

Ein hocheffizienter Photokatalysator – hydriertes schwarzes TiO₂ für die photokatalytische Wasserspaltung

Yun Hang Hu*

Wasserstoff · Hydrierung · Photokatalysatoren ·
TiO₂ · Wasseraufspaltung

Fujishima und Honda entdeckten 1972 die photokatalytische Wasserspaltung an TiO₂-Elektroden und läuteten damit eine neue Ära in der heterogenen Photokatalyse ein.^[1] Ihre Entdeckung löste weltweite Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der TiO₂-basierten Photokatalyse zur Energieumwandlung und -speicherung aus.^[2–5] TiO₂ weist jedoch eine große Bandlückenenergie auf (3.0 eV für Rutil und 3.2 eV für Anatas) und absorbiert somit kein sichtbares Licht. Folglich liegt der Wirkungsgrad für die Photoumwandlung bei 1.5 AM (air mass = Luftmasse) globaler Sonneneinstrahlung bei unter 2.2 %^[6] und ist damit viel geringer als derjenige von Referenzanwendungen (10 %), bei denen Wasserstoff mithilfe von Sonnenenergie erzeugt wird.^[7] Es wurden zwei Strategien entwickelt, um die Anwendungsbreite von Materialien auf TiO₂-Basis auf den Bereich des sichtbaren Lichts auszuweiten (ca. 45 % der gesamten Sonnenenergie): 1) Verschiebung des Valenzbandes durch Einführung von Nichtmetallionen (z. B. C, N und S) in das TiO₂, um Akzeptorzustände über dem Valenzband zu erzeugen,^[8–13] und 2) Bildung von Donorzuständen unterhalb des Leitungsbandes von TiO₂ durch Einführung von Metallionen in das TiO₂.^[14] Unlängst wurde nachgewiesen, dass durch die Hydrierung von TiO₂ dessen Photoabsorption und photokatalytische Aktivität bei der Wasserspaltung unter Produktion von H₂ gesteigert wurden.^[15–17]

Um die Absorption von TiO₂ im sichtbaren und infraroten Bereich zu erhöhen, entwickelten Mao und Mitarbeiter einen neuen Ansatz. Ihr Ziel bestand darin, fehlgeordnetes Nanophasen-TiO₂ herzustellen und gleichzeitig durch die Hydrierung von TiO₂-Nanokristallen eine Dotierungssubstanz einzuführen.^[15] Sie synthetisierten das Nanophasen-TiO₂ durch 24-stündiges Erhitzen einer Vorstufenlösung (aus Titan(IV)-isopropylat, Ethanol, Salzsäure, deionisiertem Wasser und einem organischen Templat, Pluronic F127) auf 40 °C, nachfolgende 24-stündige Verdampfung und Trocknung bei 110 °C sowie abschließendes sechsständiges Glühen bei 500 °C. Die erhaltenen TiO₂-Nanopartikel waren hochkristallin mit einer Anatas-Struktur und einer durchschnittlichen Kristallgröße von ca. 8 nm. Bei der Hydrierung der TiO₂-Probe bei 20 bar

und ca. 200 °C über fünf Tage entstanden zwei Phasen: kristalline TiO₂-Quantenpunkte (oder Nanokristalle) als Kern und eine hochgradig ungeordnete Oberflächenschicht (ca. 1 nm dick) mit Wasserstoffdotanden. Im Ergebnis verschiebt sich die optische Absorption eines solchen hydrierten TiO₂-Nanokristalls vom ultravioletten (UV-) in den kurzwelligen Infrarotbereich, begleitet von einer drastischen Farbänderung von Weiß nach Schwarz (Abbildung 1). Die optische Lücke der hydrierten schwarzen TiO₂-Nanokristalle beträgt ca. 1.0 eV und ist somit deutlich geringer als die der unbehandelten TiO₂-Probe (3.30 eV). Ferner zeigt das hydrierte schwarze TiO₂ eine ausgezeichnete Aktivität und Stabilität bei der photokatalytischen Produktion von Wasserstoff aus Wasser. Bei simulierter Sonnenbestrahlung (ca. eine Sonnenleistung) wurden aus 0.02 g schwarzen TiO₂-Nanokristallen mit 0.6 Gew.-% Pt aus Wasser mit Methanol als Opferreagens 0.2 mmol H₂ pro Stunde produziert (d. h. 10 mmol h^{–1} pro g Kat.). Diese Wasserstoffproduktion ist ungefähr zwei Größenordnungen schneller als die der meisten Halbleiterphotokatalysatoren.^[2,18] Der Wirkungsgrad der Energieumwandlung (also das Verhältnis aus der Energie des produzierten Wasserstoffs und der Energie des einfallenden Sonnenlichts) betrug 24 %. Während der 15 Testzyklen in 15 Tagen blieb die hohe H₂-Ausbeute ohne Katalysatorregenerierung unvermindert, was auf eine außerordentliche Stabilität des schwarzen TiO₂ schließen lässt. Unter den gleichen experimentellen Bedingungen konnte aus den nichtmodifizierten weißen TiO₂-Nanokristallen mit Pt kein H₂ gewonnen werden.

