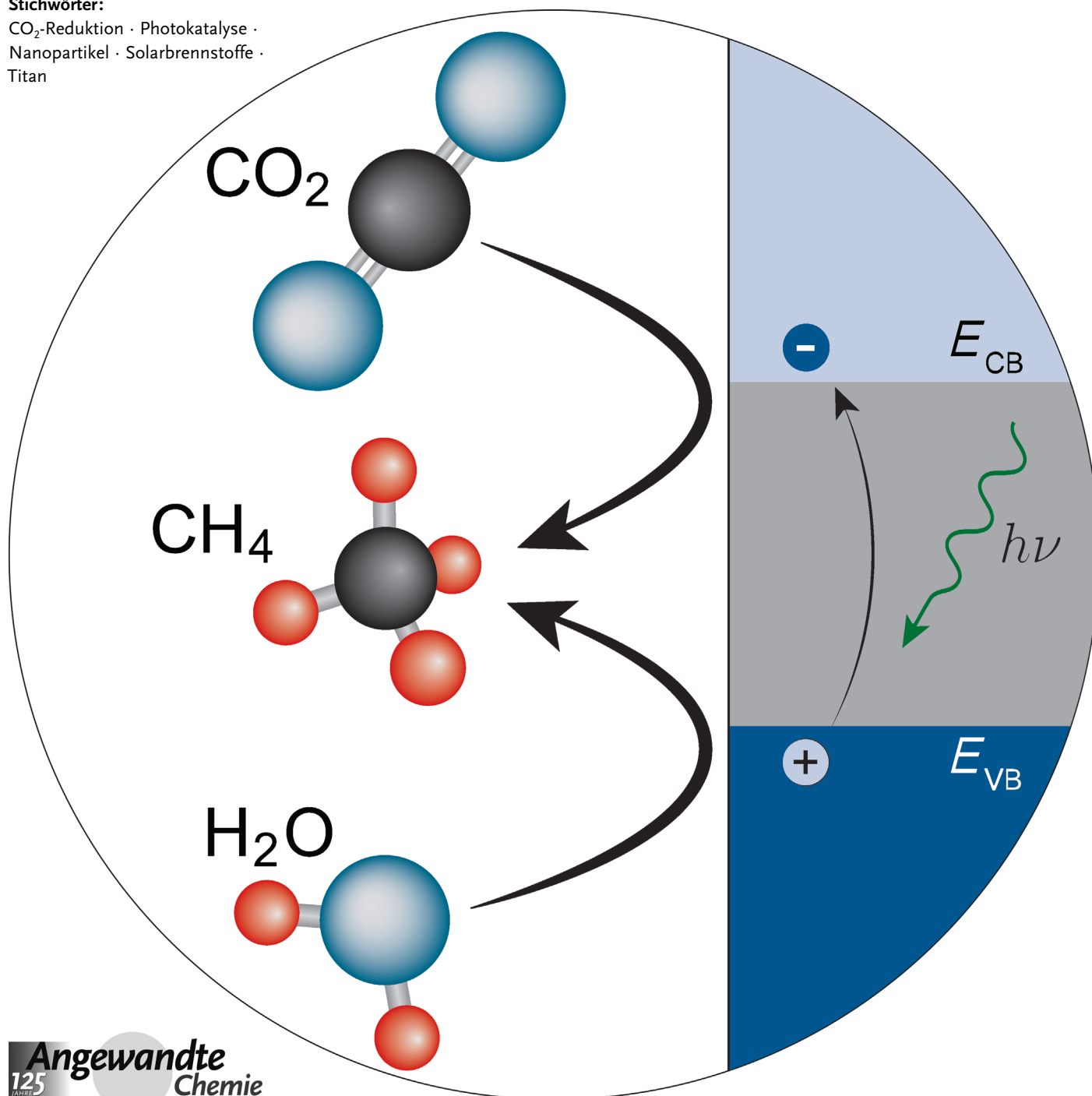


Photokatalytische Reduktion von CO₂ an TiO₂ und anderen Halbleitern

Severin N. Habisreutinger, Lukas Schmidt-Mende* und Jacek K. Stolarczyk*

Stichwörter:

CO₂-Reduktion · Photokatalyse · Nanopartikel · Solarbrennstoffe · Titan



Der kontinuierliche Anstieg der Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre sowie die zunehmende Ressourcenverknappung fossiler Brennstoffe vergrößern die Sorge um das Klima und die Energieversorgung der Zukunft. Eine Antwort auf beide Probleme liefert die mit Sonnenenergie betriebene photochemische Gewinnung von Brennstoffen wie Methan und Methanol aus CO₂. Mit dieser Methode lässt sich Sonnenenergie zudem in chemischer Form speichern und transportieren. In diesem Aufsatz werden aktuelle Konzepte der photokatalytischen CO₂-Reduktion an TiO₂ und anderen Metalloxiden, Oxynitriden, Sulfiden und Phosphiden präsentiert. Der Fokus der besprochenen Forschungsarbeiten liegt dabei meist auf der Entwicklung neuer nanostrukturierter photokatalytischer Materialien und mechanistischen Untersuchungen des Prozesses, von der Lichtabsorption über Ladungstrennung und -transport bis zu den Reaktionswegen der CO₂-Reduktion. Zudem werden die Effizienzmessgrößen, mit denen gegenwärtig die Effizienz des Prozesses quantifiziert wird, ausführlich diskutiert.

1. Einleitung

Die Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energieträger kann Teil einer nachhaltigen Energiewirtschaft werden, die den steigenden globalen Energiebedarf deckt, ohne sich negativ auf Klima und Ressourcen auszuwirken. Die genutzte Energieleistung betrug 2010 im Durchschnitt 15–17 TW^[1] und wird 2050 laut Prognose auf 25–27 TW ansteigen.^[2] 2011 wurden 81 % des Energiebedarfs durch fossile Energieträger gedeckt, wogegen erneuerbare Energiequellen für 13 % aufkamen.^[3] Durch den forcierten Ausbau erneuerbarer Energiequellen wird ihr Anteil in Zukunft ansteigen, jedoch wird davon ausgegangen, dass maximal 20 TW aus Wind- und Gezeitenkraft sowie Biomasse und Geothermie gewonnen werden können.^[4] Im Unterschied dazu ist die Sonne eine nahezu unerschöpfliche Energiequelle. Die Menge an Sonnenenergie, die in einer Stunde die Erde erreicht, entspricht in etwa dem gesamten globalen Energieverbrauch eines Jahres.^[2] Dies bedeutet, dass bei einer Umwandlung von 10 % der Sonnenenergie, die auf 0,3 % der Landfläche auftrifft, der gesamte für 2050 prognostizierte Energiebedarf gedeckt werden würde.

Die Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen zur Energiegewinnung führt zu einem jährlichen Ausstoß von 30,4 Gt an Kohlendioxid in die Atmosphäre.^[3] Menschliche Aktivitäten sind gegenwärtig für einen jährlichen Ausstoß von 37 Gt CO₂ verantwortlich.^[5] Diese Zahl wird bis 2035 abhängig von den Entscheidungen der Politik auf 36–43 Gt anwachsen, auch bei einem deutlichen Ausbau der erneuerbaren Energien.^[3] Der natürliche Kohlenstoffzyklus aus CO₂-Ausstoß und -Wiederaufnahme (Fixierung durch Pflanzen und Mikroorganismen sowie unterirdische Anorganisierung) umfasst eine Gesamtmenge von ca. 90 Gt,^[6] und es ist entsprechend davon auszugehen, dass sich die anthropogenen Emissionen erheblich auf das natürliche Gleichgewicht auswirken. Die Atmosphärenkonzentration an CO₂ hat einen

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	7517
2. Mechanismus	7519
3. Effizienzmaße	7527
4. Photokatalytische Reduktion von CO ₂ an Halbleitern	7530
5. Schlussfolgerungen und Ausblick	7551

drastischen Anstieg von einem präindustriellen Wert von $\delta = 270$ ppm^[6] auf nahezu $\delta = 395$ ppm (2012) erlebt.^[7] Dieser Wert liegt deutlich außerhalb der natürlichen Fluktuationen der atmosphärischen CO₂-Konzentration ($\delta = 180$ –300 ppm) der letzten

800 000 Jahre.^[7a] Das Verhältnis von Borisotopen in Planktonschalen deutet zudem darauf hin, dass es sich um die höchste CO₂-Konzentration der letzten 15 Millionen Jahre handelt.^[8] Da der Treibhausgaseneffekt als einer der Hauptfaktoren des menschengemachten Klimawandels gilt, gibt der ungebremste Anstieg der CO₂-Konzentration Anlass zur Besorgnis.^[5,9] Sequestrierung als Mittel gegen die Folgen zunehmender CO₂-Emissionen ist ausgiebig untersucht worden, erweist sich jedoch als sehr energieintensiv und anfällig für Lecks, bei denen große Mengen CO₂ zurück in die Atmosphäre gelangen.^[10]

Eine Möglichkeit, dem CO₂-Anstieg zu begegnen, wäre die Nutzung von Sonnenenergie zur photochemischen Reduktion von CO₂ zu Methanol oder Methan. Zur Energiegewinnung werden diese „Solarbrennstoffe“^[11] verbrannt, wobei das CO₂ wieder freigesetzt wird. Dies geschieht jedoch innerhalb des geschlossenen Kohlenstoffzyklus, bei dem kein externes CO₂ fossiler Energieträger in den Kreislauf eingeführt wird. Der Begriff „Methanol-Wirtschaft“ beschreibt solch einen Kreislauf, bei dem aus CO₂ gewonnenes Methanol der Hauptenergieträger ist.^[12] Ein zusätzlicher Vorteil dieses Ansatzes ist seine direkte Kompatibilität mit der vorhandenen Infrastruktur von Energieproduktion und -transport.

[*] S. N. Habisreutinger,^[†] Prof. L. Schmidt-Mende, Dr. J. K. Stolarczyk
Department für Physik und Center for Nanoscience (CeNS),
Ludwig-Maximilians-Universität (LMU) München
Amalienstraße 54, 80799 München (Deutschland)
E-Mail: jacek.stolarczyk@physik.uni-muenchen.de
S. N. Habisreutinger,^[†] Prof. L. Schmidt-Mende
Fachbereich Physik, Universität Konstanz
Universitätsstraße 10, 78457 Konstanz (Deutschland)
E-Mail: Lukas.Schmidt-Mende@uni-konstanz.de

[†] Aktuelle Adresse: Clarendon Laboratory,
Department of Physics, University of Oxford
Parks Road, Oxford, OX1 3PU (Großbritannien)

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Umwandlung von CO_2 in flüssige oder gasförmige Brennstoffe ist die Speicherbarkeit von Sonnenenergie in Form chemischer Verbindungen. Erneuerbare Energiequellen haben häufig den Nachteil, dass sie nur zeitweise und unzuverlässig Energie liefern können. Solarbrennstoffe können genau dieses Defizit wettmachen, da sie Energie langfristig zu speichern vermögen. Außer dem Einsatz als Brennstoffe lassen sich die Produkte aus der CO_2 -Umwandlung auch als Grundbausteine der chemischen Synthese verwenden. Aus einem Abfallprodukt mit schädlichen Folgen für den gesamten Planeten wird so ein wertvolles Kohlenstoffrohmaterial, das auch in diesem Bereich fossile Energieträger ersetzen könnte.^[6,13] Es wurden ebenfalls einige Ansätze vorgeschlagen, bei denen die chemische Umwandlung von CO_2 (z. B. zur Synthese von Harnstoff) mit einer Änderung der Reduktionsstufe von Kohlenstoff kombiniert wird.^[14]

Gegenwärtig werden verschiedene Strategien untersucht, mit denen CO_2 durch Sonnenlicht reduziert werden soll. Zum Beispiel wird Licht in photovoltaischen Zellen zunächst in Elektrizität umgewandelt, die anschließend dazu genutzt wird, um CO_2 an Metallelektroden elektrochemisch zu reduzieren.^[15] Der so gewonnene Strom kann auch in Elektro-Bioreaktoren eingesetzt werden, um CO_2 durch chemolithoautotrophe Mikroorganismen zu reduzieren.^[16] Eine zweite Möglichkeit sind photoelektrochemische Zellen, in denen die separaten Funktionen von Lichtumwandlung und Katalyse in einem Gerät zusammengefasst werden, wobei für die katalytische Reduktion das Anlegen einer externen Spannung notwendig ist.^[17] Für die dritte Option wird zunächst Wasser photokatalytisch gespalten. Mit dem so generierten Wasserstoff wird CO_2 katalytisch zu nützlichen Che-

mikalien hydriert, die als Synthesebausteine oder als Brennstoffe verwendet werden können.^[18] Dieser Ansatz nutzt die Fortschritte, die bereits im Bereich der photokatalytischen H_2 -Produktion erzielt worden sind, und vermeidet die Probleme, die mit der Speicherung von Wasserstoff einhergehen.^[19] Beim vierten Ansatz wird CO_2 direkt photokatalytisch an molekularen Katalysatoren reduziert.^[15b,20] Dieser homogene Prozess wird meistens durch Metallkomplexe katalysiert, die als Antennen wie auch als Katalysatoren fungieren. Der Nachteil dieser Methode ist die Abhängigkeit von seltenen und teuren Metallen wie Ruthenium und Rhenium.^[21]

In diesem Aufsatz wird der Prozess der heterogenen photokatalytischen Reduktion von CO_2 an Halbleitern besprochen. Im Unterschied zum homogenen Prozess läuft die Reaktion an der Grenzfläche zwischen zwei Medien in verschiedenen Phasen ab. Das photokatalytische Material ist häufig ein Hybridmaterial, das Licht absorbiert, die lichtzeugten Ladungsträger trennt und sie an die Oberfläche transportiert, an der die Katalysereaktion abläuft.^[22] Die Hauptkomponente bildet dabei ein Halbleiter wie TiO_2 , ZnS oder InTaO_4 , in dem die ersten drei Prozesse stattfinden, wobei in manchen Systemen ein weiteres Material für die Absorption besonders im sichtbaren Bereich des Spektrums eingesetzt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Katalyse ist meistens deutlich höher an der Oberfläche eines Kokatalysators, wobei die Reaktion prinzipiell auch direkt an der Halbleiteroberfläche stattfinden kann. Nanopartikel (NPs) aus Metallen (Pt, Pd, Cu, Ni usw.) oder Metalloxiden (NiO , RuO_2), die mit dem Halbleiter eine Hybridstruktur bilden, werden typischerweise als Kokatalysatoren eingesetzt. In den vergangenen Jahren wurde intensiv die Nanostrukturierung der Halbleitermaterialien als mögliche Strategie untersucht,



Severin Habisreutinger studierte Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München, an der er 2009 seinen B. Sc. und 2011 seinen M. Sc. in der Gruppe von Prof. Lukas Schmidt-Mende erhielt. Zu seinen Forschungsinteressen gehören unter anderem photokatalytische Reaktionen an metalldotierten TiO_2 -Partikeln. Gegenwärtig promoviert er an der University of Oxford bei Prof. Robin J. Nicholas.



Lukas Schmidt-Mende promovierte unter Anleitung von Prof. Sir Richard Friend an der University of Cambridge. Danach forschte er als Postdoktorand bei Prof. Michael Grätzel an der École Polytechnique Fédérale de Lausanne mit Schwerpunkt auf Festkörper-Farbstoffsolarzellen. Er kehrte anschließend nach Cambridge zurück, wo er erst als Marie Curie Fellow und später als University Research Fellow der Royal Society materialwissenschaftliche Forschungen betrieb. 2007 folgte er dem Ruf der Ludwig-Maximilians-Universität München auf eine W2-Stelle und übernahm 2011 eine W3-Professur an der Universität Konstanz. Dort leitet er die Gruppe „Hybride Nanostrukturen“ im Fachbereich Physik.



Jacek Stolarczyk studierte Chemie und Informatik an der Schlesischen Technischen Hochschule in Gliwice (Polen), von der er 2003 seinen Dokortitel in Chemie erhielt. Er forschte anschließend als Postdoktorand am University College Dublin und an der Dublin City University in Irland, bevor er in die Gruppe von Prof. Lukas Schmidt-Mende an die LMU wechselte. Gegenwärtig ist er leitender Forscher am Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik der Fakultät für Physik der LMU. Zu seinen Forschungsinteressen gehören Selbstorganisation und gesteuerte Aggregation von Nanostrukturen, die Modellierung der entsprechenden Wechselwirkungen sowie photokatalytische Reaktionen an Halbleiter-Nanopartikeln.

um Ladungstrennung und Transporteigenschaften des Materials zu verbessern sowie um seine effektive Oberfläche zu vergrößern.^[23]

Die photokatalytische Reduktion von CO₂ benötigt Multielektronentransfers und kann zur Entstehung verschiedener Endprodukte führen. Entscheidend sind dabei die Reaktionswege sowie die Zahl der transferierten Elektronen, die den endgültigen Oxidationszustand des Kohlenstoffs bestimmt. Kohlenmonoxid, Ameisensäure, Formaldehyd, Methanol, Methan, Ethan und Ethen wurden in den meisten Experimenten beobachtet, aber auch Oxalsäure, Acetaldehyd, Ethanol, höhere Alkohole und höhere Kohlenwasserstoffe ließen sich in manchen Systemen nachweisen. Da der Mechanismus dieses Prozesses sehr komplex ist, sind stark verzweigte Reaktionswege möglich, die gleichzeitig zu verschiedenen Endprodukten führen können. Viele Studien haben sich deshalb auf die genaue Untersuchung des Mechanismus und seiner Produktselektivität konzentriert.

Bei Reduktions-Halbreaktionen werden nur die lichterzeugten Elektronen aufgebraucht. In einem Idealszenario würde die Oxidations-Halbreaktion durch die Oxidation von Wasser mit den zugehörigen, lichterzeugten Löchern Wasserstoff oder Wasserstoffperoxid generieren. Dieser Prozess ist jedoch recht komplex, was in den intensiven Forschungsbemühungen im Bereich der Wasserspaltung deutlich wird.^[19,24] Nur sehr wenige Systeme konnten bisher konzipiert werden, in denen gleichzeitig CO₂ reduziert und Wasser oxidiert werden konnte. Deshalb steht im Bereich der CO₂-Konversion weiterhin die Reduktionsseite im Mittelpunkt, während die Oxidationsseite durch Oxidation eines Elektronendonors substituiert wird.

Eine katalytische Reaktion hat per Definition einen negativen Wert für die Differenz der Gibbs-Energie, $\Delta G^0 < 0$. Die Aufgabe des Katalysators ist es dabei, die kinetische Energiebarriere der Reaktion zu senken, ohne dabei beschädigt, aufgebraucht oder deaktiviert zu werden.^[25] Gemäß dieser Definition ist die photokatalytische CO₂-Reduktion kein katalytischer Prozess, da es sich um eine thermodynamisch nichtspontane Reaktion handelt, stattdessen läuft sie nur bei Zufuhr von externer Energie ab, $\Delta G^0 > 0$, die in diesem Fall durch die absorbierten Photonen geliefert wird. Dennoch wird die Reaktion als photokatalytisch bezeichnet, wobei die zugeführte Photonenenergie ignoriert wird. Aus diesem Grund wurde vorgeschlagen, die Reaktion eher als (künstliche) Photosynthese zu bezeichnen.^[26] In diesem Aufsatz haben wir uns auf den Begriff der Photokatalyse beschränkt – auch wenn der Begriff etwas weniger präzise sein mag, so hat er sich in dem Feld durchgesetzt und wird in diesem Sinne auch in den meisten Publikationen verwendet.

