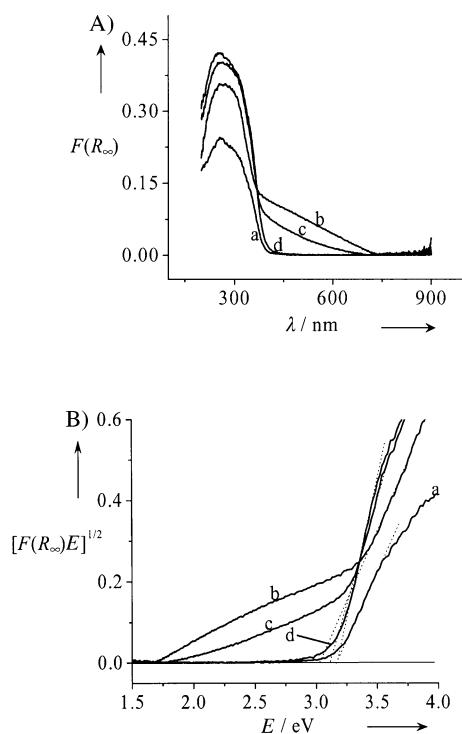
Um zu entscheiden, ob eine Verschiebung des Valenz- oder Leitungsbandes für die Verkleinerung der Bandlücke ausschlaggebend ist, wurde das Flachbandpotential ( $U_{fb}$ ) nach der Suspensionsmethode<sup>[15,16]</sup> durch Messung der Photospannung<sup>[16]</sup> in Abhängigkeit vom pH-Wert gemessen (Abbildung 2). Der Wendepunkt entspricht dem pH<sub>0</sub>-Wert, aus dem das Flachbandpotential berechnet werden kann (Tabelle 1). Der für unmodifiziertes  $\text{TiO}_2$  bei pH 7 erhaltene Wert von –0.52 V entspricht gut den für Anatas-Einkristalle nach der Mott-Schottky-Methode<sup>[17]</sup> und für Anatas-Pulver nach der Suspensionsmethode erhaltenen Werten von –0.58 bzw. –0.47 V.<sup>[18]</sup> Wie für den Bandabstand beobachtet, hängt auch die Verschiebung des Flachbandpotentials vom Kohlen-

[\*] Prof. Dr. H. Kisch, Dr. S. Sakthivel

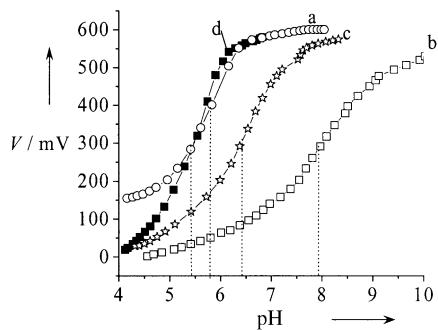
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-852-7363  
E-mail: kisch@chemie.uni-erlangen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (SFB 583).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Abbildung 1.** A) Diffuse Reflexionsspektren von modifiziertem und unmodifiziertem Titandioxid; B) Auftragung der transformierten Kubelka-Munk-Funktion gegen die Energie des absorbierten Lichts. a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{TiO}_2\text{-C1a}$ , c)  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$ , d)  $\text{TiO}_2\text{-C2}$ .



**Abbildung 2.** Variation der Photospannung mit dem pH-Wert in Gegenwart von Methylviologen. a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{TiO}_2\text{-C1a}$ , c)  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$ , d)  $\text{TiO}_2\text{-C2}$ .

**Tabelle 1:** Kohlenstoffgehalt, photoelektrochemische Daten, Bandabstände und Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten ( $r_i$ ) von 4-Chlorphenol.

Katalysator	[C] [%]	$\text{pH}_0^{[a]}$	$E_{\text{bg}}$ [eV] <sup>[b]</sup>	$U_{\text{fb}}$ (NHE) <sup>[a]</sup> [V] <sup>[c]</sup>	$r_i$ [ $10^{-8}$ mol L $^{-1}$ s $^{-1}$ ] <sup>[d]</sup>
$\text{TiO}_2$	0.00	5.80	3.16	-0.52	0.10
$\text{TiO}_2\text{-C1a}$	2.98	7.90	3.02	-0.39	3.75
$\text{TiO}_2\text{-C1b}$	0.42	6.40	3.11	-0.48	7.65
$\text{TiO}_2\text{-C2}$	0.03	5.44	3.17	-0.54	0.13