Li et al. deckten den bedeutsamen Einfluss der Wasserstoffbehandlung auf die photokatalytischen Eigenschaften von Rutil-TiO₂-Nanodrähten (mit 100–200 nm Durchmesser) auf, die auf einem Glassubstrat aus fluordotiertem Zinnoxid (FTO) hergestellt wurden.^[16] Die Autoren beobachteten, dass sich die Farbe der wasserstoffbehandelten Rutil-TiO₂-Nanodrahtfilme von Weiß (unbehandelte Probe) nach gelblich Grün (350 °C) und schließlich Schwarz (450 °C oder höher) veränderte. Bei simulierter Sonnenlichtbestrahlung (100 mW cm^{–2}) ist die Photostromdichte der hydrierten TiO₂-Nanodrahtproben mindestens zweimal höher als die von reinen TiO₂-Nanodrähten. Zudem erhöht sich die Photostromdichte, wenn die Wasserstoff-Glühtemperatur auf bis zu 350 °C steigt. Die gemessenen Photoströme an der Photoanode, die aus den hydrierten TiO₂-Nanodrahtfilmen hergestellt wurde, sind für jeden Zyklus der Gasproduktion (H₂ und

[*] Prof. Y. H. Hu
Department of Materials Science and Engineering
Michigan Technological University
Houghton, MI 49931 (USA)
E-Mail: yunhangh@mtu.edu

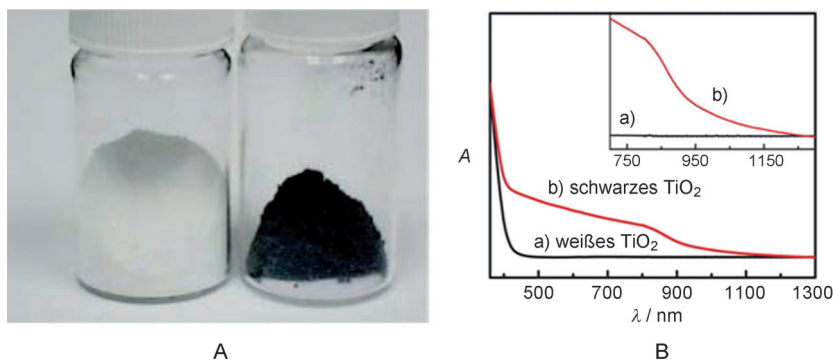


Abbildung 1. A) Nichtmodifizierte weiße sowie hydrierte schwarze TiO_2 -Nanokristalle. B) Absorption der weißen und schwarzen TiO_2 -Nanokristalle [aus Lit. [15] mit Genehmigung der American Association for the Advancement of Science].