Trotz nahezu vierzig Jahre fortwährenden Forschungen befindet sich das Feld der photokatalytischen CO₂-Reduktion nach wie vor im Anfangsstadium einer Entwicklung, an deren Ende effiziente Reaktoren zur Energiegewinnung stehen könnten. Gegenwärtig übersteigen die höchsten Entwicklungsgeschwindigkeiten der Produkte selten den Bereich mehrerer μmol des Produkts (z.B. Methan) pro Stunde und pro Gramm des Photokatalysators. Dies wird damit begründet, dass der Prozess überaus komplex ist und nach wie vor eine Reihe von Fragen bezüglich des Mechanismus sowie des

Einflusses von Zusammensetzung und Aufbau des Photokatalysators ungeklärt ist. Der Report von Inoue et al., in dem das erste Mal CO₂ an verschiedenen Halbleitern durch UV-Bestrahlung reduziert wurde,^[27] wurde mit großer Begeisterung aufgenommen und bildete den Grundstein einer ganzen Reihe von Studien. In der Folge gelang jedoch keine unmittelbare deutliche Effizienzsteigerung, weshalb mit der Zeit das Interesse etwas nachließ. Das unaufhaltsame Ansteigen der atmosphärischen CO₂-Konzentration und die Suche nach alternativen Energiequellen hat in den vergangenen Jahren das Interesse jedoch neu entfacht. Gleichzeitig stehen inzwischen verbesserte Methoden zur Nanostrukturierung von Halbleitern und bessere Rechenleistungen für mechanistische Simulationen zu Verfügung. Die Zahl an Veröffentlichungen, von denen viele interessante neue Entwicklungen zu Tage bringen, scheint über die letzten Jahre exponentiell angewachsen zu sein. Es ist also davon auszugehen, dass in den kommenden Jahren deutlich effizientere Photokatalysatoren entwickelt werden können.

Dieser Aufsatz ist wie folgt aufgebaut: Der zweite Abschnitt befasst sich mit dem Mechanismus der Photokatalyse an Halbleitern, elektrochemischen Potentialen der CO₂-Reduktion und möglichen chemischen Reduktionswegen, die zur Bildung von Methan und Methanol führen. Dem folgt ein Abschnitt, in dem die Methoden zur Quantifizierung der Effizienz von heterogenen photokatalytischen Prozessen diskutiert werden. Dabei wird versucht, verschiedene Unklarheiten anzusprechen, die die direkte Vergleichbarkeit vieler Ergebnisse sehr erschweren und dadurch ein Hindernis für den Fortschritt des Feldes bedeuten. Der längste Abschnitt ist der vierte, in dem ein detaillierter Überblick über den gegenwärtigen Stand des Feldes der photokatalytischen CO₂-Reduktion an TiO₂ und weiteren Halbleitern gegeben wird. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei den Oxiden, Sulfiden und Phosphiden. Der letzte Abschnitt schließt diesen Aufsatz mit einer kurzen Zusammenfassung ab.

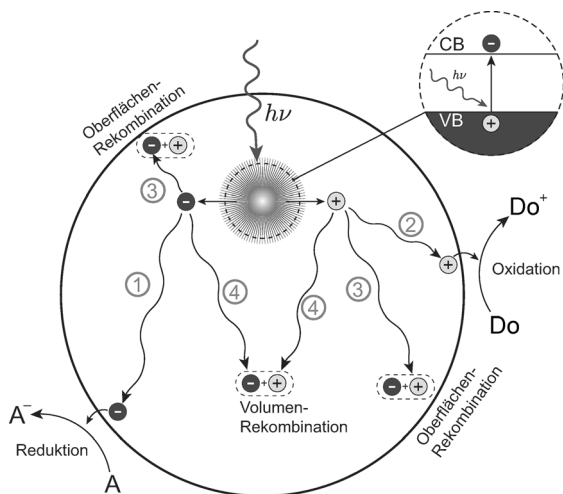
2. Mechanismus

2.1. Halbleiter als Photokatalysatoren

Halbleiter sind ein vielversprechendes Material für die Umwandlung von Licht in nutzbare Energie für verschiedene Anwendungen, da ihre Bandlücke – ein Energiebereich ohne verfügbare Elektronenzustände – in etwa dem Energiebereich von sichtbarem Licht entspricht.^[28] Die Energiezustände im Valenzband (VB) liegen unterhalb der Lücke und sind von Elektronen im Grundzustand besetzt. Zustände oberhalb der Bandlücke bilden das Leitungsband (CB) und sind alle unbesetzt bei $T=0$ K. Bei höheren Temperaturen werden manche der Elektronen thermisch in Zustände des CB angeregt, und die resultierende Elektronendichteverteilung wird durch das Fermi-Niveau des Halbleiters charakterisiert. Bei Absorption eines Photons mit der Energie gleich oder größer der Bandlücke wird ein Elektron aus dem VB in das CB angeregt, wobei es einen unbesetzten Zustand hinterlässt, der ein Quasi-Partikel darstellt und als Loch bezeichnet wird. Dies bedeutet, dass die Populationen beider Ladungsträger –

Elektronen und Löcher – in einem bestrahlten Halbleiter größer sind als in einem unbestrahlten Halbleiter im Gleichgewichtszustand. Der neue stationäre Zustand wird nun von Quasi-Fermi-Niveaus charakterisiert. Nachdem sie räumlich voneinander getrennt wurden, können die Ladungsträger an die Oberfläche des Photokatalysators migrieren und letztlich zu adsorbierten Molekülen transferiert werden, wodurch sie ihrer Ladung entsprechende Reduktions- oder Oxidationsreaktion initiieren.^[22a] Die tatsächlichen Reaktionszentren können direkt auf der Oberfläche des lichtabsorbierenden Halbleiters liegen. Sie können sich aber ebenso auf der Oberfläche des so genannten Kokatalysators, meistens Halbleiter- oder Metall-Nanopartikel, befinden.^[29] Die Aufgaben des Halbleiters sind, auftreffende Photonen zu absorbieren, Elektronen-Loch-Paare zu generieren und deren Trennung und Transport zu ermöglichen. Die Katalyse der Reaktion ist dagegen eine Funktion, die üblicherweise von einem anderen Material übernommen wird.

Der Bandlückenanregung und der Generierung von freien Ladungsträgern – einem Elektron und einem Loch – folgen verschiedene Abregungswege (Schema 1). Der erfolgreiche Ladungsträgertransfer zu einem Akzeptormolekül an der Oberfläche, der zu den gewünschten Redoxreaktionen (Wege 1 und 2) führt, konkurriert mit zahlreichen Rekombinationsprozessen.^[30] Die Ladungsträger können mit ihrem Pendant der entgegengesetzten Ladung an der Oberfläche (Weg 3, Oberflächen-Rekombination) oder im Innern des

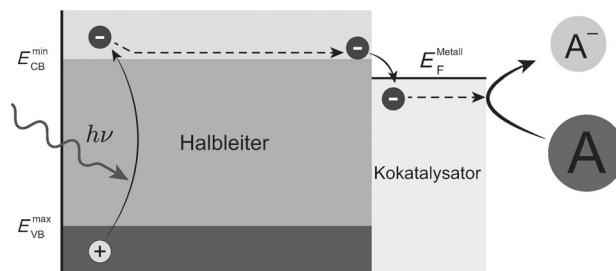


Schema 1. Lichtinduzierte Generierung eines Elektronen-Loch-Paars in einem Halbleiter mit seinen möglichen Zerrfällen. A = Akzeptor, Do = Donor. Wiedergabe aus Lit. [22a].

Halbleiters (Weg 4, Volumen-Rekombination) rekombinieren.

Beide Rekombinationsprozesse wirken sich negativ auf die Effizienz der photokatalytischen Reaktion aus. Ein Reihe von Faktoren liegt der Rekombinationsrate zugrunde, dazu gehören die Mobilität und Einfangrate der Ladungsträger, die Defektdichte des Halbleitergitters^[22b,25a,31] sowie die Grenzfläche mit einem Sekundärmaterial, die eine Elektronen-

oder Lochsenke darstellen kann.^[29,32] Im Falle von Metall-Nanopartikeln auf der Oberfläche werden Elektronen zum Metall transferiert, da seine Zustände des Fermi-Niveaus energetisch unterhalb der Bandkante des Halbleiters liegen.^[33] Dieser Effekt hat zur Folge, dass das Fermi-Niveau des Halbleiter-Metall-Hybrids energetisch nach oben verschoben wird, wodurch sein Potential negativer wird,^[29] d.h., die Hybridstruktur ist reduktiver als der Halbleiter allein. Dieser Weg ist in Schema 2 illustriert. Dies kann außerdem zur Bildung einer Schottky-Barriere an der Grenzfläche



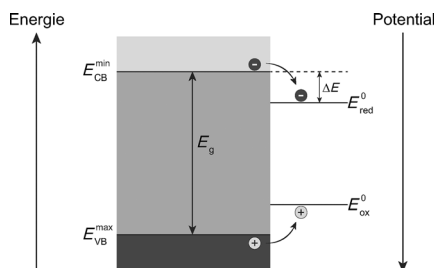
Schema 2. Transfer eines lichterzeugten Elektrons vom Halbleiter zu einem Akzeptormolekül über einen Metall-Kokatalysator.

zwischen Halbleiter und Metall führen, die die Ladungstrennung verbessert, da Elektronen sich in den energetisch günstigeren Zuständen des Metalls anhäufen, während die Löcher auf Zustände im Halbleiter beschränkt bleiben.^[34] Verbesserte Ladungstrennung hat den unmittelbaren Effekt, dass die Rekombinationsrate verringert und die Effizienz des Reaktionsprozesses gesteigert wird. Platinpartikel auf der Halbleiteroberfläche führten zudem zu einer Bandverschiebung, was eine beschleunigte Elektronenmigration nach sich zog.^[35]

Ein weiterer (nicht illustrierter) Prozess, durch den die Effizienz der photokatalytischen Reaktion weiter verringert werden kann, ist der Rücktransfer der Ladungsträger von den adsorbierten Molekülen zurück zum Halbleiter. Die durchschnittliche Strecke, die ein Ladungsträger zurücklegen kann, bevor er rekombiniert, ist die Diffusionslänge, ein materialabhängiger Parameter. Nanostrukturierte Materialien und speziell Nanopartikel haben diesbezüglich einen großen Vorteil, da sie meist ein sehr großes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis aufweisen. Damit verknüpft sind sehr kurze Wegstrecken, die ein lichterzeugter Ladungsträger zurücklegen muss, um bis an die Oberfläche zu gelangen. So steigt die Wahrscheinlichkeit, dass er die Oberfläche erreicht, ohne vorher zu rekombinieren. Zudem sind die reaktiven Oberflächen dieser Materialien sehr groß, was mit einer größeren Zahl an möglichen Reaktionszentren verknüpft ist.^[23]

Ein Maß für die Bereitschaft einer Substanz, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben, ist ihr Reduktions- bzw. Oxidationspotential. Die Fähigkeit eines Halbleiters, lichterzeugte Ladungsträger an adsorbierte Moleküle abzugeben, hängt von der Lage seiner Quasi-Fermi-Niveaus von Elektronen und Löchern gegenüber den Redox-Potentialen der Adsorbate ab.^[36] Generell kann angenommen werden, dass diese Niveaus jeweils sehr nahe an der Bandkante von

Valenz- bzw. Leitungsband liegen, weshalb die Bandkanten gute Näherungswerte für die Quasi-Fermi-Niveaus sind, besonders für einen n-Halbleiter wie TiO₂. Entsprechend werden die Reaktionsbedingungen meistens mit Bezug auf die Bandkanten formuliert. So gilt für Reduktionsprozesse, dass die Leitungsbandkante oberhalb des untersten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) des Akzeptormoleküls liegen muss. Da die Skala des Redoxpotentials mit zunehmender Energie negativer wird, bedeutet dies, dass das Potential der Leitungsbandkante negativer sein muss als das Reduktionspotential des Akzeptormoleküls (Schema 3). Elektronen, die von hochenergetischen Photonen angeregt



Schema 3. Thermodynamische Bedingungen eines Ladungsträgertransfers zu einem adsorbierten Molekül. ΔE ist die kinetische Überspannung des Reduktionsprozesses.

wurden, (heiße Elektronen) relaxieren auf der Femtosekundskaala auf niedrigere Zustände innerhalb des Leitungsbands oder auf niedrige Fallenzustände, lange bevor sie die Oberfläche erreichen. Deshalb haben auch diese heißen Elektronen kein höheres Reduktionspotential als Bandkantenelektronen.^[37] Analog gilt, dass der Transfer eines licht-erzeugten Lochs vom Halbleiter zu einem adsorbierten Molekül (gleichbedeutend mit einem Elektronentransfer vom Molekül zum Halbleiter) nur dann möglich ist, wenn das Energieniveau des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) des Moleküls oberhalb der Valenzbandkante des Halbleiters liegt oder – mit Bezug auf die Redoxpotentiale – wenn sein Potential negativer als das der Valenzbandkante ist.

Diese thermodynamischen Bedingungen bedeuten, dass für die Wahl eines passenden Photokatalysators ein Mittelweg zwischen zwei entgegengesetzten Aspekten gefunden werden muss: Einerseits ist es für eine hohe Effizienz vorteilhaft, wenn ein Großteil des sichtbaren Lichts absorbiert werden kann; dafür muss der Halbleiter aber eine verhältnismäßig schmale Bandlücke aufweisen. Andererseits muss die Bandlücke breit genug sein, dass die relative Lage ihrer Bandkanten zu den entsprechenden Redoxpotentialen die photokatalytische Reaktion thermodynamisch ermöglicht.

Die Reaktionskinetik eines Redoxprozesses diktiert zudem das Vorhandensein einer Überspannung. Dies bedeutet, dass die Potentiale der Bandkanten einen deutlichen Abstand zu den entsprechenden Redoxpotential der Adsorbate haben, wie in der Reduktionsreaktion in Schema 3 illustriert ist, wo die Überspannung als ΔE gekennzeichnet ist. Eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit ist auch für einen guten Photokatalysator nur dann gewährleistet, wenn seine Bandkantenpotentiale eine solche Überspannung gegenüber den

Redoxpotentialen haben. Daraus folgt jedoch, dass die Bandlücke noch breiter sein sollte, als die thermodynamischen Bedingungen der Redoxreaktion vorschreiben. Die energetischen Positionen der Bandkanten sind deshalb von entscheidender Bedeutung für die Einsetzbarkeit eines Halbleiters als Photokatalysator einer bestimmten Reaktion. Die Folgen dieser Einschränkungen sowie mögliche Ansätze, ihnen zu begegnen, wie Farbstoffsensitivierung oder Bandlückenmanipulationen, werden ausführlich in Abschnitt 4 besprochen.

2.2. Reaktionswege

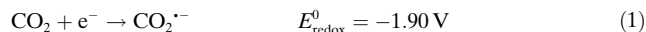
Der Transfer eines Elektrons zu einem adsorbierten Molekül löst eine Kaskade chemischer Reaktionen aus. Am mehrstufigen Prozess der Kohlendioxidreduktion sind bis zu acht Elektronen und Protonen beteiligt, die C-O-Bindungen spalten und C-H-Bindungen bilden. Welches der möglichen Reaktionsprodukte am Ende entsteht, hängt von der Zahl der beteiligten Elektronen und dem Reaktionsweg ab. Eine Verbesserung der Effizienz lässt sich in diesem Bereich nur mit einem tieferen Einblick in den zugrundeliegenden chemischen Mechanismus erzielen. Einerseits würde ein besseres mechanistisches Verständnis möglicherweise eine bessere Entwicklungsrate ermöglichen, indem die relevanten thermodynamischen und kinetischen Barrieren der Zwischenreaktionen gezielt minimiert werden können; andererseits ist es wegen der Vielzahl an möglichen Endprodukten unerlässlich, dass die Selektivität des Prozesses zu einem hohen Grad kontrolliert wird, sodass der Prozess für ein bestimmtes Endprodukt wie Methan oder Methanol ausgerichtet werden kann. Da die CO₂-Reduktion üblicherweise in Gegenwart von Wasser (in Flüssig- sowie in Gasphase) abläuft, ist es außerdem wichtig, die gleichzeitige Bildung von molekularem Wasserstoff zu unterdrücken, da dieser Prozess der CO₂-Reduktion lichterzeugte Elektronen entzieht.

Nach wie vor gilt es, den Mechanismus der photokatalytischen CO₂-Reduktion an Halbleitern zu entschlüsseln. Mit Blick auf die genauen Reaktionswege ist noch immer eine Reihe Fragen ungeklärt. Auch die Auswirkungen der Reaktionsbedingungen sowie die Selektivität und Effizienz des Prozesses werden noch nicht völlig verstanden. Gleichzeitig verbessert sich das Wissen über den Reaktionsmechanismus stetig, da dieser in den letzten Jahren immer wieder im Detail untersucht worden ist. Zahlreiche experimentelle Methoden sind in diesen Studien zum Einsatz gekommen. Gaschromatographie^[38] und Ionenaustauschchromatographie^[39] häufig in Verbindung mit Massenspektrometrie, werden meistens zur Identifizierung und Quantifizierung der Zwischen- und Endprodukte verwendet. Die erste Technik wird meist eingesetzt, um leichtflüchtige Moleküle durch Gas- oder Flüssigphasenmessungen zu bestimmen, die zweite eignet sich dagegen zur Bestimmung nichtflüchtiger, ionischer Verbindungen wie Formiat oder Oxalat. Ergänzt werden die chromatographischen Methoden durch IR-,^[40] EPR-,^[41] Auger-Elektronen- und Röntgenelektronen-Spektroskopie.^[42]

Es wird angenommen, dass der Prozess der CO₂-Reduktion zu Radikalspezies als Zwischenprodukten führt. Diese

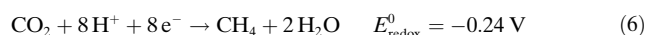
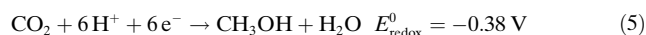
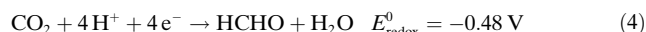
überwiegend instabilen Moleküle haben ein ungepaartes Elektron und sind entsprechend paramagnetisch. EPR-Spektroskopie ist deshalb eine wichtige Technik zur Entschlüsselung des Reaktionsmechanismus. Zu den weiteren Methoden gehören die transiente Absorptionsspektroskopie,^[41c] Rastertunnelmikroskopie^[43] und zahlreiche Oberflächentechniken.^[22b,25a] Die Techniken, die zur Analyse der Halbleiteranregung, der Ladungsträgerlebenszeit und der Ladungstrennung angewendet werden, sind meistens die gleichen, die auch im Feld der Photovoltaik Verwendung finden und wurden ausführlich in anderen Veröffentlichungen besprochen.^[32,44] Wichtige Erkenntnisse liefern auch die kinetische Analyse des Prozesses^[45] und Studien zur elektrochemischen CO₂-Reduktion.^[15b,46] Mit Computersimulationen lassen sich entscheidende Details bezüglich der Adsorption der Reagentien an der Photokatalysatorenoberfläche sowie hinsichtlich der Struktur und Energetik möglicher Zwischenprodukte und Übergangszustände modellieren.^[15a,41d,43,47]

Kohlendioxidmoleküle sind wegen ihrer gefüllten äußeren Elektronenschale, linearen Geometrie und D_{∞h}-Symmetrie stabil und chemisch inert.^[49] Der Transfer eines einzelnen Elektrons zu einem CO₂-Molekül führt zu einer Verbiegung der linearen Molekülstruktur wegen der Abstoßung zwischen dem neuen Elektron am elektrophilen Kohlenstoffatom und den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome. Der Symmetrieverlust sowie die wechselseitige Abstoßung der freien Elektronenpaare in der gebogenen Geometrie mit C_{2v}-Symmetrie liegen der hohen Energie des LUMO von CO₂ zugrunde. Daraus folgt die sehr schwache Elektronenaffinität von CO₂. Die Einelektronenreduktion von CO₂ zum Anionenradikal CO₂^{•-} [Gl. (1)] hat deshalb ein sehr hohes nega-