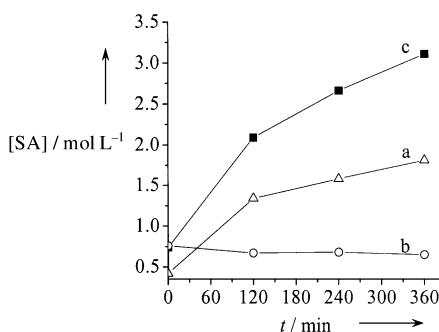
[a] Messungen gemäß Lit. [16] und für pH 7 umgerechnet. [b] Reproduzierbarkeit besser als  $\pm 0.01$  eV. [c] Reproduzierbarkeit besser als  $\pm 0.01$  V. [d] Bestimmt aus der Absorbanzabnahme bei 224 nm;  $\lambda_{\text{irr}} \geq 455$  nm.

stoffgehalt ab. Während der Wert für das nur Kohlenstoff-spuren enthaltende  $\text{TiO}_2\text{-C2}$  von  $-0.54$  V nicht signifikant von dem des unmodifizierten Titandioxids ( $-0.52$  V) abweicht, liegen die Werte von  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  und  $\text{TiO}_2\text{-C1a}$  deutlich verschoben bei  $-0.48$  V bzw.  $-0.39$  V. Die anodischen Verschiebungen von 40 bzw. 130 mV sind mit dem für Stickstoff-dotiertes Titandioxid gefundenen Wert von 50 mV vergleichbar.<sup>[4a]</sup> Mit der Annahme, dass der Abstand zwischen Flachbandpotential und Leitungsbandkante dieser vermutlich hochdotierten n-Halbleiterproben vernachlässigbar klein ist, lässt sich ableiten, dass die Valenzenbandkante in allen Proben bei  $+2.63$  V liegt.

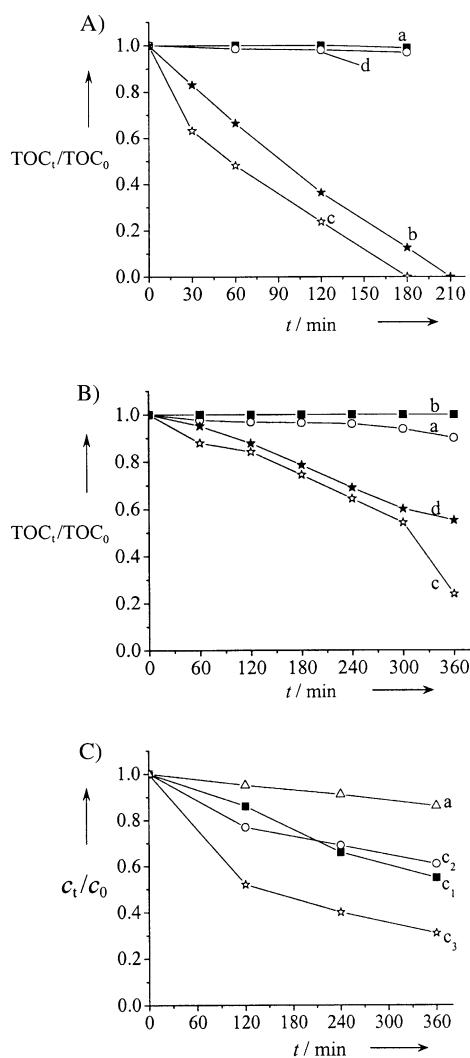
Da die Kohlenstoff-modifizierten Proben bereits bei 735 nm (1.70 eV) zu absorbieren beginnen (Abbildung 1), muss eine Vielfalt an Oberflächenzuständen vorhanden sein. Um deren ungefähre energetische Lage abzuschätzen, wurde die Wellenlängenabhängigkeit der Bildung des OH-Radikals in Gegenwart zweier unterschiedlicher Elektronenacceptoren und Benzoesäure als OH-Radikalfänger untersucht.

In Gegenwart von Sauerstoff wurde stets Salicylsäure erhalten, unabhängig davon, ob  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  bei Wellenlängen von  $\lambda \geq 320$  (3.88 eV), 455 (2.73 eV) oder 495 nm (2.51 eV) angeregt wurde. Dieser Befund wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass bei pH 7 das Reduktionspotential von  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$  bei  $-0.16$  V liegt.<sup>[19]</sup> Würde die Lichtabsorption bei der langwelligsten Anregung von Valenzenbandzuständen zu Oberflächenzuständen führen, die sich nahe an der Leitungsbandkante befinden, würde das Potential des eingefangenen Elektrons bei etwa  $+0.12$  V liegen und eine Reduktion von Sauerstoff und nachfolgende Bildung des OH-Radikals wäre nicht möglich. Im Unterschied dazu wird diese möglich, wenn die Lichtabsorption zwischen nahe an der Valenzenbandkante befindlichen Oberflächenzuständen und dem Leitungsband stattfindet, da in diesem Fall das Potential des Elektrons bei  $-0.39$  V zu liegen kommt. Im Einklang mit dieser Erklärung fand die Salicylsäurebildung nur dann mit Licht der kürzesten Wellenlänge statt, wenn Sauerstoff durch Tetranitromethan als Elektronenacceptor ersetzt wurde. Unter diesen Bedingungen der Band-Band-Anregung entsteht das OH-Radikal direkt durch Lochoxidation von Wasser bzw. Oberflächenhydroxygruppen (Abbildung 3). Dieser markante Unterschied deutet darauf hin, dass die Oberflächenzustände in der Nähe der Valenzenbandkante liegen, wie es auch aus Berechnungen gefolgt wurde.<sup>[4c]</sup>