O_2) ungefähr gleich, was für eine ausgezeichnete Stabilität spricht. Huang et al. bewerteten auch den Einfluss der Wasserstoffbehandlung auf die photokatalytische Aktivität von Anatas- TiO_2 -Nanodrähten^[17] und zeigten dabei, dass die Wasserstoffbildung (2.15 mmol h^{-1} pro g Kat.) über hydrierten TiO_2 -Nanodrähten 3.2 und 3.8 mal schneller verläuft als über luftbehandeltem TiO_2 oder handelsüblichem TiO_2 (P25). Außerdem beobachteten Li et al. eine ähnliche Wirkung der Wasserstoffbehandlung auf die Photoeigenschaften und die Photokatalyse von TiO_2 -Anatas-Nanoröhren.^[16]

Die verbesserte Absorption von sichtbarem Licht durch hydriertes schwarzes TiO_2 wurde zwei Faktoren zugeschrieben: 1) Oberflächenfehlordnung^[15] und 2) Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen.^[16] Mao et al. zeigten, dass die durch die Wasserstoffbehandlung bedingte Oberflächenfehlordnung von Anatas- TiO_2 -Nanopartikeln eine Verschiebung der Valenzbandposition um 2.18 eV bewirkt.^[15] Im Ergebnis wurde die Energielücke zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband dermaßen verringert, dass sie für die Absorption von sichtbarem und infrarotem Licht klein genug wurde. Li et al. fanden jedoch heraus, dass Rutil- TiO_2 -Nanodrähte mit und ohne Wasserstoffbehandlung dasselbe Valenzband aufweisen.^[16] Daher schrieben sie die Absorption von sichtbarem und infrarotem Licht der Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen im hydrierten Rutil- TiO_2 zu. Die Energieniveaus der Sauerstoff-Fehlstellen liegen ungefähr 0.75 und 1.18 eV unter dem Leitungsband von wasserstoffreduzierten Rutil- TiO_2 -Einkristallen.^[19] Die Absorptionen von sichtbarem Licht und kurzwelligem Infrarotlicht werden mit Übergängen vom TiO_2 -Valenzband zu den Sauerstoff-Fehlstellenniveaus oder von den Sauerstoff-Fehlstellen zum TiO_2 -Leitungsband in Verbindung gesetzt.^[19–21]

Interessanterweise wurde herausgefunden, dass die drastische Zunahme bei der Absorption von sichtbarem Licht durch hydriertes schwarzes TiO_2 nicht hauptsächlich zur verbesserten Photoaktivität beiträgt.^[15–17] Wie von Mao und Mitarbeitern gezeigt wurde, bewirkte eine Filterung von einfallendem Sonnenlicht in der Art, dass nur das sichtbare und das infrarote Licht das hydrierte TiO_2 und Pt erreichten, einen Abfall der Geschwindigkeit der Wasserstoffbildung von 10 auf 0.1 mmol h^{-1} pro g Kat.^[15] Ein ähnlicher Befund wurde von Huang et al. erhalten.^[17] Bei der Einstrahlung von ausschließlich sichtbarem Licht verringerte sich die Geschwin-

digkeit der photokatalytischen H_2 -Bildung über hydrierten TiO_2 -Nanodrähten von 2.15 auf 0.12 mmol h^{-1} pro g Kat.^[17] Diese Befunde sind in Einklang mit den von Li et al.^[16] berichteten IPCE-Messungen (incident-photon-to-current-conversion efficiency = Wirkungsgrad der Umwandlung eines einfallenden Photons in Strom). Für hydrierte TiO_2 -Nanodrähte sind die IPCE-Werte im Wellenlängenbereich von 300 bis 370 nm höher als 95% , was zeigt, dass das UV-Licht wirksam für die Wasserspaltung genutzt wird.^[16] Im Unterschied dazu verringert sich der IPCE-Wert von ungefähr 95% bei 370 nm auf ungefähr 1% bei 420 nm . Damit wird bestätigt, dass die verbesserte photokatalytische Aktivität des hydrierten TiO_2 hauptsächlich auf die verbesserte IPCE im UV-Bereich zurückzuführen ist. Ferner haben elektrochemische Impedanzmessungen gezeigt, dass die Wasserstoffbehandlung von TiO_2 -Nanodrähten deren Donordichten erhöht.^[16] Es wurde nachgewiesen, dass die Sauerstoff-Fehlstellen in TiO_2 Elektronendonoren sind,^[22] und man geht davon aus, dass sie zur verbesserten Donordichte im hydrierten TiO_2 beitragen.^[16] Die erhöhte Donordichte kann den Ladungstransport im TiO_2 verbessern und das Fermi-Niveau von TiO_2 zum Leitungsband hin verschieben.^[19] Solch eine Verschiebung des Fermi-Niveaus kann die Ladungstrennung an der Halbleiter/Elektrolyt-Schnittstelle erleichtern. Daher wird angenommen, dass die Verbesserungen von Ladungstrennung und -transport die wesentlichen Gründe für die beobachtete IPCE-Erhöhung im UV-Bereich sind.^[16] Ist allerdings die Konzentration der Sauerstoff-Fehlstellen zu hoch, können die Defekte auch als Ladungsrekombinationszentren wirken und so die photokatalytischen Leistungen verschlechtern.