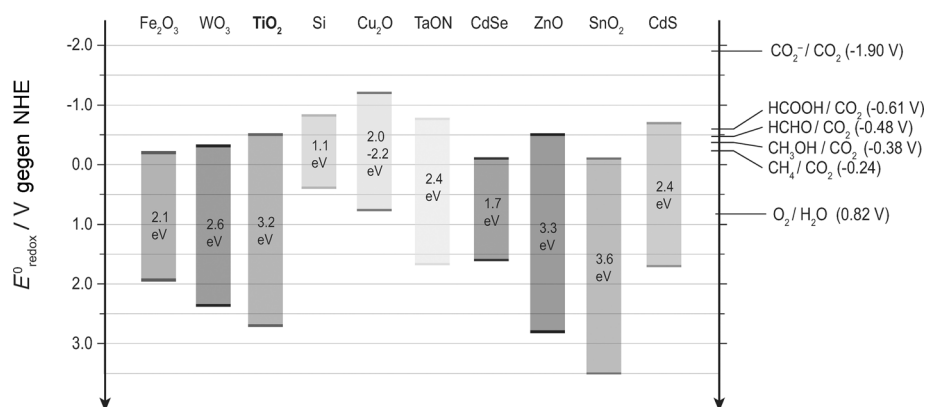


tives, elektrochemisches Potential von -1.9 V gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE).^[50] Diese Potentialschwelle ist so groß, dass kein Halbleiter eine Bandkante mit dem notwendigen Potential aufweisen kann, um ein einzelnes lichterzeugtes Elektron zu einem adsorbierten CO₂-Molekül zu transferieren (Schema 4), und entsprechend unwahrscheinlich ist dieser Reduktionsschritt. Während der Transfer eines einzelnen Elektrons energetisch recht ungünstig ist, ändert sich die Energiebilanz für Multielektronentransfers. Gleichungen (2)–(6) beschreiben die einzelnen elektrochemischen CO₂-Reduktionspotentiale gegen NHE bei pH 7 zu Ameisensäure, Kohlenmonoxid, Formaldehyd, Methanol und Methan. Für die Reaktionen werden zwei bis acht Elektronen und die entsprechende Zahl an Protonen benötigt.^[41b,49b] Die Potentialwerte sind vergleichbar mit dem der Protonenreduktion [Gl. (7)], wobei dieser Prozess nur

ein einzelnes Elektron benötigt. Entscheidend ist, dass die Reduktionspotentiale weniger negativ sind als die Potentiale des Leitungsbandes der meisten Halbleiter (Schema 4) und die Reduktionsreaktionen entsprechend thermodynamisch möglich sein sollten. Bisher gibt es jedoch nur wenige konkrete Nachweise für Multielektronentransferprozesse.^[29] Dies bedeutet, dass der Reduktionsprozess vermutlich eine Reihe von Einelektronenreaktionsschritten durchläuft und der erste Elektronentransfer die größte Hürde des Prozesses darstellt und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[40a,51]



Der Adsorptionsvorgang ist eine Möglichkeit zur Aktivierung der inerten CO₂-Moleküle. Nach dem gegenwärtigen Verständnis kann die Wechselwirkung mit Oberflächenatomen zu teilgeladenen CO₂^{δ-}-Spezies führen.^[49b] Diese Adsorbatmoleküle haben nicht mehr die lineare Geometrie freier CO₂-Moleküle, was zu einem Absinken des LUMO-Niveaus führt, wodurch die Potentialbarriere für den Einelektronentransfer verringert wird.^[49a] Computersimulationen von CO₂-Adsorption an Anatas-TiO₂ lassen jedoch darauf schließen, dass die Wechselwirkungen an stöchiometrischen, defektfreien Oberflächen nicht stark genug sind, um die Potentialbarriere ausreichend abzusenken, um den Transfer von Leitungsbandelektronen zu ermöglichen.^[47b] Die Wechselwirkungen sind deutlich stärker an Sauerstoffstellen des Halbleitergitters, die von fremden Sauerstoffatomen gefüllt werden können. Besetzt ein Sauerstoffatom eines CO₂-Moleküls solch eine Fehlstelle, kann der Transfer eines einzelnen Elektrons zur Dissoziation des Moleküls führen.^[43,52] Dabei wird ein Kohlenmonoxidmolekül freige-



Schema 4. Positionen von Leitungsband und Valenzband sowie Bandlückenwerte verschiedener Photokatalysatoren relativ zu den Redoxpotentialen bei pH 7 von CO₂-Reduktionsprodukten. Adaptiert aus Lit. [lit48 >].

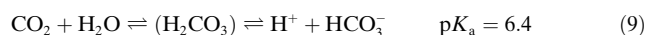
setzt, während das Sauerstoffatom in der Fehlstelle verbleibt. Bei einem weiteren möglichen Bindungsmodus verbindet ein CO₂^{•-}-Molekül zwei Titanatome an der TiO₂-Oberfläche und bildet eine zweizählige Konfiguration mit seinem Sauerstoffatom. Bei Abwesenheit eines Sauerstoffatoms zwischen den Titanatomen ist diese Konfiguration ein möglicher Zwischenschritt des Reduktionsprozesses.^[47b]

Die Aktivierung von CO₂ an Halbleitern wird durch den Einsatz von Kokatalysatoren, häufig Edelmetall-Nanopartikeln, energetisch günstiger. Die Entstehung eines gebogenen Anionenradikals CO₂^{•-} wurde als erstes an einer Rh/TiO₂-Struktur beobachtet und mit einem Elektronentransfer aus dem d-Orbital des Metalls in das (C-O)-π*-Orbital erklärt.^[40a] Tanaka und White kamen zu dem Schluss, dass Stufen in der Platinoberfläche als aktive Zentren für die Dissoziation von CO₂ zu CO wirken.^[42,53] Dieser Prozess ging mit dem Auftreten zweizähliger Carbonatspezies am TiO₂-Substrat einher.^[42,53] Wie bereits erwähnt, verbessern Metall-NPs die Ladungstrennung an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Metall. Ihre Rolle ist im Rahmen der CO₂-Reduktion aber nicht auf die CO₂-Aktivierung beschränkt. Auch die weiteren Reduktionsschritte hängen von ihrer katalytischen Aktivität ab. Zudem sind sie ein entscheidender Faktor, der die Selektivität des Prozesses mitbestimmt.^[15a]

Dimitrijevic et al. konnten zeigen, dass die Aktivierungsenergie in einer wässrigen Dispersion des Photokatalysators niedriger ist, da die Oberflächenladung des Anionenradikals CO₂^{•-} durch dipolare Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen stabilisiert wird.^[41b] In einer wässrigen Umgebung wird jedoch der pH-Wert der Lösung ein weiterer entscheidender Parameter des Prozesses.^[36] Das Leitungsband wird in basischen Lösungen gemäß Gleichung (8) reduktiver.^[54]

$$E_0 = E_0(\text{pH} = 0) - 0.06 \text{ pH} \quad (8)$$

Es sei entsprechend darauf hingewiesen, dass sich auch die Werte der elektrochemischen Reduktionspotentiale [Gl. (2)–(6)] gemäß der Nernst-Gleichung in ähnlichem Maße verschieben. Der pH-Wert ist außerdem für die Löslichkeit und die chemische Form von CO₂ verantwortlich. Grund hierfür ist, dass CO₂ in Wasser zwar nur schlecht löslich ist, aber teilweise zu Kohlensäure hydratisiert wird, die anschließend bei höheren pH-Werten zu Hydrogencarbonat, HCO₃⁻, und Carbonat, CO₃²⁻, dissoziiert. Die Gleichungen (9) und (10) geben die entsprechenden Reaktionsgleichgewichte wieder.^[51]



Dies bedeutet, dass je nach pH-Wert der Lösung eine andere chemische Form von CO₂ vorherrscht. Dieser Umstand ist von großer Relevanz, da diese Formen von CO₂ verschiedene Adsorptionsmerkmale an Halbleitermaterialien aufweisen, die zu unterschiedlichen Reaktionswegen führen können. In nichtwässrigen Lösungsmitteln hängt das Leitungsbandpotential auch vom Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht der Protonen ab. Deshalb ist das Potential E_{CB}

in protischen Lösungsmitteln wie Methanol oder Ethanol deutlich positiver als in aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder DMF.^[55]

Anders als die Forschung zur Wasserspaltung, bei der beide Halbreaktionen – Reduktion und Oxidation – in ähnlichem Maße untersucht werden, beschränkt sich das Feld der photokatalytischen CO₂-Reduktion gegenwärtig noch überwiegend auf die Reduktionsseite. Der Grund hierfür ist sicherlich, dass der CO₂-Reduktionsprozess komplexer als die Wasserstoffgewinnung aus Wasser ist. Das Schicksal der gleichzeitig mit den Elektronen erzeugten Löcher sollte aber nicht ignoriert werden, da diese ebenfalls an die Oberfläche des Photokatalysators migrieren, häufig sogar schneller als Elektronen.^[56] An der Oberfläche können sie mit adsorbierten Wassermolekülen oder Hydroxidionen, OH⁻_{ads}, reagieren und dabei Sauerstoff generieren. Dieser Prozess wäre thermodynamisch möglich, da das Valenzband der meisten Halbleiter deutlich unterhalb des Wasseroxidationspotentials liegt [Gl. (11) und (12) gegen NHE bei pH 7 (h⁺ = Loch)]. Bisher sind aber nur wenige Arbeiten publiziert worden, in denen dieser Prozess erfolgreich katalysiert wurde.^[19,24] Grund dafür kann der Umstand sein, dass vier Löcher pro Sauerstoffmolekül benötigt werden und die entsprechenden Produkte charakteristisch geringe Desorptionsraten haben. Alternativ zur Erzeugung von Sauerstoff kann es auch zur Bildung von stark oxidierenden Hydroxylradikalen, •OH, kommen. Die oxidative Umgebung kann einen starken Einfluss auf den Mechanismus der CO₂-Reduktion haben, da einige der Zwischenprodukte tendenziell eher oxidiert als reduziert werden, wodurch die Reaktionskette unterbrochen wird, bevor die erwünschten Endprodukte generiert wurden.^[57]



Eine höhere Konzentration an Löchern an der Halbleiteroberfläche hat zudem eine verstärkte Rekombinationsrate zur Folge. Hinzukommt, dass manche Halbleiter wie Sulfide unter diesen Bedingungen zunehmend instabil werden. Zur Vermeidung dieser Phänomene werden in vielen Studien zusätzliche Elektronendonoren als Reaktionskomponenten eingesetzt, die gemäß ihrer Aufgabe häufig auch als „Lochjäger“ bezeichnet werden. Diese Substanzen sind meistens organische oder anorganische Reduktionsmittel, deren Funktion es ist, Löcher aufzunehmen, d. h. Elektronen abzugeben. Ihre Oxidationsprodukte sind jedoch unerwünschte Nebenprodukte der photokatalytischen Reaktion. Zu den häufig verwendeten Substanzen dieser Art gehören die dreiwertigen Amine wie Triethanolamin (TEOA)^[58] und Triethylamin (TEA)^[59] sowie Alkohole wie Methanol,^[40b,60] Ethanol^[44b,61] oder Propan-2-ol.^[60b,62] Dass sich Methanol auch als Elektronendonator einsetzen lässt, lässt darauf schließen, dass es an bestrahlten Halbleiteroberflächen eher oxidiert als reduziert wird. Zu den in der Literatur verwendeten Elektronendonoren gehören außerdem Ascorbinsäure,^[63] EDTA,^[58a] Na₂SO₃^[64] und NaOH.^[65] In Lösungen sollen auch Hydrogencarbonat- und Carbonatanionen die Rolle des

Lochjägers übernehmen können.^[41b] Die hohe Effizienz der dreiwertigen Amine wird mit der Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes zwischen dem Radikalanion $\text{CO}_2^{\cdot-}$ und dem Radikalkation $\text{TEA}^{\cdot+}$ erklärt, der zur Aktivierung des CO_2 -Moleküls und dem Transfer eines Wasserstoffatoms des α -Kohlenstoffatoms zum CO_2 -Molekül führt.^[66] Diese Beobachtung führte zum Entwurf eines cyclischen dreiwertigen Amins, das durch die Oxidation nicht aufgebraucht wird, sondern durch einen Wasserstofftransfer aus einer Wasserspaltungsreaktion von seinem oxidierten Zustand in seinen Ausgangszustand zurück konvertiert werden kann.^[67]

Der Nachweis von Methan oder CO nach Bestrahlung eines Photokatalysators in Gegenwart von CO_2 gilt üblicherweise als ausreichender Beleg für eine erfolgreiche CO_2 -Reduktion. Yang et al. zeigten jedoch bei Isotopenmarkierungsstudien, dass ^{12}CO auch dann nachgewiesen werden kann, wenn ausschließlich $^{13}\text{CO}_2$ als Kohlenstoffquelle verwendet wird.^[40d] Dies ließ die Autoren der Studie den CO_2 -Reduktionsprozess generell infrage stellen. Ähnliche Befunde beobachteten auch Yui et al., die bei der Reduktion von $^{13}\text{CO}_2$ hauptsächlich $^{12}\text{CH}_4$ erzeugten.^[38b] Die Autoren beider Studien vermuteten als Ursache für das Auftreten von ^{12}C -Spezies die Präsenz von Kohlenstoffresten auf der Oberfläche der Photokatalysatoren. Dies wurde mit der Beobachtung bestätigt, dass nach intensivem Säubern der aktiven Oberfläche die ^{13}C -Produkte überwogen. Diese Befunde zeigen, dass das Auftreten möglicher CO_2 -Reduktionsprodukte nicht notwendigerweise auf photokatalytische CO_2 -Reduktion schließen lässt. Außerdem unterstreichen sie die Notwendigkeit, eine CO_2 -Reduktion mit Isotopenmarkierungsstudien zu belegen.

2.2.1. Reduktionswege an der Halbleiteroberfläche

Die meisten detaillierten Mechanismusstudien zur CO_2 -Reduktion an Halbleitern wurden an TiO_2 durchgeführt, die Ergebnisse sollten jedoch mehr oder weniger auch auf andere Halbleiter übertragbar sein. In einem typischen System werden TiO_2 -Nanopartikel in Wasser dispergiert und mit UV-Licht bestrahlt. Im Idealfall wirkt das Lösungsmittel als Elektronen- und Protonendonator. Die größte Schwierigkeit liegt bei diesem Versuchsaufbau darin, dass sich die Reduktions- und Oxidationshalbreaktion nicht voneinander trennen lassen, da sie an benachbarten Reaktionszentren der Nanopartikel ablaufen.^[41c] Dadurch verstärkt sich die Rate an Rückreaktionen und Oberflächenrekombinationen. Dennoch ist dies die einfachste Variante des Versuchs, da sie die geringste Zahl an unterschiedlichen Molekülen im System aufweist. Entsprechend handelt es sich dabei um das beste System zur Untersuchung mechanistischer Aspekte der photokatalytischen CO_2 -Reduktion.

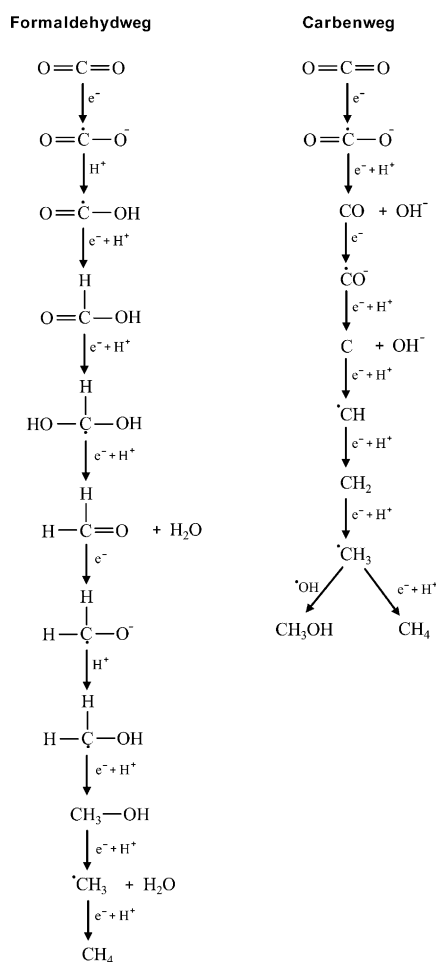
Der Aktivierung von CO_2 durch einen Eielektronentransfer unter Bildung von oberflächengebundenem $\text{CO}_2^{\cdot-}$ folgt eine Reihe elementarer Schritte, bei denen mehrere Elektronen-, Protonen- oder Wasserstoffradikaltransfers stattfinden sowie C-O-Bindungen aufgebrochen und C-H-Bindungen gebildet werden. Einige der Zwischenprodukte sind Radikale, deren Rekombination in unterschiedlichen Stadien des Reduktionsprozesses für die verschiedenen

möglichen Reaktionswege und Endprodukte mitverantwortlich gemacht werden kann. Die genaue Reihenfolge und mechanistischen Details der aufeinanderfolgenden Schritte sind noch nicht vollständig geklärt. Drei Reaktionswege von CO_2 zu Methan wurden bisher in der Literatur vorgeschlagen; in der Folge werden sie anhand ihrer charakteristischen Zwischenprodukte als Formaldehyd-, Carben- und Glyoxalweg bezeichnet.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Wegen beginnen mit dem Modus der Bindung von $\text{CO}_2^{\cdot-}$ an die TiO_2 -Oberfläche. Bei einer einzähnigen Bindung eines der Sauerstoffatome des CO_2 -Moleküls mit dem Titanatom oder des Kohlenstoffatoms mit einem Sauerstoff-Brückenatom kommt es tendenziell zur Bildung eines Carboxylradikals, $\cdot\text{COOH}$.^[51] Bei einer zweizähnigen Bindung der beiden CO_2 -Sauerstoffatome an zwei Titanatome kommt es dagegen vorzugsweise zu einer Bindung zwischen einem Wasserstoffatom und dem Kohlenstoffatom, was zur Bildung eines Formiatanions führt.^[47a] Das freie Wasserstoffatom (Radikal) entstammt der Reduktion eines Protons durch ein Leitungsbandelektron.

Nach dem ersten Mechanismus nimmt das Carboxylradikal ein Proton auf und bildet dadurch ein Ameisensäuremolekül.^[68] Diese Reaktion findet vorzugsweise in einem Medium mit einer hohen Dielektrizitätskonstante, wie Wasser, statt. Der gesamte Reaktionsweg ist in Schema 5 dargestellt. Im nächsten Schritt nimmt das Ameisensäuremolekül ein weiteres Proton auf, wodurch sich ein Dihydroxymethylradikal bildet, das nach Bindung eines weiteren Protons zu Formaldehyd dehydriert wird. Nach zwei weiteren Reduktionsschritten ist das Zwischenprodukt Methanol erreicht. Dieser Reaktionsweg ist von zwei Merkmalen gekennzeichnet: Zum einen entstehen Formaldehyd und Methanol als Zwischen- und nicht als Nebenprodukte; zum anderen findet die Aufspaltung der C-O-Bindung erst sehr spät innerhalb des Prozesses statt. Bisher hat sich dieser Mechanismus noch nicht experimentell nachweisen lassen. Allerdings sind Formaldehyd und Methanol in manchen Veröffentlichungen Teil des detektierten Produktspektrums. Die entsprechenden Radikalzwischenprodukte konnten aber nicht nachgewiesen werden. Zudem würde erwartet werden, dass Methanol zeitlich vor dem Auftreten von Methan nachweisbar sein sollte. Dieses Phänomen ließ sich bisher aber nicht beobachten. Die Korrelation experimenteller Daten mit einem kinetischen Modell der photokatalytischen CO_2 -Reduktion durch Koči et al. ergab, dass die Konzentrationsentwicklung von Methanol und Methan nicht einer aufeinanderfolgenden Entstehung des Formaldehydwegs entsprach.^[45b]

In der ersten Teilreaktion des Carbenwegs führt die Anbindung eines Protons an eines der Sauerstoffatome eines adsorbierten $\text{CO}_2^{\cdot-}$ -Radikals zur Spaltung zwischen diesem Sauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom.^[41a,45] Diese Reaktion findet vorzugsweise dann statt, wenn $\text{CO}_2^{\cdot-}$ über sein Kohlenstoffatom an den Halbleiter bindet. Nach dieser ersten Reaktion bleibt ein Kohlenmonoxidmolekül an die Oberfläche adsorbiert und wird durch die Aufnahme zweier Elektronen zu einem Kohlenstoffradikal. Signale solcher Kohlenstoffradikale konnten EPR-spektroskopisch detektiert werden.^[41a] Dieses Radikal kann anschließend Verbindungen



Schema 5. Zwei der vorgeschlagenen Mechanismen für die Reduktion von CO₂ zu Methan: Formaldehyd- und Carbenweg.