In ersten Experimenten zur photokatalytischen Aktivität dieser neuen Materialien wurde der Abbau einiger typischer Luft- und Wasserschadstoffe durch künstliches und natürliches Licht untersucht. In Abbildung 4 A ist die Photomineralisierung des ubiquitären Wasserschadstoffs 4-Chlorphenol mit Kunstlicht ( $\lambda = 455$  nm) in Gegenwart unterschiedlicher Photokatalysatoren zusammengefasst.  $\text{TiO}_2\text{-C1a}$  und  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  bewirken bereits nach 210 bzw. 180 min eine vollständige Mineralisierung (Kurven b, c). Im Unterschied dazu führen  $\text{TiO}_2\text{-C2}$  und unmodifiziertes  $\text{TiO}_2$  zu keiner signifikanten Änderung des Gesamtgehalts an organischem Kohlenstoff (Kurven a, d), bewirken



**Abbildung 3.** Bildung von Salicylsäure (SA) beim Belichten von  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  in Gegenwart von Benzoesäure. a)  $\lambda \geq 495 \text{ nm}$ , unter  $\text{O}_2$ ; b)  $\lambda \geq 495 \text{ nm}$ , unter Ar und in Gegenwart von Tetranitromethan; c)  $\lambda \geq 320 \text{ nm}$ , unter Ar und in Gegenwart von Tetranitromethan.



**Abbildung 4.** A) Photomineralisierung von 4-Chlorphenol mit künstlichem sichtbarem Licht ( $\lambda = 455 \text{ nm}$ ,  $\text{TOC}_0$  und  $\text{TOC}_t$  = gesamter organischer Kohlenstoff zu  $t=0$  und  $t=t$ ). a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{TiO}_2\text{-C1a}$ , c)  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$ , d)  $\text{TiO}_2\text{-C2}$ . B) Photomineralisierung von 4-Chlorphenol (4-CP) und Remazolrot mit natürlichem Innenraumlicht. a)  $\text{TiO}_2/4\text{-CP}$  b)  $\text{TiO}_2/\text{Remazolrot}$ , c)  $\text{TiO}_2\text{-C1b}/4\text{-CP}$ , d)  $\text{TiO}_2\text{-C1b}/\text{Remazolrot}$ . C) Abbau der Luftschadstoffe Acetaldehyd (a und  $c_1$ , 5 Vol-%), Benzol ( $c_2$ , 5 Vol-%) und Kohlenmonoxid ( $c_3$ , 5 Vol-%) durch natürliches Innenraumlicht in Gegenwart von Titandioxid (a) und  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  (c).

aber eine geringfügige Konzentrationsabnahme von 4-Chlorphenol. Die entsprechenden Anfangsgeschwindigkeiten sind mit  $\text{TiO}_2\text{-C1a}$  und  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  allerdings 30- bzw. 60-mal größer (Tabelle 1). Die doppelt so hohe Aktivität von  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  korreliert nicht mit seinem im Vergleich zu  $\text{TiO}_2\text{-C1a}$  weitaus kleineren Kohlenstoffgehalt. Sie könnte auf seiner höheren Kristallinität beruhen, wie aus einem Vergleich der XRD-Aufnahmen geschlossen werden kann.

Die überlegene photokatalytische Aktivität der Kohlenstoff-dotierten Katalysatoren kommt noch eindrucksvoller zur Geltung, wenn die Abbauprozesse im diffusen Tageslicht von Innenräumen durchgeführt werden. In Fällen wässriger Lösungen werden z. B. 4-Chlorphenol und der Azofarbstoff Remazolrot ausschließlich in Gegenwart von  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  effizient mineralisiert (Abbildung 4B, Kurven c, d), während unmodifiziertes Titandioxid nahezu inaktiv ist (Kurven a, b). Aber auch in der Gasphase werden Schadstoffe wie Acetaldehyd, Benzol und Kohlenmonoxid in Gegenwart von  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  auf Filterpapierträger durch das Tageslicht photokatalytisch oxidiert (Abbildung 4C).