Die bemerkenswerte Verbesserung von TiO_2 bezüglich der Absorption von sichtbarem Licht und der Photokatalyse durch Wasserstoffbehandlung ist ein wirklicher Durchbruch bei der photokatalytischen Wasserspaltung und verbessert die Möglichkeiten der H_2 -Produktion mithilfe von Sonnenenergie. Das hydrierte schwarze TiO_2 nutzt jedoch das sichtbare Licht nicht vollständig für den photokatalytischen Prozess, da seine verbesserte Photokatalyse hauptsächlich auf die IPCE-Erhöhung im UV-Bereich zurückzuführen ist. Dementsprechend bestünde eine interessante und wichtige Forschungsaufgabe darin, die photokatalytische Aktivität des hydrierten schwarzen TiO_2 im Bereich des sichtbaren Lichts zu steigern. Vor kurzem haben Mullins et al. über einen synergistischen

Effekt nach der Umsetzung von TiO_2 -Nanodrähten mit H_2 und NH_3 berichtet, durch den die Effizienz der Wasser-Photooxidation bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht erheblich verbessert wurde.^[23] Dies könnte ein neuer Ansatz für die weitere Verbesserung der photokatalytischen Eigenschaften von TiO_2 sein.

Eingegangen am 8. August 2012

Online veröffentlicht am 5. November 2012

-
- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37–38.
- [2] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891–2959.
- [3] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735–758.
- [4] A. J. Bard, *Science* **1980**, 207, 139–144.
- [5] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, E. Pelizzetti, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, 69, 57–128.
- [6] A. B. Murphy, P. R. F. Barnes, L. K. Randeniya, I. C. Plumb, I. E. Grey, M. D. Horne, J. A. Glasscock, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, 31, 1999–2017.
- [7] A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 141–145.
- [8] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **2001**, 293, 269–271.
- [9] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler, Jr., *Science* **2002**, 297, 2243–2245.
- [10] X. Chen, C. Burda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5018–5019.
- [11] J. H. Park, S. Kim, A. J. Bard, *Nano Lett.* **2006**, 6, 24–28.
- [12] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 454–456.
- [13] S. Hoang, S. Guo, N. T. Hahn, A. J. Bard, C. B. Mullins, *Nano Lett.* **2012**, 12, 26–32.
- [14] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69–96.
- [15] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, S. S. Mao, *Science* **2011**, 331, 746–750.
- [16] G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R. C. Fitzmorris, C. Wang, J. Z. Zhang, Y. Li, *Nano Lett.* **2011**, 11, 3026–3033.
- [17] Z. Zheng, B. Huang, J. Lu, Z. Wang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, M. Whangbo, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5733–5735.
- [18] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 253–278.
- [19] D. C. Cronemeyer, *Phys. Rev.* **1959**, 113, 1222–1226.
- [20] W. T. Kim, C. D. Kim, Q. W. Choi, *Phys. Rev. B* **1984**, 30, 3625–3628.
- [21] A. Naldon, M. Allieta, S. Santangelo, M. Marelli, F. Fabbri, S. Cappelli, C. L. Bianchi, R. Psar, V. D. Santo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7600–7633.
- [22] A. Janotti, J. B. Varley, P. Rinke, N. Umezawa, G. Kresse, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 085212.
- [23] S. Hoang, S. P. Berglund, N. T. Hahn, A. J. Bard, C. B. Mullins, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3659–3662.
-