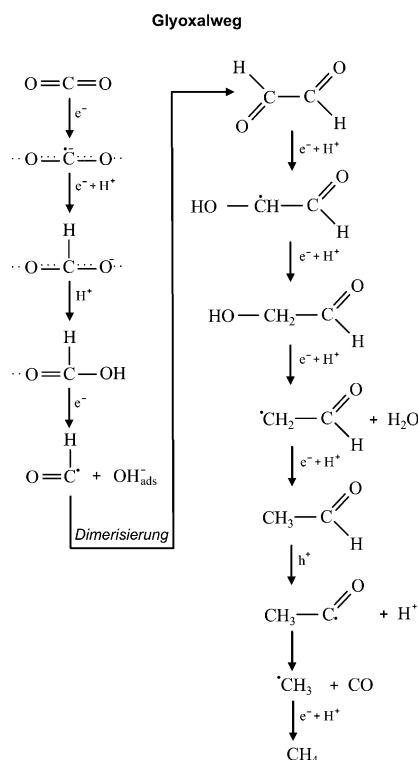
mit bis zu vier Protonen eingehen, was über die Entstehung eines CH[•]-Radikals, eines Carbenmoleküls und eines Methylradikals letztlich zu Methan führt. Wenn das Methylradikal jedoch mit einem Hydroxylradikal rekombiniert, bildet sich ein Methanolmolekül. Methanol entsteht bei diesem Reaktionsweg also als Neben- und nicht als Zwischenprodukt. Formaldehyd wird dagegen gar nicht gebildet. Beachtenswert ist auch, dass bei vielen Experimenten CO, Methanol und Methan das gesamte Produktspektrum der Reaktionen ausmachten.^[41a,69] Die Ergebnisse einiger Veröffentlichungen scheinen in der Tat dafür zu sprechen, dass Methanol und Methan in kompetitiver Weise aus Methylradikalen gebildet werden und dass eines der beiden Endprodukte je nach Hydrophilie des Halbleiters und relativer Wasserkonzentration des Systems bevorzugt wird.^[70] Des Weiteren spricht für diesen Reaktionsweg, dass es Tan et al. und Koči et al. gelang, ihre experimentellen Daten mit kinetischen Modellen der Methan- und Methanolentstehung zu korrelieren.^[45] Angesichts dieser Erkenntnisse scheint der Carbenweg plausibler als der Formaldehydweg.

Der Carbenweg wurde auch im Kontext photokatalytischer CO₂-Reduktionen an isolierten, tetraedrisch koordinierten Ti⁴⁺-Zentren, die in eine Siliciumdioxidmatrix (Zeolithe) eingebettet sind und einzigartige Merkmale aufweisen,

vorgeschlagen.^[71] Wegen des Größenquantisierungseffekts in diesen Einzelzentren resultiert die Absorption von UV-Licht in der Entstehung von Charge-Transfer-Komplexzuständen (dargestellt als $(\text{Ti}^{3+}\text{-O}^-)^*$) und in denen das lichterzeugte Elektron und Loch an benachbarten Atomen lokalisiert sind. Ihr räumlicher Abstand ist dadurch geringer als in einem Volumenhalbleiter, in dem Ladungsträger frei ausendiffundieren können und dadurch weiter voneinander getrennt sind. Diese Reaktionszentren sind innerhalb der mesoporösen Struktur der Matrix für Wasser- und CO_2 -Moleküle gut erreichbar. Ein besonderes Merkmal dieser $(\text{Ti}^{3+}\text{-O}^-)^*$ -Photokatalysatoren ist, dass Methanol häufig das vorherrschende oder eines der Hauptprodukte der Reaktion ist, besonders wenn keine Metallkokatalysatoren verwendet werden. Dies liegt wohl daran, dass Wassermoleküle gewöhnlich in ausreichender Konzentration vorhanden sind, sodass die Rekombination von Methylradikalen mit Hydroxylradikalen eher stattfindet und so zur Bildung von Methanol statt Methan führt. Platinanopartikel verändern dagegen die Hydrophilie der Halbleiteroberfläche und sorgen so für eine verstärkte Bildung von Methan.

In einer EPR-Studie von Shkrob et al. wurden Zwischenprodukte der CO_2 -Reduktion in einer wässrigen Dispersion von Anatasnanopartikeln untersucht.^[41d,57] Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Reaktionsfreudigkeit möglicher Zwischenprodukte wie Ameisensäure, Formaldehyd und Methanol gelegt. Diese ist ein sehr wichtiger, jedoch häufig ignorierte Aspekt des Reaktionsprozesses angesichts der stark oxidativen Natur der lichterzeugten Löcher in TiO_2 und anderen Halbleitern. Wie weiter oben dargelegt, bindet ein $\text{CO}_2^{\cdot-}$ -Molekül in den ersten Schritten des Prozesses an zwei Titanatome. Dieses Radikalanion nimmt vermutlich ein Wasserstoffatom auf. Dieser Schritt verläuft aber so schnell, dass er durch EPR-Messungen zeitlich nicht aufgelöst werden kann. Das zweizählig gebundene Formiatmolekül kann daraufhin eine Verbindung mit einem Proton eingehen und wird so zu einem Ameisensäuremolekül, das einzählig an die Oberfläche adsorbiert.^[47a] Wie sich zeigte, oxidiert Ameisensäure jedoch leicht zu stabilen $\text{CO}_2^{\cdot-}$ -Molekülen, die einzählig gebunden sind. Daraus schlossen die Autoren der Studie, dass es nur einen Weg gibt, über den weitere Produkte jenseits von Ameisensäure generiert werden können. Dabei findet ein Transfer eines Leitungsbandelektrons parallel zum Transfer eines Sauerstoffatoms einer Hydroxygruppe zu einem Metallatom (Ti) der Oberfläche statt (Schema 6). Die Energie, die durch die Bildung der Bindung zwischen Metall- und Sauerstoffatom frei wird, kommt für den energetisch ungünstigen Elektronentransfer auf.^[41d] Bei dieser Reaktion wird ein Formylradikal, $\text{HC}^{\cdot}\text{O}$, freigesetzt, das EPR-spektroskopisch detektierbar ist. Diese Beobachtung untermauert andere Befunde, die darauf schließen lassen, dass diese Radikalspezies ein mögliches Zwischenprodukt der photokatalytischen CO_2 -Reduktion ist.^[72]

Ein weiterer wichtiger Befund dieser EPR-spektroskopischen Untersuchung ist, dass unter den gleichen experimentellen Bedingungen Formaldehyd und Methanol durch Ein-Elektronenprozesse eher oxidiert als reduziert werden.^[57] Die jeweiligen Anfangsprodukte der Oxidation waren Formyl- und Hydroxymethylradikale. Dies bedeutet, dass Formalde-



Schema 6. Der dritte mögliche Mechanismus der Konversion von CO₂ zu Methan: Glyoxalweg.

hyd und Methanol nicht als Zwischenprodukte des Reduktionsprozesses auftreten können. Shkrob et al. postulierten daraufhin einen alternativen Mechanismus, der mehrere C₂-Verbindungen involviert, die in einer komplexen Folge von Reduktions- und Oxidationsreaktionen entstehen. Eine vereinfachte Version dieses Reaktionswegs ist in Schema 6 dargestellt. Bei diesem Reaktionsweg rekombinieren (dimerisieren) die Formylradikale zu Glyoxal. Diese C₂-Verbindung hat wegen ihrer π -Konjugation eine hohe Elektronenaffinität. Dadurch lässt sie sich leicht reduzieren, zunächst zu *trans*-Ethan-1,2-semidion und nachfolgend zu Glycolaldehyd. Dieses kann zu einem Vinoxylradikal, $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$, reduziert werden, einhergehend mit der Abspaltung eines Hydroxidions. Das Vinoxylradikal ist als Vorprodukt von Acetaldehyd bekannt, das ebenfalls bereits als CO₂-Reduktionsprodukt detektiert worden ist.^[73] Acetaldehyd wird zu einem instabilen Acetylradikal oxidiert, das per Decarbonylierung zu einem Methylradikal wird. Ähnlich zu den anderen Reaktionswegen führt die Rekombination des Methylradikals mit einem Wasserstoffatom zur Entstehung von Methan. Das Kohlenmonoxidmolekül, das vom Aldehydmolekül abgespalten wurde, ist ein Nebenprodukt, das häufig in CO₂-Reduktionsprozessen entsteht. Das Methylradikal kann sich auch aus Acetaldehyd entlang eines weiteren Reaktionswegs bilden, wenn das Aldehydmolekül zu Essigsäure oxidiert wird. Das Säuremolekül kann in einer Photo-Kolbe-Reaktion weiteroxidiert werden, wobei ein Methylradikal durch Decarboxylierung der Säure entsteht.^[74] Bei dieser Reaktion entsteht ein CO₂-Molekül als Nebenprodukt, das den Reaktionsweg wieder von vorne durchlaufen kann. Shkrob et al.

zogen eine Reihe von C₂-Verbindungen als mögliche Zwischenprodukte in Betracht, beispielsweise Oxal-, Glyoxyl- und Glycolsäure, kamen aber zu dem Schluss, dass diese Verbindungen wegen ihrer Oxidationsanfälligkeit nicht Ausgangspunkt der Bildung von Methylradikalen sein können. Bei diesem komplexen Reaktionsweg treten keine Zwischenprodukte auf, die den Prozess hemmen könnten, bevor das Endprodukt Methan erreicht ist. Gleichzeitig bieten die komplexen Reaktionsschritte aus Reduktion und Oxidation eine Erklärung für die geringen Quanteneffizienzen des CO₂-Reduktionsprozesses. Der Glyoxalweg scheint auf jeden Fall ein wichtiger Schritt in Richtung eines tieferen mechanistischen Verständnisses der Reaktion zu sein.

2.2.2. Reduktionswege auf Kokatalysatoroberflächen

Metallnanopartikel auf der Oberfläche von Halbleitern verbessern die Reaktionsgeschwindigkeit des Photokatalysators unter anderem aufgrund von verbesserter Ladungstrennung und CO₂-Aktivierung sowie wegen der Tatsache, dass sie ihrerseits aktive Reaktionszentren für die CO₂-Reduktion zur Verfügung stellen.^[29,40a,42] Die Umsetzung dieses Konzepts basiert meistens auf nanostrukturierten Halbleitern, deren Oberfläche mit Metall- oder Metalloxidnanopartikeln dotiert wird. Dieser Ansatz wird bei fast allen der effizientesten photokatalytischen Systemen verwendet. Ein tieferes Verständnis des Reduktionsmechanismus an Metallen lässt sich am direktesten durch elektrochemische Studien gewinnen, bei denen die Reaktion an Metallelektroden stattfindet. Bei diesem Aufbau lässt sich der katalytische Teil des Prozesses unabhängig von Lichtabsorption und Ladungstrennung untersuchen. Gleichzeitig sei aber darauf hingewiesen, dass bei einem solchen Reaktionssystem keine Löcher auftreten und ein Reaktionsweg wie der Glyoxalweg entsprechend nicht möglich ist.

In ihren frühen Veröffentlichungen konnten Hori et al. zeigen, dass die Selektivität der CO₂-Reduktion durch die chemische Zusammensetzung des Elektrokatalysators bestimmt wird.^[75] Kohlenwasserstoffe entstanden vorzugsweise an Kupfer und in geringerem Maße an Nickel und Palladium, wogegen CO an Gold und Silber erzeugt wurde. An Platin- und Nickeloberflächen war die Rate des konkurrierenden Prozesses der Wasserstoffbildung deutlich höher als die Rate der CO₂-Reduktion. Entsprechend wurde ein Großteil der Forschungen zur elektrochemischen CO₂-Reduktion an Kupferelektroden durchgeführt, obwohl zur Produktion von Methan ein Potential von mindestens -0.8 V angelegt werden muss. Dies ist eine deutliche Überspannung gegenüber dem Standardreduktionspotential von CO₂ zu Methan [siehe Gl. (6)]. Die Entwicklungen auf dem Gebiet der elektrokatalytischen CO₂-Reduktion wurden beispielsweise von Gattrell et al. zusammengefasst.^[51] DFT-Rechnungen in Kombination mit elektrochemischen Messungen legen den Schluss nahe, dass im ersten Schritt das adsorbierte Radikalanion CO₂⁻ eine Verbindung mit einem Proton eingeht, wodurch ein Carboxylradikal, $\cdot\text{COOH}$, entsteht.^[46b] Durch die Wechselwirkung mit einem H[·]-Radikal wird das Radikal zu Kohlenmonoxid dehydriert, das über sein Kohlenstoffatom an die Oberfläche gebunden ist. Die Rechnungen zeigten, dass der

entscheidende und geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt des Prozesses die Hydrierung des CO-Moleküls zum adsorbierten Formylradikal, $\cdot\text{CHO}$, ist. An Platin ist dieser Schritt noch ungünstiger, da Wasserstoffradikale stattdessen zu H₂ rekombinieren. Andererseits desorbiert CO als Endprodukt von Oberflächen wie Gold und Silber, da es an diese nur sehr schwach gebunden ist.^[15a] Anderenfalls wird das $\cdot\text{CHO}$ -Radikal zu Formaldehyd hydriert, das nur schwach an die Kupferelektrode bindet. Im darauffolgenden Schritt wird Formaldehyd zu einem Methoxylradikal, $\cdot\text{OCH}_3$, hydriert, das senkrecht zur Oberfläche orientiert ist, sodass seine Methylgruppe von der Elektrode wegzeigt. Bis zu diesem Schritt ist der Reaktionsweg eine Kombination aus dem Formaldehyd- und dem Carbenweg. Das Methoxylradikal tritt jedoch ausschließlich beim Reduktionsweg an der Kupferelektrode auf, während bei den anderen Reduktionswegen Methylradikale entstehen. Es sind zudem weitere dem Carbenweg ähnliche Reduktionswege vorgeschlagen worden.^[51] Die Anbindung eines Protons aus der Lösung an das Methoxylradikal generiert Methan, während das Sauerstoffatom an der Oberfläche daraufhin zu einem Wassermolekül protoniert wird. Es wurde außerdem spekuliert, ob die Ausrichtung der Methoxygruppe einen Einfluss auf die Selektivität des Prozesses haben könnte.^[46b] Bei der elektrochemischen Reduktion nähert sich das Proton der Methoxygruppe von der Lösung aus, sodass es als erstes mit dem Kohlenstoffatom der Gruppe wechselwirkt. Durch diese Wechselwirkung entsteht vorzugsweise Methan. Bei einem Reduktionsexperiment in der Gasphase ist es wahrscheinlicher, dass das Proton an die Katalysatoroberfläche adsorbiert, wo es mit dem oberflächengebundenen Sauerstoffatom wechselwirken kann. Unter diesen Umständen wird hauptsächlich Methanol gebildet.^[71]

Ethen ist ein weiteres Produkt der photokatalytischen CO₂-Reduktion an Kupferelektroden.^[75a] Man vermutet, dass dieses C₂-Produkt aus der Dimerisierung zweier CO-Moleküle hervorgeht, die an benachbarten Reaktionszentren der Kupferelektrode adsorbiert sind. Bei dem Reaktionsweg zu Ethen entsteht auch adsorbiertes Endiol als Zwischenprodukt.^[38a] Dies bedeutet, dass die C-C-Bindung sehr früh innerhalb des Reduktionsprozesses gebildet wird.

3. Effizienzmaße

Die photokatalytische Reduktion von CO₂ ist ein komplexer, mehrstufiger Prozess, bei dem verschiedene Aspekte von Lichtumwandlung, Ladungstrennung, Ladungstransfer, heterogener Katalyse, Elektrokatalyse und Oberflächenwissenschaft kombiniert werden. Jeder einzelne Schritt des Prozesses, wie Absorption, Elektronen- und Lochtransport zu den Reaktionszentren an der Halbleiteroberfläche, Adsorption der Reagentien, katalytische Reaktionen und Desorption der Produkte, trägt zur Gesamteffizienz der Reaktion bei. Das Forschungsgebiet erfährt seit Jahren großes Interesse aus vielen verschiedenen Fachbereichen wie Chemie, Physik und Materialwissenschaften. Dennoch gibt es bis jetzt noch keine Messgröße, welche die Komplexität eines photokatalytischen Systems vollständig beschreibt und einen eindeutigen Ver-

gleich der Effizienz zweier Systeme ermöglicht. Stattdessen gibt es zwei Typen von Effizienzmaßen, welche die Effizienz entweder mit Bezug auf die Katalysatorkonzentration oder mit Bezug auf die Bestrahlungsstärke beschreiben. Diese Unterteilung spiegelt gewissermaßen die verschiedenen Forschungsgebiete wider, die zur Photokatalyse beitragen, nämlich die Photovoltaik und die Katalyse. Gleichzeitig kann diese Aufteilung aber dazu genutzt werden, die Vorzüge gewisser Systeme hervorzuheben. Es ist bemerkenswert, dass keine der üblicherweise verwendeten Messgrößen die Konzentration von Kohlendioxid mitberücksichtigt. Dies liegt wohl daran, dass CO₂ normalerweise im Übermaß vorhanden ist und nicht als limitierender Faktor in Betracht gezogen wird.

Die Terminologie zur Beschreibung der Effizienz der photokatalytischen CO₂-Reduktion ist überwiegend die gleiche, die auch für andere heterogene Photokatalyseprozesse, wie die photokatalytische Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser, verwendet wird.^[76] Gleichzeitig wird das Bestreben der Photovoltaik übernommen, einen möglichst großen Bereich des Sonnenspektrums effizient zu nutzen. Da die Photokatalyse auf den beiden voneinander unabhängigen Feldern der Photovoltaik und der Katalyse aufbaut, resultieren daraus lediglich komplementäre und nicht umfassende Effizienzmaße. Hinzu kommt, dass widersprüchliche Definitionen gleicher Maße verwendet werden, wie in den kommenden Abschnitten im Detail dargelegt werden soll.

3.1. Material-basierte Effizienzmaße

Die am häufigsten genutzte Messgröße zur Quantifizierung der katalytischen Effizienz eines Materials ist die Entwicklungsgeschwindigkeit eines Produktes. Für einen kumulativen Prozess wie die photokatalytische CO₂-Reduktion wird diese meistens als Produktmenge, normiert durch den Zeitraum der Produktentwicklung und die Katalysatormenge, angegeben [Gl. (13)]. Die Maßeinheit für R ist entspre-

$$R = \frac{[\text{Produkt}]}{\text{Zeit} \times [\text{Katalysator}]} \quad (13)$$

chend die Produktmenge in Mol pro Gramm Katalysator und pro Stunde, wobei die Produktmenge häufig auch in kleineren Moleinheiten (μmol) oder in Konzentrationen (ppm) angegeben wird. Trotz ihrer Beliebtheit und Einfachheit bedarf jede Komponente aus Gleichung (13) zusätzlicher Präzisierung im Kontext der photokatalytischen CO₂-Reduktion.

1) Bei dem komplexen Reduktionsmechanismus, der aus aufeinanderfolgenden Reaktionen aufbaut, wie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, kann ein Spektrum aus vielerlei unterschiedlichen Endprodukten entstehen, von denen manche instabil oder nur schwer zu detektieren und quantifizieren sind. Diese zu vernachlässigen, würde den Effizienzwert des Systems deutlich vermindern. Deshalb müssen die Entwicklungsraten aller relevanten Produkte bekannt sein, um die Effizienz des Katalysators angemessen quantifizieren zu können. Alternativ dazu kann die individuelle Entwicklungsrate einzelner Endprodukte auch in Form eines

Selektivitätsmaßes genutzt werden. Es ist auch nicht immer offensichtlich, wie bestimmte Produkte zu klassifizieren sind. Ein Beispiel dafür ist Wasserstoff, dessen Entstehung häufig ein Nebeneffekt der CO₂-Reduktion in wasserbasierten Systemen ist. Um die Qualität eines Materials mit Blick auf Lichtumwandlung oder Ladungstrennung und -transport zu quantifizieren, sollte Wasserstoff als eines der Katalyseprodukte gewertet werden. Aus der Perspektive der CO₂-Umwandlung jedoch ist es eindeutig ein Produkt einer Konkurrenzreaktion, die die Gesamteffizienz des erwünschten Prozesses verringert; entsprechend sollte H₂ nicht in die Effizienzmessgröße mit einbezogen werden.