### Experimentelles

Herstellung der Photokatalysatoren: Eine Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid (0.25 M) wurde tropfenweise zu 200 mL Titanetetrachlorid (0.25 M) bei 0°C gegeben, bis ein pH-Wert von 5.5 erreicht war. Nach 24-stündiger Alterung der Suspension bei Raumtemperatur wurde abfiltriert und der Niederschlag an der Luft bei 70°C getrocknet, zu einem feinen Pulver verrieben und im Muffelofen bei 400°C 0.25 und 1 h sowie bei 550°C 4 h calciniert (Aufheizgeschwindigkeit 5°C min⁻¹).

Photochemische Experimente: Photomineralisierungen in wässriger Phase wurden in einer wassergekühlten zylindrischen Küvette (15 mL) mit 15 mg Katalysator und unter Anwendung eines Magnetrührers durchgeführt. Zur Wellenlängenselektion wurden entsprechende Kantfilter zwischen Küvette und Lampe eingefügt (Osram-XBO-150W-Xenon-Kurzbogenlampe). Salicylsäure wurde anhand ihrer intensiven Fluoreszenz bei 400–420 nm bestimmt.<sup>[2a]</sup> Tageslichtexperimente wurden mit dem durch das Fenster einfallenden diffusen Licht (4–10 W m⁻² bei 400–1200 nm) durchgeführt. Reaktionen in Lösung wurden in einem Erlenmeyerkolben (50 mg  $\text{TiO}_2\text{-C1b}$  und 50 mL einer  $2.5 \times 10^{-4}$  M Lösung von 4-Chlorphenol oder einer  $1 \times 10^{-4}$  M Lösung von Remazolrot) ausgeführt. Für die Reaktionen in der Gasphase wurde ein 1-L-Rundkolben verwendet, in dem der Photokatalysator (12 mg) auf einem Rundfilter (11 cm Durchmesser) aufgebracht war; die Abnahme der Substratkonzentration und die  $\text{CO}_2$ -Bildung wurden IR-spektroskopisch gemessen.

Eingegangen am 4. April 2003 [Z51577]

**Stichwörter:** Dotierung · Halbleiter · Kohlenstoff · Photokatalyse · Titandioxid

- [1] D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2363.
- [2] a) H. Kisch, L. Zang, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3201; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3034; b) L. Zang, C. Lange, W. F. Maier, I. Abraham, S. Storck, H. Kisch, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10765; c) L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, H. Kisch, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 379; d) W. Macyk, H. Kisch, *Chem.*

Eur. J. **2001**, 7, 1862; e) G. Burgeth, H. Kisch, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 41.

- [3] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W. F. Maier, *Appl. Catal. B* **2001**, 32, 215.
- [4] a) S. Sakthivel, H. Kisch, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 487; weitere Synthesen siehe: b) S. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 123, 126; c) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, A. Aoki, Y. Taga, *Science* **2001**, 293, 269; d) T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, A. Aoki, Y. Taga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, 40, 561.
- [5] A. Fujishima, K. Kohayakawa, K. Honda, *J. Electrochem. Soc.* **1975**, 122, 1487.
- [6] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler, Jr., *Science* **2002**, 297, 2243.
- [7] Relevante Atomprozente betragen: C1s 5.70, O1s 62.66, Ti2p 32.63 %. Wir danken Prof. P. Schmuki für diese Messungen.
- [8] E. Papirer, R. Lacroix, J.-B. Donnet, G. Nanse, P. Fioux, *Carbon* **1995**, 33, 63.
- [9] C. S. Gopinath, S. G. Hegde, A. V. Ramaswamy, S. Mahapatra, *Mater. Res. Bull.* **2002**, 37, 1323.
- [10] Die Hydrolyse mit Natriumcarbonat ergibt keinen mit sichtbarem Licht aktiven Photokatalysator.
- [11] S. Gablenz, H.-P. Abicht, E. Pippel, O. Lichtenberger, J. Woltersdorf, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, 20, 1053.
- [12] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanuc, *Phys. Status Solidi* **1966**, 15, 627.
- [13] B. Karvaly, I. Hevesy, *Z. Naturforsch. A* **1971**, 26, 245.
- [14] Die Werte entsprechen dem Beginn der Absorption bei 392, 411, 399 bzw. 391 nm.
- [15] J. R. White, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1947.
- [16] A. M. Roy, G. C. De, N. Sasmal, S. S. Bhattacharyya, *Int. J. Hydrogen Energy* **1995**, 20, 627. Das Pulver (30 mg) wurde in 50 mL einer  $\text{KNO}_3$ -Lösung (0.1M) suspendiert, die 6 mg Methylviologen enthielt;  $\lambda_{\text{irr}} = 320 \text{ nm}$ .
- [17] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6716.
- [18] M. D. Ward, J. R. White, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 27.
- [19] D. T. Sawyer, J. S. Valentine, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 393.