2) Die Produktentwicklung verläuft in der Regel nicht zeitlich linear. Tatsächlich folgt sie üblicherweise, besonders wenn ein Elektronendonator verwendet wird, einer Sättigungskurve. Deshalb hat der Messzeitpunkt, auf den sich die Entwicklungsrate bezieht, enormen Einfluss auf ihren Wert. In der Literatur gibt es hierzu bisher keine Übereinkunft bezüglich des Startzeitpunktes oder der Dauer eines Experiments. Ersterer ist meistens durch den Beginn der Bestrahlung festgelegt, in manchen Fällen jedoch wurde zu Beginn eine rapide transiente Produktentwicklung beobachtet, die mit dem Vorhandensein von Kohlenstoffresten auf der Katalysatoroberfläche erklärt wurde.^[38b,40d] Die Messungen sollten in solchen Fällen nach dieser frühen Produktentwicklung vorgenommen werden, wenn die gemessenen Produkte tatsächlich aus CO₂-Reduktionsreaktionen entstehen. Die Dauer eines Experiments ist offensichtlich abhängig von der Stabilität des Katalysators, d.h. davon, wie lange eine annähernd stabile Entwicklungsrate aufrechterhalten werden kann, bevor die Produktentwicklung stagniert. Um verschiedene katalytische Materialien miteinander vergleichen zu können, wäre es natürlich erstrebenswert, sich auf einen bestimmten Zeitrahmen zu einigen, innerhalb dessen die katalytische Aktivität eines Materials gemessen wird. Ein guter Zeitrahmen wären beispielsweise 24 Stunden, wie von Maschmeyer und Che vorgeschlagen wurde.^[77]

3) Häufig sind Photokatalysatoren Mischmaterialien, in denen Lichtabsorption, Ladungstransport und Katalyse getrennt in verschiedenen Materialien ablaufen, z.B. CdSe, TiO₂ und Pt.^[78] Üblicherweise wird die Gesamtmasse des Materials im Nenner von Gleichung (13) verwendet. Dabei wird aber vernachlässigt, dass der Edelmetallkatalysator, der nur einen geringen Bruchteil der Gesamtmasse ausmacht, sowohl die Zahl der katalytischen Reaktionszentren als auch die Gesamtkosten des Katalysators festlegt. Aus mechanistischer und wirtschaftlicher Perspektive wäre es entsprechend sinnvoll, die Entwicklungsrate mit Bezug auf diese Komponente zu definieren. Zudem nimmt die Entwicklungsrate nur bis zu einem bestimmten Wert mit der Katalysatorkonzentration zu und erreicht anschließend ein Sättigungsplateau für höhere Konzentrationswerte. Ist dieses Plateau erreicht, geht man davon aus, dass die Tiefe, bis zu der Licht in die Dispersion eindringen kann, verringert wird und die Lichtstreuung zunimmt. Deshalb wurde vorgeschlagen, Messungen innerhalb des linearen Regimes oder am Ansatzpunkt des Plateaus vorzunehmen, wo diese limitierenden Faktoren einen geringeren Einfluss haben.^[79]

4) Die Entwicklungsrate ist völlig unabhängig vom auftretenden Photonenstrom (Rate der auftretenden Photonen). Solange also das Sättigungsregime für die Lichtabsorption nicht erreicht ist, lässt sich der Ratenwert einfach durch höhere Bestrahlungsstärken verbessern. Dieser Umstand hat weitreichende Folgen für die Vergleichbarkeit verschiedener Veröffentlichungen, besonders dann, wenn diese aus verschiedenen Laboren kommen. Es ist nahezu unmöglich, Photokatalysatoren gemäß ihrer Effizienz einzuordnen, da häufig Bestrahlungsquellen mit unterschiedlichen Spektren und mit unterschiedlichen Intensitäten verwendet werden. Außerdem haben die meisten Labors ihr eigenes Reaktorendesign, was einen direkten Vergleich der Entwicklungsraten zusätzlich erschwert.

Eine verwandte Gruppe von Messgrößen quantifiziert die Effizienz auf Grundlage der Produktmenge pro katalytische Reaktionszentren. Dazu gehört einerseits die Umsatzfrequenz (turnover frequency, TOF), die als Zahl N der lichtinduzierten Reaktionen (d.h. als Zahl an gebildeten Produktmolekülen) pro katalytisches Reaktionszentrum N_a pro Zeiteinheit definiert ist^[76a] [Gl. (14)]. Die größte Schwierig-

$$\text{TOF} = \frac{1}{N_a} \cdot \frac{dN}{dt} \quad (14)$$

keit dieses Maßes ist die Verwendung der Zahl an Reaktionszentren, da diese in der heterogenen Photokatalyse nur sehr ungenau definiert sind. Der Grund hierfür ist, dass Reaktionszentren zeitweise oder dauerhaft inaktiviert werden oder aus anderen Gründen nicht mehr an der Reaktion teilnehmen können. Gleichzeitig können aber neue Reaktionszentren entstehen, oder aber manche können nur eine bestimmte Reaktion innerhalb der Reaktionskaskade der CO₂-Reduktion katalysieren.^[80] Generell ist die Zahl der Reaktionszentren unbekannt. Deshalb wird häufig empfohlen, die durch Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Messungen ermittelte Katalysatoroberfläche anstelle von N_a zu verwenden,^[76a,77] wodurch die Einheit der TOF zu s⁻¹ m⁻² wird. Über die Oberfläche lässt sich die Katalysatorkonzentration, d.h. die Dichte der Reaktionszentren, allerdings nicht besonders genau quantifizieren. Grund dafür ist beispielsweise die interne Verschattung, die bedeutet, dass nicht die gesamte Oberfläche des photokatalytischen Materials gleichmäßig bestrahlt wird. Dazu kommen Effekte wie Verklumpung und Agglomeration des photokatalytischen Materials, welche die effektive Zahl an Reaktionszentren und Reaktionsoberflächen weiter verringern. Diese Einschränkungen begrenzen die Anwendbarkeit der TOF als Maß zur Quantifizierung der Effizienz der photokatalytischen CO₂-Reduktion. Der Begriff Umsatzrate (turnover rate, TOR) wird meistens (jedoch nicht immer) synonym mit TOF verwendet.^[80]

Die Umsatzzahl (turnover number, TON) ist ein verwandtes, dimensionsloses Maß, das beschreibt, wie oft ein Reaktionszentrum im Laufe der Bestrahlungszeit am Reaktionszyklus teilgenommen hat. Abgesehen von der Problematik, die Zahl an Reaktionszentren genau zu bestimmen, ist die TON ein gutes Maß, um zu beurteilen, ob der Prozess tatsächlich katalytisch (TON ≫ 1) oder lediglich stöchiometrisch (TON ≈ 1) verläuft.^[25b] Die TON wird manchmal

fälschlicherweise pro Zeiteinheit ausgedrückt, weshalb sie als Äquivalent zu TOF und TOR betrachtet wird. Alle Maße zum Umsatz werden unabhängig vom Photonenstrom ausgedrückt und unterliegen deshalb dem gleichen grundsätzlichen Problem wie die Entwicklungsrate, nämlich dass sie keinen eindeutigen, direkten Vergleich verschiedener photokatalytischer Systeme ermöglichen.

3.2. Licht-basierte Effizienzmaße

Ein alternativer, komplementärer Ansatz zur Quantifizierung der Effizienz eines Photokatalysators beruht darauf, wie effizient ein auftreffendes Photon in ein Elektronen-Loch-Paar umgewandelt und anschließend für die katalytische Reaktion verwendet wird. Dies bezieht sich auf eine Einelektronenreaktion innerhalb des Reaktionswegs zu einem bestimmten Endprodukt. Die Reduktion von CO₂ zu Methan benötigt beispielsweise acht Elektronen, und entsprechend bedarf es in der Regel acht photokatalytischer Ereignisse. Basierend auf der Voraussetzung, dass ein Photon zunächst absorbiert werden muss, ist die Quanteneffizienz der Photokatalyse typischerweise als Verhältnis zwischen der Rate der photokatalytischen Ereignisse und der Rate der absorbierten Photonen innerhalb eines bestimmten Wellenlängenbereichs definiert^[76a] [Gl. (15)]. Für die Rate der pho-

$$\phi = \frac{\dot{N}_{\text{photokat.Ereignisse}}}{\dot{N}_{\text{absorbierte Photonen}}} \quad (15)$$

totokatalytischen Ereignisse muss über die gesamte (molare) Menge an Produkten summiert werden, $N = \sum_i n_i M_i$, wobei n_i die Zahl an notwendigen Elektronen (Löchern) für Bildung eines Moleküls des Produkts M_i ist. Die Definition aus Gleichung (15) wurde von der homogenen Photokatalyse übernommen, bei der sich die Absorption durch die untersuchte Probe problemlos bestimmen lässt. Nach dieser Definition ist dieses Maß analog zur internen Quanteneffizienz (IQE), die für Solarzellen verwendet wird.^[81] In der heterogenen Photokatalyse ist es in der Praxis jedoch wegen Streuung und Reflexion sehr schwierig, die tatsächliche Zahl an absorbierten Photonen jeder Wellenlänge zu bestimmen. Dagegen lässt sich der auftreffende Photonenstrom mit viel größerer Verlässlichkeit innerhalb des Reaktorgefäßes durch Aktinometrie oder mit einer Referenzphotodiode bestimmen.

Lichtabsorption ist ein entscheidender Aspekt der Produktion von Solarbrennstoffen, und entsprechend ist es wichtig, dass sie bei der Bewertung der Effizienz des Prozesses nicht vernachlässigt wird. Tatsächlich wird die Quanteneffizienz gemäß Gleichung (15) in höchstens jeder zweiten Veröffentlichung zu dem Thema verwendet.^[41b, 69b, 76b, 82] In anderen Publikationen wird die Quanteneffizienz als Verhältnis der Rate photokatalytischer Ereignisse zur Rate auftreffender Photonen definiert.^[11a, 17b, 20c, 58b, 83] Diese Messgröße wird gemäß den jüngsten Empfehlungen der IUPAC als Photonen-effizienz ξ bezeichnet^[76a] und entspricht der externen Quanteneffizienz (EQE) der Solarzellen.^[44a, 84] Die mangelnde Konsistenz innerhalb der fachspezifischen Lite-

ratur ist verwirrend und nicht besonders hilfreich. Es scheint jedoch Einigkeit im Hinblick auf die Photoneneffizienz insofern zu geben, als diese die geeignetste lichtbasierte Messgröße für die heterogene Photokatalyse ist – vorausgesetzt, dass sie bezogen auf den tatsächlichen Photonenstrom innerhalb des Reaktors bestimmt wird.^[79b] Dadurch lassen sich die Ungenauigkeiten bei der Photonenzahl vermeiden, die durch Reflexion und Streuung an den Reaktorwänden auftreten. In manchen Veröffentlichungen werden die Begriffe Quanteneffizienz und Quantenausbeute synonym zueinander verwendet, wobei sich der letztgenannte lediglich auf einen monochromatischen Photonenstrom beziehen sollte.^[76a] Im Zusammenhang mit solarenergetischen Anwendungen ist der Begriff der Quanteneffizienz demzufolge jenem der Quantenausbeute vorzuziehen.

Weder die Photoneneffizienz noch die Quanteneffizienz berücksichtigen jedoch in ihrer Definition die Katalysatormenge, die an der Reaktion beteiligt ist. Daraus folgt, dass sich die jeweiligen Effizienzwerte durch höhere Katalysatorkonzentrationen steigern lassen, solange das Plateau der Materialsättigung nicht erreicht ist. Auch gilt für diese Effizienzmessgrößen, dass ab einer gewissen Bestrahlungsstärke eine Region erreicht wird, in welcher der Effizienzwert mit zunehmender Lichtintensität wieder abnimmt, da die zusätzlichen Photonen nicht von der begrenzten Katalysatormenge absorbiert werden können.^[82c, 83b] Daraus folgt, dass hohe Effizienzwerte durch Verwendung einer Bestrahlungsquelle mit schmalen Spektralband und geringer Intensität erreicht werden können. Obgleich sich auf diese Weise Effizienzwerte eines Photokatalysators verbessern lassen, geschieht diese Effizienzverbesserung unabhängig von der Materialqualität des Photokatalysators.

Es scheint, dass die Quanteneffizienzwerte verschiedener Systeme nur dann miteinander verglichen werden können, wenn eine Lichtquelle mit gleichem Spektrum und gleicher Intensität verwendet wird und die Mengen von Katalysator und Reagentien die gleichen sind. Die Probleme, die auftreten, wenn dies nicht der Fall ist, lassen sich mit folgenden zwei Veröffentlichungen der gleichen Gruppe illustrieren, in denen für das gleiche Material Cu (1.0 Gew.-%)/TiO₂ in unterschiedlichen experimentellen Aufbauten einerseits ein Quanteneffizienzwert von 6.06 %^[65b] und andererseits ein Wert von 0.00074 %^[85] angegeben wurde. Dieser Unterschied von vier Größenordnungen mit dem gleichen Material lässt darauf schließen, dass die Quanteneffizienzwerte durch Faktoren jenseits der intrinsischen Materialeigenschaften beeinflusst werden. Die Hauptunterschiede waren die Bestrahlungsquellen und die Reaktordesigns. Während in einer Veröffentlichung eine 8-W-Quecksilberlampe mit einer Spitzenintensität bei 254 nm und ein Flüssigphasen-Slurry-Reaktor verwendet wurden, kamen in der anderen Veröffentlichung eine 150-W-Hochdruckquecksilberlampe und ein Gasphasenreaktor aus Glasfasern zum Einsatz.

Der Wirkungsgrad η ist eine ähnliche Messgröße, die als Verhältnis zwischen der Energie, die in den chemischen Bindungen gespeichert wird, und der auftreffenden Photonenenergie definiert ist.^[11a, 86] Für mehrere mögliche Endprodukte der CO₂-Reduktion lässt sich der Wirkungsgrad über den molaren Brennwert ΔH^0_c und die Entstehungsrate r

der einzelnen Produkte sowie die Photonenleistung P berechnen [Gl. (16)]. Ein ideales Effizienzmaß eines Photoka-

$$\eta = \frac{\sum_i \Delta H_{cd}^0 \cdot r_i}{P} \quad (16)$$

talysators sollte ausschließlich von dessen intrinsischen Materialeigenschaften abhängen. Diese Anforderung wird aber von keiner der beschriebenen Messgrößen erfüllt, da selbige unabhängig von entweder der Bestrahlungsintensität oder der Materialkonzentration definiert sind. Daraus folgt, dass in der Regel kein direkter Vergleich von unterschiedlichen photokatalytischen Materialien, die in verschiedenen Aufbauten untersucht worden sind, möglich ist. Deshalb muss jede Klassifizierung von Materialien mit Vorsicht bedacht werden. In der Folge werden Effizienzwerte lediglich im Kontext ähnlicher Versuchsaufbauten und als Referenz für die relativen Veränderungen der untersuchten Aspekte angegeben.

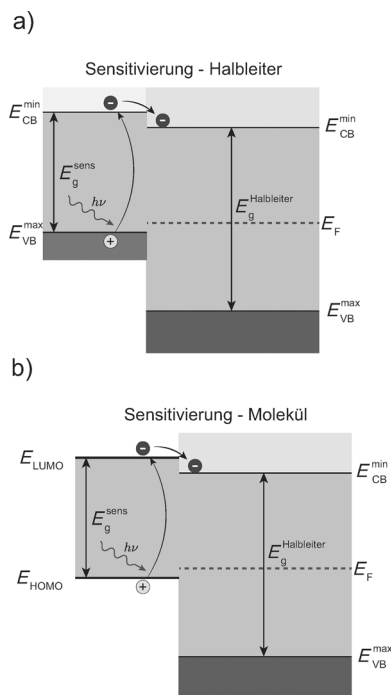
Für die Entwicklung von Solarbrennstoffen wäre es offenkundig von großem Vorteil, wenn sich katalytische Materialien gemäß ihrer Leistungsfähigkeit kategorisieren lassen würden. Wir sind der Meinung, dass enormer Fortschritt schon allein dadurch erzielt werden könnte, wenn Standardbedingungen für Temperatur (25 °C), Druck (1 bar) und Bestrahlungsintensität eingeführt werden würden.^[77] Angesichts einer möglichen zukünftigen Anwendung der Technologie zur Energieerzeugung auf Grundlage der Umwandlung von Sonnenenergie scheint es ratsam, als Intensität die Standardsonnenintensität [AM 1.5 (AM = Luftmasse), ein Wert, der auch von der Solarzellenindustrie verwendet wird] und das entsprechende Sonnenspektrum zu verwenden.

Zudem wäre es wichtig, dass zumindest eine Messgröße aus beiden Familien angegeben wird, z. B. Entwicklungsrate und Photoneffizienz. Obgleich die beiden Messgrößen voneinander abhängig sind, könnten sie gemeinsam eine vollständigere Einordnung der Effizienz eines photokatalytischen Materials ermöglichen. Wie erwähnt lässt sich die eine Messgröße auf Kosten der anderen verbessern, eine gleichzeitige Verbesserung beider Messgrößen wäre jedoch von eindeutiger Aussagekraft. Eine Alternative dazu wäre die Definition einer neuen Messgröße, die durch Photonenstrom und Katalysatorkonzentration normiert ist. Eine Diskussion des Für und Wider eines solchen Ansatzes übersteigt jedoch den Rahmen dieses Aufsatzes.

4. Photokatalytische Reduktion von CO₂ an Halbleitern

Für die möglichst effiziente Nutzung von Sonnenenergie muss die Bandlücke eines Halbleiters relativ schmal sein, sodass ein Großteil des sichtbaren Spektrums absorbiert werden kann. Die meisten vielversprechenden Halbleiter, insbesondere Oxide, haben jedoch eine relativ breite Bandlücke, was bedeutet, dass nur Licht aus dem Wellenlängenbereich des UV-Spektrums (< 400 nm) absorbiert werden kann. Eine Rotverschiebung der Absorption hin zu größeren Wellenlängen kann durch Sensitivierung des Halbleiters oder Manipulation der Bandlücke erreicht werden. Bei der Sensi-

tivierung wird der Absorptionsbereich eines Photokatalysators durch ein Sekundärmaterial vergrößert, das in der Lage ist, Licht über einen breiten Bereich des sichtbaren Spektrums zu absorbieren. Dabei handelt es sich in der Regel um Halbleiternanopartikel mit schmaler Bandlücke (Quantenpunkte) oder lichtaktive Moleküle (Farbstoffe). Ihre Anwendung als Sensitivierungsmaterial ist in Schema 7 illustriert. Diese Technik hat sich auch als zielführend in Systemen

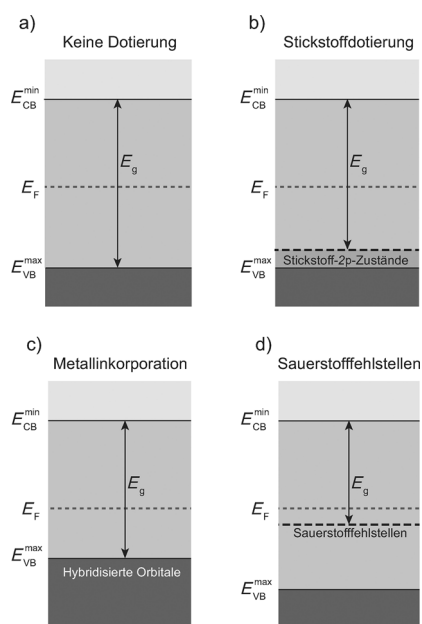


Schema 7. Sensitivierung eines Halbleiters mit breiter Bandlücke durch a) einen Halbleiter mit schmaler Bandlücke oder b) ein Farbstoffmolekül mit Absorption im sichtbaren Bereich.

erwiesen, in denen zwei unterschiedliche Halbleiter miteinander gepaart wurden, beispielsweise CdS und TiO₂ oder CdSe und ZnO. Die so erzielte Erweiterung des Absorptionsbereichs und verbesserte Ladungstrennung resultierten jeweils in einer höheren Gesamteffizienz.^[87] In solch einem Hybridsystem wandern Elektronen vom energetisch höher liegenden Leitungsband des Absorbers zum katalytischen Substrat (TiO₂) mit dem niedrigeren Leitungsband, während Löcher in die andere Richtung zum höher liegenden Valenzband des Absorbers (CdS) migrieren, wodurch die Rekombinationsrate verringert wird. Die Sensitivierung mit Farbstoffen ist eine Technik, die aus dem Bereich der Solarzellen stammt. Für ihre Anwendung zur Absorption von Sonnenlicht ist eine entsprechend große Zahl anorganischer (häufig in Verbindung mit Ruthenium) oder organischer Farbstoffe untersucht worden.^[44a] Das LUMO-Niveau des Farbstoffs muss energetisch oberhalb der Bandkante des Halbleiters liegen, damit ein Elektronentransfer thermodynamisch möglich ist. Die Transferrate hängt jedoch von verschiedenen weiteren Parametern ab, darunter der Ausrichtung und Distanz des Farbstoffs zur Oberfläche sowie der Größe und Flexibilität des Kopplungselements.^[88] Ähnlich

zur Sensitivierung mit Quantenpunkten wird außer der Absorption auch die Ladungstrennung verbessert, da das licht-generierte Loch im Farbstoff bleibt.

Das schwachreduktive Leitungsband vieler Halbleiter, beispielsweise TiO₂, gibt nur wenig Spielraum zur Manipulation der Bandlücke, bei der die Leitungsbandkante abgesenkt wird. Im Unterschied dazu liegen die Valenzbandzustände der 2p-Orbitale des Sauerstoffs deutlich unterhalb des Oxidationspotentials von Wasser [1.23 V bei pH 0; siehe Gl. (11)]. Außer der Sensitivierung sind deshalb hauptsächlich zwei Strategien untersucht worden, um die Absorption in Richtung größerer Wellenlängen zu verschieben: Dotierung des Halbleiters zur Generierung von Interbandzuständen oberhalb der Valenzbandkante (Schema 8b) und Anheben des Valenzbands durch eine Festkörperlösung mehrerer Halbleiter (Schema 8c).^[89] Eine weitere Möglichkeit ist die



Schema 8. a) Halbleiter mit breiter Bandlücke ohne Dotierung. Verschiedene Ansätze zur Verkleinerung der Bandlücke: b) Erzeugung von Dotierungszuständen oberhalb der VB-Kante, c) Hybridisierung mit anderen Orbitalen zur Anhebung der VB-Kante, d) Erzeugung von Sauerstofffehlstellen unterhalb des Fermi-Niveaus

Erzeugung von Störstellenzuständen unterhalb des Fermi-Niveaus, beispielsweise durch Sauerstofffehlstellen (Schema 8d)^[90] oder zusätzliche Zustände, die durch die Anlage von Halbleiter-Nanopartikeln erzeugt werden.^[91] Beispiele der einzelnen Strategien werden ausführlich in diesem Aufsatz beschrieben.

Zunächst werden nun die photokatalytischen Eigenschaften von TiO₂ im Detail diskutiert. Danach wird ein umfassender Überblick über die verschiedenen experimentellen Untersuchungen der photokatalytischen CO₂-Reduktion an TiO₂ und anderen Oxiden, Sulfiden und Phosphiden gegeben. Abgesehen von den Strategien zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften werden dabei besonders die Anwendung und die Auswirkungen von Katalysatoren und

Nanostrukturierungen des Photokatalysators auf die Reaktion hervorgehoben.

4.1. Photokatalytische Eigenschaften von TiO₂

Die für die photokatalytische Aktivität eines Materials notwendige Voraussetzung eines reduktiven Leitungsbandpotentials wird von TiO₂ erfüllt, dessen Bandlücke eine Breite von über 3.0 eV hat. TiO₂ ist der mit Abstand am häufigsten verwendete und am intensivsten untersuchte Halbleiter im Bereich der Photokatalyse. Anwendung findet er bei der Schadstoffzerstörung, dem Farbstoffbleichen und der Wasseraufbereitung. Die ersten Veröffentlichungen, in denen die Anwendbarkeit von TiO₂ zur photokatalytischen Wasserspaltung^[92] und CO₂-Reduktion^[27] demonstriert wurde, kamen von Fujishima, Honda et al. Wegen seiner vielseitigen Anwendung als Photoanode in anorganischen und hybriden Solarzellen^[44a,84,93] und in photo- und elektrochromen Geräten^[94] wurden die Eigenschaften, wie Kristallstruktur und Ladungstransport, von TiO₂ über die Jahre hinweg ausführlich untersucht.^[25a,49b,95]

Die Dominanz von TiO₂ als Halbleiter in photokatalytischen Anwendungen beruht auf zahlreichen Gründen. Es ist günstig, ungiftig, basiert auf reichlich vorhandenen Elementen und ist photokorrosionsbeständig.^[95a] Seine Bandstruktur (Schema 4) ermöglicht die gleichzeitige Reduktion und Oxidation von Wasser.^[82a] Seine Leitungsbandkante liegt bei etwa −0.16 V gegen NHE bei pH 0,^[54,96] wodurch die Reduktion von Protonen ($E_{\text{NHE}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.0 \text{ V}$ bei pH 0) thermodynamisch möglich wird. Wegen seiner tief liegenden Valenzbandkante ist auch die Oxidation von Wasser thermodynamisch möglich ($E_{\text{NHE}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$ bei pH 0). Daraus resultiert auch die Beständigkeit von TiO₂ gegen Photokorrosion, die durch lichterzeugte Ladungsträger verursacht wird, die durch Redoxreaktionen das Kristallgitter des Festkörpers angreifen.^[82a] In einer wässrigen Umgebung ist jedoch die Wasseroxidation thermodynamisch günstiger als die Generierung von Sauerstoffmolekülen aus Oxidationen. Diese Korrosionsbeständigkeit erstreckt sich über einen breiten Bereich an pH-Werten. Deshalb ist TiO₂ ein geeigneter Halbleiter für photokatalytische Systeme in wässrigen Lösungen.

TiO₂ tritt hauptsächlich in Form von vier Kristallphasen auf: Rutil (tetragonal), Anatas (tetragonal), Brookit (orthorhombisch) und TiO₂(B) (monoklin).^[95a] Photokatalytische Studien wurden bisher jedoch hauptsächlich an den ersten beiden Phasen ausgeführt. Die Struktur dieser beiden kristallographischen Erscheinungsformen kann als Ketten länglicher TiO₆-Oktaeder beschrieben werden,^[22a,95b] in denen jedes Ti⁴⁺-Ion von O²⁻-Ionen umgeben ist. In der Rutilkonfiguration ist dieser Oktaeder leicht orthorhombisch verformt. Die Deformation des Anatasoktaeders ist jedoch deutlich stärker, weshalb die Kristallstruktur auch eine geringere Symmetrie aufweist. Dies hat zur Folge, dass die Abstände zwischen Titan- und Sauerstoffatomen in den beiden Phasen unterschiedlich groß sind. In Anatas sind die Ti-Ti-Abstände größer, die Ti-O-Abstände jedoch kleiner als im Rutil. Die Anatas-elementarzelle besteht aus mehreren

Oktaedern, die an ihren Eckpunkten miteinander verbunden sind. Die Rutilelementarzelle ist dagegen aus Oktaedern aufgebaut, die über ihre Seitenkanten miteinander verbunden sind.

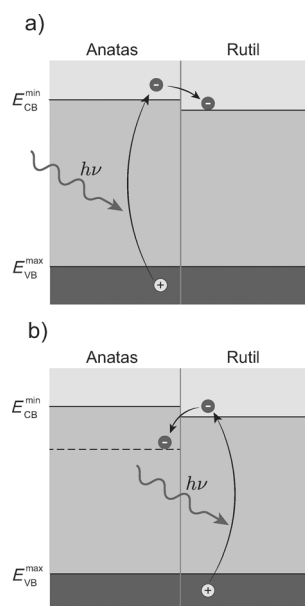
Normalerweise ist TiO_2 ein n-Halbleiter, was auf einer kleinen Zahl an Sauerstofffehlstellen beruht, die von Ti^{3+} -Kationen kompensiert werden. Das Valenzband entsteht aus der Überlagerung von 2p-Orbitalen des Sauerstoffs. Der untere Teil des Leitungsbands wird durch 3d-Zustände von Ti^{4+} -Kationen mit t_{2g} -Symmetrie aufgebaut. Die Unterschiede in der Kristallstruktur sind der Grund für die unterschiedlichen Bandlücken von Anatas (3.2 eV) und Rutil (3.0 eV). Die Mindestenergie, die ein Photon haben muss, um absorbiert zu werden, liegt deshalb im UV-Bereich bei 389 nm für Anatas sowie 413 nm für Rutil. Es konnte gezeigt werden, dass die unterschiedliche Bandlückenbreite auf einer höheren Position der Leitungsbandkante beruht, die bei Anatas um 0.2 eV höher liegt.^[54] Wegen seiner natürlichen Kristallsymmetrie sind bei TiO_2 nur indirekte Bandübergänge möglich.^[95a] Dies bedeutet, dass eine Anregung eines Elektrons durch ein Photon aus dem Valenzband in das Leitungsband nur möglich ist, wenn ein Phonon gleichzeitig für die notwendige Impulsänderung sorgt. Dieser Umstand führt zu einer geringeren Photoneffizienz, da die Absorptionsrate von Photonen durch die notwendige Gegenwart von Phononen limitiert wird. Zudem kann die Rekombination von Ladungsträgerpaaren innerhalb eines Zeitraums von 10 ns nach der Erzeugung bis zu 90 % erreichen,^[95a,97] wodurch die Menge an für Redoxreaktionen verfügbaren Ladungsträgern deutlich limitiert wird.

Thermodynamische Rechnungen auf Basis kalorimetrischer Daten ergaben, dass Rutil über einen großen Temperaturbereich und einen Druck von bis zu 6 kbar die stabilste Kristallphase ist. Die freie Bildungsenthalpie von Anatas ist um 15 kJ mol^{-1} geringer als die von Rutil. Dennoch ist Anatas bei Umgebungsbedingungen stabil, und erst durch Erhitzen auf über 400°C erfolgt die Umwandlung in die Rutilkonfiguration. Die Kristallinität der Oberfläche spielt zudem eine entscheidende Rolle für die Effizienz des Photokatalysators. Die Oberfläche von Anatas beispielsweise weist eine besonders hohe Affinität für die Adsorption organischer Verbindungen auf. Des Weiteren zeigt Anatas bis zu zehnmal geringere Rekombinationsraten als Rutil, und entsprechend rückte diese Kristallphase in den besonderen Fokus der Forscher. Grela et al. konnten bei der photokatalytischen Zersetzung von Nitrophenol durch die Verwendung von hochkristallinem Anatas im Unterschied zu TiO_2 mit geringer Kristallinität die Quantenausbeute um das Zehnfache steigern.^[98] Dies steht möglicherweise im Zusammenhang mit der Beobachtung, dass die Lebenszeit von Ladungsträgern mit zunehmender Kristallinität eines Festkörpers wächst. Ein hoher Grad an Kristallinität wird auch mit einer effizienteren Kopplung zwischen den Elektronenorbitalen von adsorbierten Farbstoffen und den Leitungsbandzuständen von TiO_2 assoziiert. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass die beobachteten Elektronentransfers zwischen Anthracenfarbstoffen und TiO_2 -Nanopartikeln in kristallinem TiO_2 viel schneller ablaufen als in amorphem TiO_2 .^[99] Die Korrelation zwischen einem hohen Kristallinitätsgrad und verbesserter

photokatalytischer Effizienz wird dem Umstand zugeschrieben, dass es im kristallinen System weniger ungesättigte Bindungen und Gitterfehlstellen gibt, die Fallenzustände und Rekombinationszentren darstellen.^[22b] Die Frage, welche kristalline Phase von TiO_2 die effizientere für photokatalytische Anwendungen ist, wurde ausführlich in einer ganzen Reihe von Studien erörtert, die von Henderson äußerst detailliert zusammengefasst wurden.^[22b] Mischphasen- TiO_2 weist besonders interessante photokatalytische Eigenschaften auf, die sich in einer höheren Gesamteffizienz ausdrücken, die jene von Einzelphasen- TiO_2 (Anatas wie Rutil) deutlich übersteigt.^[100]

Das Standardmaterial im Feld der Photokatalyse ist P-25 von Evonik (früher Degussa), ein TiO_2 -Pulver, das aus 80 % Anatas und 20 % Rutil besteht. Die Partikel haben Durchmesser von 20 bis 80 nm (mit einer Durchschnittsgröße von 25 nm). Die effektive Oberfläche (BET) von P-25 gilt mit $49\text{--}56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ als ungemein groß. Bei zahlreichen Studien stand P-25 im Mittelpunkt.^[101] Gleichzeitig wird P-25 häufig in Experimenten als Referenzsystem verwendet, besonders bei Untersuchungen neuer Materialien und Systeme. Die hohe photokatalytische Aktivität von P-25 wird komplementären Effekten der beiden TiO_2 -Phasen zugeschrieben.^[102] Die genauen Details dieser Effekte sind nicht ganz unumstritten. Dies liegt daran, dass es schwierig ist, die genaue Verteilung der Rutil- und Anatasphase im Mischphasenpulver eindeutig zu bestimmen. Es besteht jedoch allgemeine Übereinstimmung darüber, dass die Grenzflächen zwischen den Phasen eine Schlüsselrolle spielen.^[103] Der erste Erklärungsansatz basiert auf der unterschiedlichen Position der elektronischen Bänder – die Leitungsbandkante von Anatas liegt etwa 0.2 eV höher –, was zur Entstehung eines Heteroübergangs zwischen den Phasen führt. In dieser Konfiguration ist es für lichterzeugte Elektronen energetisch günstiger, von Anatas zu Rutil zu migrieren, während die entsprechenden Löcher im Anatasvalenzband bleiben, wodurch die Ladungstrennung verbessert wird (Schema 9). Diesem Modell widersprechen aber einige Forschungsgruppen, die argumentieren, die Aussagekraft der Daten, die zum Beleg der ersten Hypothese verwendet wurden, sei nicht ausreichend.^[101c] Eine alternative Erklärung bieten Fallenzustände, die sich etwa 0.8 eV unterhalb der Leitungsbandkante von Anatas befinden.^[104] Nach diesem Modell würden Elektronen nach ihrer Erzeugung vorzugsweise aus der Rutilkristallphase in die Anatasphase wandern, da deren Fallenzustände für die Elektronen energetisch deutlich günstiger liegen. Der Effekt wäre auch bei diesem Transfer eine verbesserte und stabilere Ladungstrennung, dank derer beide Ladungsträgerspezies an die Halbleiteroberfläche migrieren können, um an den Redoxreaktionen mitzuwirken. Auch könnte die Grenzflächenregion zwischen Anatas und Rutil selbst durch Fallenzustände zu einer verbesserten Ladungstrennung beitragen.^[105]

Für die Herstellung von Solarbrennstoffen bereitet die breite Bandlücke von TiO_2 erhebliche Nachteile, da nur Licht aus dem UV-Bereich absorbiert werden kann. Damit kann nur ein Bruchteil von 10 % der auftreffenden Sonnenenergie genutzt werden.^[22a] Um diese Einschränkung zu überwinden und den Absorptionsbereich weiter in den sichtbaren Bereich zu verschieben, gibt es zwei mögliche Strategien: Sensitivie-



Schema 9. Zwei mögliche Mechanismen, die für die hohe photokatalytische Effizienz von Mischphasen-TiO₂ verantwortlich sind: a) Der Energieunterschied von 0,2 eV der Leitungsbandkanten führt zu einer verbesserten Ladungstrennung durch einen Elektronentransfer von Anatase zu Rutil. b) Fallenzustände 0,8 eV unterhalb der Leitungsbandkante von Anatase werden von Elektronen besetzt, die von Rutil zu Anatase migrieren, wodurch die Ladungstrennung ebenfalls verbessert wird.

rung und Dotierung.^[95a] Beispiele für beide Ansätze werden weiter unten im Detail besprochen, die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

4.2. Reduktion von CO₂ an TiO₂

Die Lage der Elektronenbänder von TiO₂ hat verschiedene Konsequenzen für die photokatalytische CO₂-Reduktion. Die wohl wichtigste ist die Tatsache, dass das Potential des Einelektronentransfers und der damit verbundenen Reduktion von CO₂ zum Radikalanion CO₂^{•-} mit -1.9 gegen NHE deutlich negativer ist als das Potential des Leitungsbands. Dieser Reaktionsschritt ist deshalb thermodynamisch nicht möglich. Der Reduktionsprozess kann nur dann initiiert werden, wenn CO₂-Spezies durch die Adsorption an die Oberfläche von TiO₂^[43,52,106] oder bestimmten Metallkatalysatoren^[40a,46b] aktiviert werden. Und auch in diesem Fall ist die vorhandene Überspannung nur sehr gering.^[15a] Dagegen ist die Protonenreduktion energetisch günstiger [vgl. Gl. (7)] und entzieht deshalb dem CO₂-Reduktionsprozess lichtzeugte Elektronen. Um zu vermeiden, dass der Prozess übermäßig gehemmt wird, eignet sich aus diesem Grund nur ein Katalysator, bei dem die H₂-Produktion unterdrückt wird. Es sei darauf hingewiesen, dass bei Mehrelektronentransfers die Potentiale der Reduktion zu Ameisensäure, Formaldehyd, Methanol und Methan weniger negativ sind als die des Leitungsbands von TiO₂ [vgl. Gl. (2)–(6)], wobei die Details eines solchen Mehrelektronenmechanismus noch zu klären sind.^[29]

Des Weiteren hat das Valenzband von TiO₂ ein sehr positives Potential von $+2.94$ V (gegen NHE), wodurch die Halbleiteroberfläche durch Löcher und Hydroxylradikale ($E^0(\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = 2.27$ V gegen NHE) stark oxidativ wird. Deshalb wird TiO₂ überwiegend für photokatalytische Oxidationsprozesse von verschiedenen organischen Substanzen eingesetzt.^[95c,107] Wie in Abschnitt 2 beschrieben, besteht die Möglichkeit, dass CO₂-Reduktionsprodukte wie Formiat oder Methanol zu CO₂ rückoxidiert werden, besonders dann, wenn Kokatalysatoren eingesetzt werden.^[108] Diese Rückoxidation wird in manchen Studien durch die Verwendung von Elektronendonoren verhindert. TiO₂ hat sich jedoch trotz aller Einschränkungen als guter Photokatalysator erwiesen, der selbst in der einfachsten Systemkonfiguration in der Lage ist, bei Umgebungstemperatur und -druck CO₂ photokatalytisch zu wertvollen Kohlenwasserstoffen umzuwandeln.^[71]

4.2.1. Photokatalytische Reaktionen in Flüssigkeiten

Die einfachste Umsetzung eines photokatalytischen Systems ist die Dispersion von TiO₂-Nanopartikeln in einer CO₂-gesättigten wässrigen Lösung.^[104] Bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck ließen sich nach Bestrahlung verschiedene Reduktionsprodukte in der Flüssigphase (Ameisensäure, Formaldehyd und Methanol) und in der Gasphase (Methan) nachweisen. Verschiedene Strategien wurden zur Effizienzsteigerung von reinem TiO₂ in Flüssigsuspensionen untersucht. Bei höherem CO₂-Druck beispielsweise konnte die Ausbeute an Flüssigphasen- und Gasphasenprodukten (Methan, Ethan und Ethen) erhöht werden.^[109] Durch die Zugabe von Elektrolyten wurde die gesamte Produktmenge gesteigert, und zwar sowohl unter Umgebungsbedingungen als auch unter hohen Drücken. Zudem konnte die Entstehung von C₂-Produkten wie Ethanol und Acetaldehyd beobachtet werden. Einer der geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren ist in diesem System das Fehlen eines Elektronendonors. Durch die Beimischung von Propan-2-ol konnte die Methanausbeute in einem Hochdrucksystem nachhaltig verbessert werden,^[62a] und gleichzeitig ließ sich in Gegenwart dieses Alkohols keines der zuvor beobachteten C₂-Produkte nachweisen. Ein ähnlicher Trend wurde auch bei Umgebungsbedingungen beobachtet.^[73] Zusätzlich bildete sich CO.

In Systemen, in denen anstelle von gasförmigem CO₂ Carbonatanionen als Kohlenstoffquelle in den wässrigen Lösungen verwendet wurden, konnte eine höhere Ausbeute an Methanol und Methan durch Absenken des pH-Wertes erzielt werden.^[110] Die optimale Produktionsrate in solch einem System wurde bei einem Konzentrationswert von 1.0 g L^{-1} von P-25-Nanopartikeln festgestellt (Abbildung 1). Die geringere Ausbeute bei höheren Konzentrationen wurde mit einer geringeren Eindringtiefe der auftreffenden UV-Photonen erklärt. Diese optimale Konzentration bezieht sich deshalb auf die spezielle Bestrahlungsintensität von 12.64 W m^{-2} des Versuchsaufbaus. Zudem konnte gezeigt werden, dass Anatasnanopartikel mit einem Durchmesser von 14 nm zu einer höheren Entwicklungsrate von Methanol und Methan führen als Partikel mit anderen Durchmessern.^[111] Größere Partikel haben den Nachteil, dass sie eine geringere relative Oberfläche aufweisen und die Elektro-

Tabelle 1: Photokatalytische Systeme auf TiO₂-Basis.

Kategorie	bestes System	Kokatalysator		Hauptprodukt	$R_{\max}^{[a]}$	Nebenprodukt	Spuren	Lit.
TiO ₂ (P-25) in Suspensionen	TiO ₂ -Partikel (P-25)	–	–	CH ₃ OH	3.4 ^[b]	CH ₄		[110]
Anataspartikel mit einem Kristallitdurchmesser zwischen 4.5 und 29 nm	14-nm-Anataspartikel	–	–	CH ₄	0.4	CH ₃ OH	H ₂ , CO	[111]
TiO ₂ -Pulver (P-25) in Propan-2-ol	P-25-Partikel	–	–	HCOOH	1.2	HCOOH		[62a]
TiO ₂ -Pulver (Anatas) in flüssigem CO ₂	Anataspartikel	–	–	HCOOH	1.2			[112]
TiO ₂ -Pulver in überkritischem Flüssig-CO ₂	Anataspartikel	–	–	CH ₄	1.8			[60b]
TiO ₂ -Pulver (P-25) an Glaskugeln	P-25-Partikel	–	–	CH ₄	4.11	CO, C ₂ H ₆		[256]
TiO ₂ (Anatas, 325 Mesh) in wässriger Suspension mit Propan-2-ol	Anataspartikel	–	–	CO	15.3 ^[c]	CH ₄ , H ₂		[73b]
durch Sputtern aufgebraute TiO ₂ -Filme	Mischphasen-TiO ₂	–	–	CH ₄	0.032		CH ₃ OH	[141]
TiO ₂ auf Saphirplatten	Anataspartikel	–	–	CH ₄	7	H ₂	C ₂ H ₆	[140]
fixierte TiO ₂ -Partikel	JRC-TiO ₂ -4-Partikel	–	–	CH ₄	93		C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄	[150]
fixierte TiO ₂ -Partikel	JRC-TiO ₂ -4-Partikel	–	–	CH ₄	0.020		C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , O ₂	[41a]
sensitivierte TiO ₂ -Partikel in Suspension	Ag/TiO ₂ -Partikel	Ag	7.0 Gew.-%	CH ₄	9	H ₂ , CH ₃ OH, CO		[127]
sensitivierte TiO ₂ -Partikel in Suspension	Ag/TiO ₂ -Partikel	Ag	5.2 Gew.-%	CH ₄ + CH ₃ OH	10.5			[128]
sensitivierte TiO ₂ -Partikel in Suspension	Cu/TiO ₂ -Partikel	Cu	2.0 Gew.-%	CH ₃ OH	19.8			[65b]
sensitivierte TiO ₂ -Partikel in Suspension	Cu/TiO ₂ -Partikel	Cu	2.0 Gew.-%	CH ₃ OH	17			[118]
sensitivierte TiO ₂ -Partikel in Suspension	Cu/TiO ₂ -Partikel	Cu	2.0 Gew.-%	CH ₃ OH	20			[65a]
sensitivierte TiO ₂ -Partikel in Suspension	Cu/TiO ₂ -Partikel (P-25)	Cu	3.0 Gew.-%	CH ₃ OH	443			[119]
sensitivierte TiO ₂ /SBA-15-Mischstruktur in Suspension	(Cu/TiO ₂) 45 Gew.-%/SBA-15	Cu	2.0 Gew.-%	CH ₃ OH	627			[121]
sensitivierte TiO ₂ -Partikel in Suspension	Cu-Ce/TiO ₂ -Partikel	Cu/Ce	2.0 Gew.-%	CH ₃ OH	11,3			[120]
sensitivierte TiO ₂ -Partikel in Suspension	CuO/TiO ₂ -Partikel	CuO	1.0 Gew.-%	HCOOCH ₃	1602			[60a]
sensitivierte TiO ₂ -Partikel in Suspension	Enzym/TiO ₂ (P-25)	Enzym		CO	300			[132]
sensitivierte TiO ₂ auf Zeolithsubstrat	Fe-TiO ₂ /HZSM-5	Fe	10.0 Gew.-%	CH ₄ N ₂ O	18 ^[d]			[122]
sensitivierte TiO ₂ -Partikel in Suspension	Pd	Pd		HCOO [–]	2.22 ^[e]			[124]
sensitivierte TiO ₂ -Partikel in Suspension	Pd/TiO ₂ -Partikel	Pd	2.0 Gew.-%	CH ₄	0.6	CO	C ₂ H ₆	[38b]
sensitivierte TiO ₂ -Partikel in Suspension	Pd/TiO ₂ -Partikel	Pd	2.0 Gew.-%	CH ₄	0.3	C ₂ H ₆	CH ₃ OH, HCOOH, CH ₃ CO ₂ H	[123]
auf Vycorglas fixiertes TiO ₂	TiO ₂ -Partikel	–	–	CH ₄	0.11	CH ₃ OH	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO, O ₂	[138]
TiO ₂ -Pulver	JRC-TiO ₂ -4-Partikel (Anatas)	–	–	CH ₄	0.02	CH ₃ OH, CO	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , O ₂	[41a]
in P-25-Suspension getränkte Quarzwolle	TiO ₂ (P-25)-Partikel	–	–	CH ₄	0.1	CO, H ₂		[139]
TiO ₂ -Kügelchen (aus P-25)	TiO ₂ -Kügelchen	–	–	CH ₄	0.22 ^[e]	H ₂	CO	[257]
fixiertes TiO ₂ -Pulver (P-25)	TiO ₂ -Partikel (P-25)	–	–	CH ₄	135 ^[f]			[170]
zwei Ti-β-Zeolithe: Ti-β (OH) und Ti-β (F)	Ti-β (OH)	–	–	CH ₄	5.8	CH ₃ OH	CO, C ₂ H ₄ , O ₂	[70a]
poröse Siliciumfilme (PS) mit inkorporierten Ti-Spezies	Ti-PS (hexagonal, Si/Ti = 50:1)	–	–	CH ₄	7.1	CH ₃ OH		[69b]
Ti-MCM-41; Ti-MCM-48; Ti-SBA-15	Ti-SBA-15	–	–	CH ₄	106	CH ₃ OH	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO, O ₂	[146]
mit sensitiviertem TiO ₂ beschichtete Glasfasern	sensitiviertes TiO ₂ auf Glasfasern	Ag	1.0 Gew.-%	CH ₃ OH	4.1			[153]
sensitivierte TiO ₂ -Filme	Anatasilme	Au		CH ₄	15 ^[g]	C ₂ H ₆ ; HCHO; CH ₃ OH		[169]
mit sensitiviertem TiO ₂ beschichtete Glasfasern	sensitiviertes TiO ₂ auf Glasfasern	Cu	1.2 Gew.-%	CH ₃ OH	0.5			[151]
sensitivierte TiO ₂ -SiO ₂ -Strukturen auf Glaswolle	poröses TiO ₂ /SiO ₂	Cu	0.5 Gew.-%	CO	60	CH ₄		[156]

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Kategorie	bestes System	Kokatalysator	Hauptprodukt	$R_{\max}^{[a]}$	Nebenprodukt	Spuren	Lit.
sensitivierte TiO ₂ -SiO ₂ -Strukturen auf Glaswolle	TiO ₂ (2 Mol-%)/SiO ₂ -Mischpartikel	Cu	0.01 Mol-% CO	17.5			[157]
mit sensitiviertem TiO ₂ auf SiO ₂ -Substrat beschichtete Glasfasern	sensitiviertes TiO ₂ auf Glasfasern	Cu/Fe	0.5 Gew.-%/0.5 Gew.-% CH ₄ ; C ₂ H ₄	1.86; 0.56		CH ₃ OH, C ₂ H ₆	[154]
mit sensitiviertem TiO ₂ beschichtete Glasfasern	sensitiviertes TiO ₂ auf Glasfasern	Cu/Fe	0.5 Gew.-%/0.5 Gew.-% CH ₄ ; C ₂ H ₄	0.91; 0.58		CH ₃ OH, C ₂ H ₆	[85]
mit sensitiviertem TiO ₂ beschichtete Glasfasern	aensitiviertes TiO ₂ auf Glasfasern	Cu/Fe, N3	0.5 Gew.-%/0.5 Gew.-% CH ₄ ; C ₂ H ₄	0.85; 0.56			[155]
sensitivierte TiO ₂ -Filme	TiO ₂ auf Glasperlen	Pt	0.25 Gew.-% CH ₄	0.3			[162a]
sensitivierte Anatasnanostäbchen	TiO ₂ /Pt-Nanostäbchen	Pt	1.0 Gew.-% CH ₄	6			[160]
in Y-Zeolith-Kanälen fixierte Titanoxidspezies	Pt/ex-Ti-Oxid/Y-Zeolith	Pt	1.0 Gew.-% CH ₄	6.7	CH ₃ OH	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO, O ₂	[143]
mesoporöse Titanzeolithe (Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, TS-1)	Pt/Ti-MCM-48	Pt	CH ₄	12.3	CH ₃ OH	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO, O ₂	[145]
fixierte TiO ₂ -Partikel	JRC-TiO-4-Partikel	Rh	4.0 Gew.-% CO	5.1	CH ₄		[168a]

[a] Maximale Entwicklungsrate der Hauptprodukte, in $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, wenn nicht anders angegeben: [b] in $\text{mg L}^{-1} \text{h}^{-1}$, [c] in μL , [d] in $\text{ppm g}^{-1} \text{h}^{-1}$, [e] in $\mu\text{mol h}^{-1}$, [f] in ppm, [g] in $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

nendiffusionswege an die Oberfläche länger werden. Bei kleineren Partikeln wird die geringere photokatalytische Aktivität mit Änderungen der optischen und elektronischen Eigenschaften erklärt. Die Verkleinerung des Durchmessers

in diesem Größenbereich führt zu einer Verbreiterung der Bandlücke und damit zu einer Blauverschiebung der Absorption.^[87b]

Die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser ist relativ gering, und dazu kommt die parallel ablaufende Wasserreduktion, die mit der CO₂-Reduktion um Elektronen konkurriert. Deshalb wurde die Möglichkeit untersucht, Wasser als Reaktionsmedium durch überkritisches, flüssiges CO₂ zu ersetzen.^[60b,112] Durch Waschen des in Suspension vorliegenden TiO₂-Pulvers mit Wasser nach Lichtbestrahlung ließ sich Ameisensäure generieren. Daraus wurde geschlossen, dass die Bestrahlung von TiO₂ in flüssigem CO₂ dazu führt, dass CO₂•⁻-Radikale gebildet werden, die durch den Kontakt mit Wasser zu Ameisensäure protoniert werden. Ein weiterer Anhaltspunkt für diese Hypothese war die höhere Produktausbeute, wenn anstelle von Wasser eine säurehaltige Lösung verwendet wurde.

In SiO₂-Matrices eingebettete TiO₂-Mikrokristalle (Q-TiO₂/SiO₂) zeigten eine höhere photokatalytische Aktivität als TiO₂/SiO₂-Pulver.^[113] Diese Strukturen wurden in Wasser mit zugesetztem Propan-2-ol dispergiert. CO₂ wurde durch Bestrahlung der Dispersion in Formiat, Methan und Ethen umgewandelt. Die Verringerung des Ti/Si-Verhältnisses führte zu einer verbesserten photokatalytischen Effizienz. Die Tatsache, dass in diesem Experiment ein anderes Produktspektrum als in vorherigen Experimenten beobachtet wurde, wurde dem Einsatz von Propan-2-ol als Elektronendonator zugeschrieben. Bei weiteren Untersuchungen der genauen Rolle der Lösungsmittel im Reduktionsprozess wurden in SiO₂ eingebettete TiO₂-Nanopartikel auf ein Quarzsubstrat aufgetragen, das anschließend eingetaucht in Lösungsmitteln mit verschiedenen dielektrischen Konstanten ϵ bestrahlt wurde.^[114] Die beiden CO₂-Reduktionsprodukte, die bei

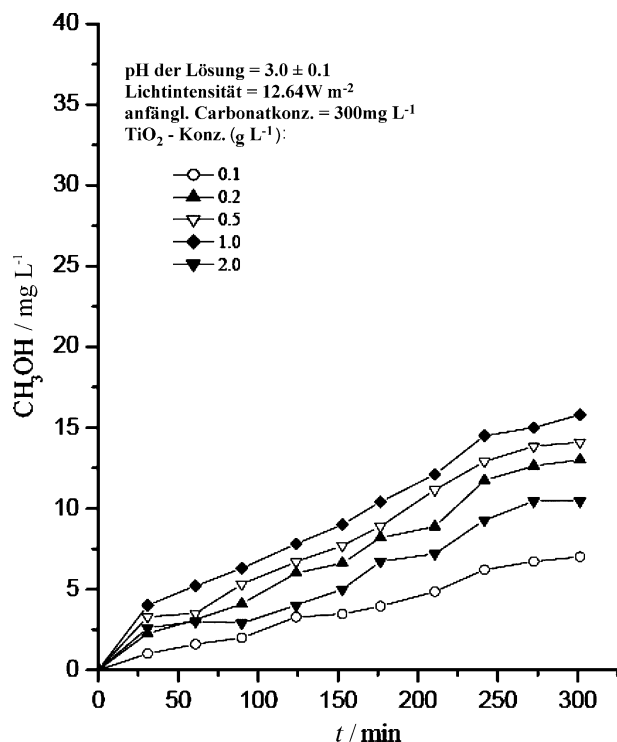


Abbildung 1. Entwicklung von Methanol bei verschiedenen Konzentrationen an P-25-Nanopartikeln in wässrigen Dispersionen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [110].

diesem Versuch detektiert wurden, waren Formiat und CO. Dabei ließ sich feststellen, dass eine höhere dielektrische Konstante des Lösungsmittels das Verhältnis von Formiat zu CO zugunsten von Formiat verschob. Durch Isotopenmarkierung der Kohlenstoffquelle, $^{13}\text{CO}_2$, konnte auch gezeigt werden, dass beide Produkte weder aus der Zersetzung des Lösungsmittels noch aus der des Elektronendonors stammten. Der direkte Vergleich zwischen Q-TiO₂/SiO₂ mit P-25-Pulver verdeutlichte die Überlegenheit der Hybridstruktur in Bezug auf die photokatalytische Leistungsfähigkeit. In einem Polyvinylpyrrolidonfilm fixiertes Q-TiO₂ führte zur Entwicklung von Methanol. Dieser Befund spricht dafür, dass die SiO₂-Matrix nicht nur die Effizienz des Systems verbessert, sondern auch den CO₂-Reduktionsweg beeinflusst. Die Beimischung von Lithiumnitrat ergab neben Formiat und CO auch Ammoniak und Harnstoff als Produkte.^[115] In diesem System führte eine höhere dielektrische Konstante zu einer größeren Produktionsmenge an Ammoniak und Harnstoff, während sich die Ausbeute an Formiat und CO verringerte.

Als mögliche Erklärung für höhere Effizienz des TiO₂/SiO₂-Systems wurde auf eine verbesserte Ladungstrennung durch die Ti-O-Si-Bindungen hingewiesen. Diese Annahme wurde durch Festkörpertotierung der Struktur mit Ruthenium verifiziert.^[68b] Dass sich die photokatalytische Aktivität durch Dotierung mit 0.5 Gew.-% Ru erhöhen lässt, war vorher bereits an reinen Anatasnanopartikeln gezeigt worden. In jenem Fall war die Verbesserung mit der Bildung einer Schottky-Barriere und damit stärkerer Ladungstrennung erklärt worden. Die Dotierung der TiO₂/SiO₂-Struktur verschlechtert dagegen die Effizienz. Als Ursache dieses nachteiligen Effekts wurde die Unterdrückung der Bildung von Ti-O-Si-Bindungen identifiziert.

Ein Mischsystem aus TiO₂ und Kaolinit wurde von Kočí et al. auf seine photokatalytische Aktivität untersucht und mit reinen P-25-Nanopartikeln verglichen. Das untersuchte System bestand aus einer Dispersion des Photokatalysators in wässriger 0.2 M Natronlauge und wurde mit UV-Licht bestrahlt.^[116] Während die Rate für Methan und Methanol am TiO₂/Kaolinit-System höher war als an P-25, war sie für CO niedriger. Für dieses Verhalten wurde eine Reihe von Faktoren verantwortlich gemacht; dazu gehören eine größere effektive Oberfläche wegen einer verringerten Agglomeration der Partikel, eine verminderte Rekombinationsrate der lichterzeugten Ladungsträger, ein anderer Oberflächensäurewert sowie kleinere Anataskristallite.

In einer Studie mit dem Ziel, Photokatalysatoren zu identifizieren, die in der Lage sind, C₂- und C₃-Produkte aus CO₂ zu gewinnen, wurden verschiedene amphiphile Katalysatoren auf TiO₂ aufgebracht.^[68a] Die Abhängigkeit der Selektivität vom Katalysatormaterial unterstreicht dessen Wichtigkeit für den gesamten photokatalytischen Prozess. Der beste Ertrag und die höchste Selektivität ließen sich mit einem TiO₂/Pd/Al₂O₃-System erzielen, das in einer CO₂-gesättigten, wässrigen Lösung als Hauptprodukte Aceton und Ethanol sowie als Nebenprodukte Ethan und Methan produzierte.

Aus elektrochemischen Untersuchungen ist bekannt, dass verschiedene Metalle wie Kupfer, Platin und Palladium als Katalysatoren der elektrochemischen Reduktion von CO₂

eingesetzt werden können.^[15,46] Metalldotierungen wurden deshalb in analoger Weise in photokatalytischen Systemen untersucht. Hirano et al. gehörten zu den ersten, die Kupfernanopartikel separat in eine TiO₂-Suspension mischten. Dieses System war in der Lage, Methanol zu produzieren, und zeigte ohne die Kupferpartikel keine photokatalytische Aktivität.^[117] Daraus schlossen die Autoren, dass die Rolle von Kupfer nicht darauf beschränkt war, die Reaktion zu katalysieren – stattdessen fungierten die Kupferpartikel auch als Elektronendonoren. TiO₂-Partikel mit Kupferdotierung wurden in einem Sol-Gel-Prozess hergestellt und als Photokatalysatoren in alkalischer Lösung untersucht, um die optimale Kupferkonzentration für den CO₂-Reduktionsprozess zu bestimmen (Abbildung 2).^[65] Der größte Methanolertrag wurde bei einer Kupferkonzentration von 2 Gew.-% erhalten.

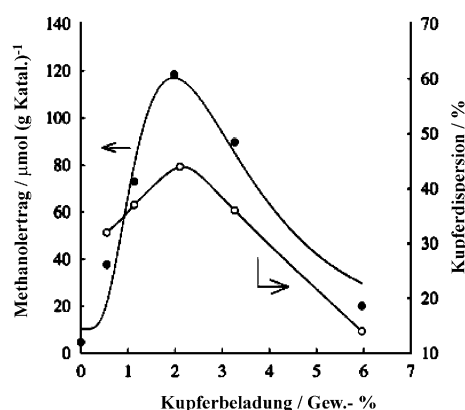


Abbildung 2. Auswirkung der Kupferdotierungskonzentration auf die Entstehungsrate von Methanol sowie das Dispersionsverhalten. ○: Kupferdispersion, ●: Methanolertrag. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [65b].

Der Vergleich zwischen den Erträgen der Cu-dotierten und der undotierten TiO₂-Partikel zeigt deutlich die nutzbringende Wirkung der Dotierung. Als aktive Oxidationsstufe von Kupfer wurde Cu^I vermutet, da mit zunehmender Reduktion von Cu^I-Spezies zu Cu⁰ eine Abnahme der katalytischen Aktivität festgestellt wurde.^[118] Die überwiegend positive Wirkung von Kupferdotierungen auf die photokatalytische Effizienz des Systems wird der Fähigkeit des Metalls zugeschrieben, Elektronen einzufangen und dadurch die Rekombinationsverluste der lichterzeugten Ladungsträger zu minimieren, ohne dadurch die Mobilität der Elektronen zu beeinträchtigen. In einer weiteren Studie konnte gezeigt werden, dass eine Dotierung von 3 Gew.-% CuO an P-25-Partikeln in wässriger Lösung den größten Methanolertrag lieferte.^[119] Eine höhere Dotierung der Oberfläche minderte allerdings das Absorptionsvermögen von TiO₂, wohl aufgrund von Verschattungseffekten. Im Vergleich mit Cu und Cu₂O soll laut dieser Studie CuO die katalytisch aktivere Spezies sein. Mischstrukturen aus TiO₂ und CuO wurden in einer weiteren Studie mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Dispergiermittel synthetisiert.^[60a] Die höchste photokatalytische Aktivität ließ sich für eine Konzentration von 1.0 Gew.-% CuO beobachten. Ausglühen des Photoka-

talysators bei 450°C steigerte die Effizienz weiter. Dieser Effekt beruht möglicherweise darauf, dass die Struktur kristalliner wird, was einen schnelleren Elektronentransport ermöglicht. Als Lösungsmittel fungierte in dieser Studie Methanol, in dem einerseits CO₂ löslicher ist und das andererseits als Elektronendonator agieren kann. Das Hauptprodukt der Katalysereaktion war Ameisensäuremethylester, der aus der Dimerisierung von Formaldehyd, einem Oxidationsprodukt von Methanol, entsteht. Die gleichzeitige Dotierung von TiO₂ mit Kupfer und Cer führte ebenfalls zu einer Verbesserung der Methanolerzeugung aus CO₂.^[120] Die optimale Dotierungskonzentration von Cu wurde bei einem Wert von 2 Gew.-% erreicht. Rechnungen zufolge können Ce-Atome in das Kristallgitter von TiO₂ eindringen, wodurch Gitterdeformationen entstehen und die Generierung katalytisch aktiver CO₂- und H₂O-Spezies verstärkt wird. Die Ce-Dotierung hatte zudem eine stärkere Wirkung auf die Effizienz des Prozesses als die Cu-Dotierung.

In einer weiteren Studie wurde eine Doppelstrategie zur Verbesserung der photokatalytischen Aktivität von TiO₂ verfolgt, indem TiO₂-Nanokristallite in die Kanäle von mesoporösem Silicat (SBA-15) eingebracht wurden und die Hybridstruktur anschließend mit Kupfer dotiert wurde.^[121] Nach Bestrahlung der Struktur in einer CO₂-gesättigten 0.1 M NaOH-Lösung ließ sich Methanol als Reduktionsprodukt nachweisen. Die höchste photokatalytische Aktivität wurde für eine Struktur aus hochdispersen Anatasnanopartikeln mit einer Dotierung von 2 Gew.-% Cu, eingebettet in SBA-15, nachgewiesen. Erklärt wurde dies einerseits mit der hohen Dispersität von TiO₂ innerhalb der mesoporösen SBA-15-Struktur und andererseits mit den katalytischen Qualitäten von Kupfer.

Das Molekularsieb 5A wurde ebenfalls als mesoporöses Substrat für disperse TiO₂-Nanopartikel mit Cu-Dotierung untersucht.^[122] Die photokatalytische CO₂-Reduktion wurde in einer CO₂-gesättigten 0.2 M Natronlauge durchgeführt und erzeugte hauptsächlich Oxalsäure durch die Dimerisierung von •COOH-Radikalen sowie kleinere Mengen Essigsäure und Methanol. Der höchste Wert für die Entwicklungsrate der Oxalsäure (65.6 µg g⁻¹ h⁻¹) ließ sich mit einer Struktur aus einem Sieb mit 10 Gew.-% P-25-Partikeln mit 2 Gew.-%-Kupferdotierung erzielen. Unter neutralen und nichtalkalischen Bedingungen war die katalytische Aktivität von undotierten TiO₂-Partikeln höher als die der kupferdotierten Partikel.

Kupfer ist im Vergleich zu anderen Metallkatalysatoren wie Platin, Rhodium, Palladium, Gold oder Ruthenium auch deshalb sehr vielversprechend, da es günstig und reichlich vorhanden ist. Gleichzeitig sind die anderen Metalle jedoch für ihre herausragenden katalytischen Eigenschaften bekannt. In einer frühen Studie hatten Ishitani et al. bei einem Vergleich mehrerer Metalle bereits gezeigt, dass sich die höchste Entwicklungsrate mit Palladium auf TiO₂-Partikeln erreichen ließ.^[123] Weitere Reduktionsprodukte umfassten in dieser Studie Ethen, Ameisensäure, Essigsäure und Spuren von Methanol. Durch Isotopenmarkierung der Kohlenstoffquelle als ¹³CO₂ ließ sich nachweisen, dass das Methan tatsächlich aus CO₂ gewonnen werden konnte. In reiner Stickstoffatmosphäre wurde zunächst die Entwicklung einer klei-

nen Menge Methan festgestellt, die aber nach 4–5 h aufhörte. Daraus wurde geschlossen, dass zu Beginn das Methan aus in Wasser gelösten Carbonaten generiert wurde. Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnten teiloxidierte Palladiumspezies nachgewiesen werden. Oxidierung und Desaktivierung wurden deshalb für die Abnahme der Entwicklungsrate nach acht Stunden und die letztliche Terminierung des Prozesses verantwortlich gemacht. Diese Theorie wurde dadurch bestätigt, dass nach Ausgasen des Reaktors und erneuter Zufuhr von CO₂ nach 24 h eine deutlich niedrigere Entwicklungsrate für Methan gemessen wurde.

Palladiumdotierung von TiO₂-Kolloiden in wässriger Suspension war zuvor bereits für die photokatalytische Reduktion von Carbonaten zu Formiaten eingesetzt worden.^[124] Dieser Befund wurde von einer weiteren Studie bestätigt, in der TiO₂-Partikel mit Palladium und Rutheniumoxid (RuO₂) dotiert wurden.^[125] Die Rolle der Palladiumdotierung war in diesem System, die Reduktion von CO₂ zu katalysieren, während das Rutheniumoxid die Katalyse der Oxidationsreaktionen ermöglichen sollte. Messungen des Oberflächen-Photospannungs-Spektrums (surface photovoltage spectrum, SPS) zeigten eine starke IR-Empfindlichkeit der metalldotierten Partikel, was mit der erhöhten photokatalytischen Aktivität in Verbindung gebracht wurde.

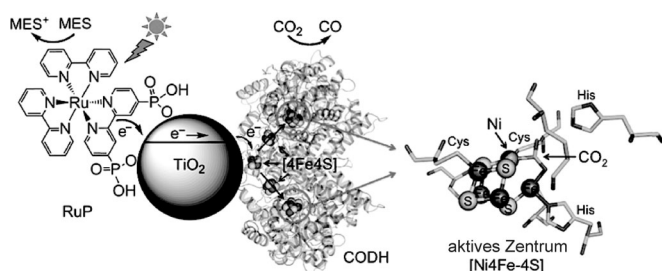
Edelmetalle wie Gold und Silber können zusätzlich zu ihren Funktionen als Katalysatoren und Elektronensenken auch den Absorptionsbereich des Photokatalysators durch plasmonische Resonanzanregungen erweitern. Es ist bekannt, dass plasmonische Anregungen von Metallnanopartikeln zu einer Verbesserung von photokatalytischen Oxidationsreaktionen an TiO₂ führen.^[126] Entsprechend berichteten Kočí et al., dass eine Dotierung von TiO₂-Nanopartikeln mit einer Silberkonzentration von 1–7 Gew.-% eine bessere Methan- und Methanolentwicklungsrate als undotierte Partikel ermöglichte.^[127] Der Anstieg der Rate ließ sich mit der Zunahme der Silberkonzentration korrelieren. Eine Zunahme der Silberkonzentration zog zwar eine Vergrößerung der effektiven Oberfläche nach sich, jedoch konnte auch gezeigt werden, dass dieser Effekt nicht entscheidend für die Zunahme der Produkterträge war. Stattdessen wurden zwei andere Gründe in Betracht gezogen: 1) Eine Dotierung mit bis zu 5 Gew.-% Silber verschob den Absorptionsbereich signifikant weiter in den sichtbaren Spektralbereich, und 2) die Silberatome bildeten Metallcluster, die Schottky-Barrieren an der Grenzfläche zum Halbleitersubstrat aufbauen. Von diesem Phänomen ist bekannt, dass es die Ladungstrennung verbessern kann.^[129] Ein höherer Ertrag der silberdotierten Partikel konnte in einer weiteren Studie jedoch nur mit einer Lichtquelle mit einer Wellenlänge von 254 nm, nicht aber mit 365 nm, erzielt werden.^[128]

Eine Verbesserung der photokatalytischen Umwandlung von CO₂ in Methan und Ethan wurde auch durch die Beschichtung von P-25-Partikeln mit Membranen aus Nafion (ein Tetrafluorethylenpolymer mit sulfonierten Gruppen) erreicht, da das Polymer ein sehr guter Protonenleiter ist und die Zwischenprodukte stabilisiert, selbst aber inert gegen lichtinduzierte Redoxreaktionen ist.^[129] Durch zusätzliche Dotierung der Nafionschichten mit Silber ließ sich die Entwicklungsrate der Produkte weiter steigern. Wie bei vorher-

rigen Studien wurde dabei eine Korrelation zwischen Silberkonzentration und Ratensteigerung beobachtet.^[130]

Der direkteste Ansatz der Sensitivierung erfolgt durch Chemisorption von Farbstoffmolekülen an die TiO_2 -Oberfläche. Wenn das LUMO des Farbstoffs energetisch oberhalb der Bandkante des Leitungsbands von TiO_2 liegt, kann nach Absorption eines Photons durch den Farbstoff das angeregte Elektron in den Halbleiter transferiert werden. Dieser Ansatz wurde mit TiO_2 -Nanopartikeln mit 20 nm Durchmesser umgesetzt, die in einem Sol-Gel-Prozess hergestellt worden waren. Diese Nanopartikel wurden für die Photoreaktion mit einem Phthalocyanin-Farbstoff sensitiviert ($\text{TiO}_2\text{-CoPc}$).^[64] Durch den Elektronentransfer in das TiO_2 wird das Elektron räumlich von seinem Loch separiert, wodurch die Rekombinationswahrscheinlichkeit sinkt und die photokatalytische Aktivität verbessert wird. In einer wässrigen, mit CO_2 gesättigten 0.15 M Natronlauge mit Na_2SO_3 als Elektronendonator wurde durch das sensitivierte System $\text{TiO}_2\text{-CoPc}$ eine höhere Ausbeute an photokatalytischen Produkten als mit reinen TiO_2 -Partikeln erzielt. Die Entwicklungsraten von Ameisensäure und Formaldehyd ließen sich deutlich steigern, gleichzeitig wurde aber ein geringer Rückgang der Raten von CO und Methan festgestellt. Der Zusatz der Elektronendonoren (Na_2SO_3) verbesserte die photokatalytische Effizienz des Systems.

Einen anderen Ansatz wählten Woolerton et al.,^[131,132] die P-25-Partikel mit einem Ruthenium-Farbstoff ($[\text{RuII}(\text{bpy})_2(4,4'-(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{-bpy})]\text{Br}_2$ (bpy = Bipyridyl), abgekürzt als RuP, sensitivierten, um das Absorptionsvermögen von TiO_2 zu steigern. Statt zudem aber noch einen Metalkatalysator anzubringen, wurde ein Enzym *Ch* CODH I von der anaeroben Mikrobe *Carboxydotherrus hydrogenoformans* für die Katalyse der CO_2 -Reduktion an den TiO_2 -Partikeln fixiert (Schema 10). Es ist bekannt, dass dieses Enzym über einen



Schema 10. CO_2 -Reduktionssystem aus TiO_2 -Nanopartikeln, dem RuP-Farbstoff und dem Enzym *Ch* CODH I. MES = 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [131].

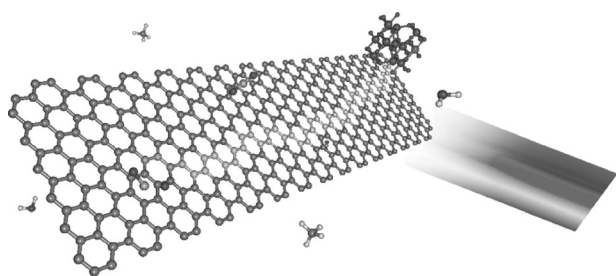
Zweielektronenprozess CO_2 zu CO reduziert.^[133] In diesem photokatalytischen System absorbiert RuP sichtbares Licht und transferiert das angeregte Elektron in das Leitungsband der TiO_2 -Partikel. Nach dem Elektronentransfer durch das TiO_2 -Leitungsband hindurch wird das Elektron an das Enzym abgegeben und an das Katalysezentrum transportiert, wo die Reduktion von CO_2 zu CO stattfindet. In Gegenwart von EDTA als Elektronendonator wurde die CO-Entwicklungsrates um 40 % gesteigert, woraus geschlossen wurde, dass der

limitierende Faktor die Regeneration des Rutheniumfarbstoffs ist.

Silberbromid (AgBr) ist ebenfalls für seine äußerst hohe Lichtempfindlichkeit bekannt und wurde entsprechend zur Sensitivierung eingesetzt.^[134] Das System mit dem höchsten Ertrag bestand aus P-25-Partikeln mit einer Dotierung von 23.2 Gew.-% AgBr bei pH 8.5. Dieses System wurde in einer wässrigen 0.2 M Kaliumhydrogencarbonatlösung unter sichtbarem Licht getestet. Zu den nachgewiesenen Reduktionsprodukten gehörten Methan, Methanol, CO und Ethanol. Das System war äußerst stabil und zeigte auch nach mehreren Reaktionszyklen keine Leistungsabnahme.

Eine Mischstruktur aus TiO_2 und Graphen erwies sich ebenfalls als vielversprechender Photokatalysator für die CO_2 -Reduktion, da sie einerseits eine sehr gute Adsorptivität für Farbstoffe aufweist und andererseits über die Graphenschicht eine effiziente Ladungstrennung ermöglicht.^[136] Bei der Anwendung dieser Strukturen galt besonderes Augenmerk der Leistungsverbesserung durch die Kohlenstoffstruktur sowie den Auswirkungen der Defekte in der Graphenschicht auf die photokatalytische Reaktion.^[135] Zu diesem Zweck wurden zwei Graphenschichten mit unterschiedlicher Defektdichte synthetisiert und an P-25-Nanopartikel gekuppelt. Die photokatalytische Reduktion von CO_2 wurde unter UV-Licht (365 nm) und getrennt unter sichtbarem Licht durchgeführt und mit den Befunden für reine TiO_2 -Partikel verglichen. Beide Hybridsysteme zeigten eine höhere Entwicklungsrate von Methan bei der Photokatalyse durch sichtbares Licht. Der defektmäßigere Katalysator (SEG-TiO_2) erwies sich jedoch als dreimal effektiver als der defektreichere (SRGO-TiO_2). Der gleiche Trend ließ sich bei UV-Bestrahlung erkennen, da sich unter diesen Bedingungen nur mit SEG-TiO_2 eine Verbesserung des photokatalytischen Ertrags erzielen ließ. Normalerweise gelten Defekte als hochaktive Reaktionszentren; in diesen Systemen scheinen sie jedoch eine negative Auswirkung auf die Effizienz der photokatalytischen CO_2 -Reduktion zu haben. Dies wurde mit einer verringerten Elektronenmobilität durch Streuung der Ladungsträger an Defekten erklärt. Entsprechend wurde die höhere Effizienz des defektmäßigeren Systems damit begründet, dass die höhere Elektronenmobilität zu einer größeren freien Diffusionslänge der Elektronen führt (Schema 11). Dies ermöglicht eine schnelle Trennung der lichterzeugten Ladungsträger und verringert so zum einen die Rekombinationsrate und erhöht zum anderen die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron auf einen adsorbierten Reaktanten an der Katalysatoroberfläche trifft und mit diesem reagiert. Zudem scheint die elektronische Orbitalkopplung zwischen SEG und TiO_2 stärker zu sein, wodurch der Elektronentransfer von der einen in die andere Struktur verbessert wird. Des Weiteren wird der Absorptionsbereich von TiO_2 durch die Verknüpfung mit Graphen weiter in den sichtbaren Bereich verschoben. Dies wurde als möglicher Grund dafür genannt, dass sich die Mischstruktur unter sichtbarem Licht als der deutlich bessere Photokatalysator erwies.

In einer weiteren Studie wurde nichtstöchiometrisches $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ mit Graphen schichtweise zusammengebaut, sodass robuste Hohlkugeln entstanden, die für die photokatalytische CO_2 -Reduktion eingesetzt wurden.^[137] Die höhere Ausbeute



Schema 11. Vorgeschlagener photokatalytischer Mechanismus an einer Nanostruktur aus Graphen und TiO₂: Nach Anregung durch ein Photon wird ein Elektron aus dem TiO₂-Leitungsband in das Graphen übertragen, während das entsprechende Loch im TiO₂-Valenzband verbleibt. Wegen der geringeren Defektdichte können Elektronen im SEG über größere Distanzen diffundieren, wodurch die Wahrscheinlichkeit steigt, dass sie auf ein adsorbiertes CO₂-Molekül treffen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [135].

an CO und CH₄ als bei Verwendung von P-25-Partikeln wurde damit begründet, dass die geringe Dicke der Nanoschichten einen äußerst schnellen Transport der lichterzeugten Elektronen zur Oberfläche, an der die Reaktion erfolgt, ermöglicht. Es wurde auch argumentiert, dass der Elektronentransfer von Ti_{0,91}O₂ zu Graphen die Lebenszeit der Ladungsträger verlängert. Dass es sich bei den Katalysatoren um Hohlkugeln handelt, gab zudem Anlass zu der Spekulation, ob diese Tatsache durch Mehrfachstreuungseffekte die Absorption zusätzlich verbessern könnte.

4.2.2. Photoreaktionen an der Fest-gasförmig-Grenzfläche

Die Versuchsanordnung einer photokatalytischen Reduktion von CO₂ an der Grenzfläche eines Festkörpers mit den Reaktanten in einer Flüssigkeit besteht meistens aus einer wässrigen Dispersion des Photokatalysators in Partikelform. Der Photokatalysator muss hingegen fixiert werden, wenn die Reaktanten sich in der Gasphase befinden. Einerseits wird dadurch zwar die effektive Oberfläche für Photonen und Reaktanten verringert, andererseits wird bei diesem Aufbau aber auch eine klare Trennung zwischen Produkten, Reaktanten und photokatalytischem Material möglich.^[71] Sowohl der Photokatalysator als auch sein Substrat können in diesem Fall die Gesamteffizienz des Prozesses beeinflussen. Ein großer Nachteil von wässrigen Lösungen ist die geringe Löslichkeit von CO₂. In der Gasphase lässt sich im Unterschied dazu die relative Konzentration von CO₂ und H₂O beliebig steuern. Es konnte so auch gezeigt werden, dass sich das Verhältnis von H₂O zu CO₂ direkt auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt.^[138] In einem System aus TiO₂-Nanopartikeln, die auf Vycor-Glas fixiert worden waren, wurde eine Zunahme der Entwicklungsrate von Methan mit zunehmendem H₂O/CO₂-Verhältnis beobachtet. Das andere Reduktionsprodukt war Methanol; dieses erreichte seine Spitzenrate bei einem H₂O/CO₂-Verhältnis von 5:1.

An Glaswolle als Substrat für P-25-Nanopartikel wurden nur CO und Methan als Reduktionsprodukte bestimmt.^[139] Die gleichen Produkte wurden für ein System mit P-25-Pellets als Photokatalysator sowie CO₂ und Wasserdampf als Reak-

tanten beobachtet. Die Pellets waren dabei effizienter als in verschiedenen dünnen Filmen fixiertes TiO₂. Eine UVC-Lichtquelle (253,7 nm) führte zu einer höheren Produktausbeute als eine UVA-Lichtquelle (365 nm).

In einem System aus mit P-25- und Anatasnanopartikeln beschichtetem Saphirglas wurde zusätzlich zu anderen Reduktionsprodukten auch Ethan nachgewiesen.^[140] Bei diesem Experiment wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Reaktion untersucht. Ein stetiger Anstieg des Produktertrags ließ sich bis zu einer Temperatur von 200°C feststellen. Die Sättigung der Entwicklungskurve der Produkte nach vier Stunden (bei allen Temperaturen) wurde mit dem starken Adsorptionsvermögen von O₂ begründet, das bei der Photolyse von CO₂ entsteht und die Reaktionszentren des Photokatalysators blockieren soll. Diese Vermutung gründete auf zwei Beobachtungen: 1) Lediglich 25 % des stöchiometrisch generierten O₂ konnten detektiert werden; 2) die temperaturabhängigen Messungen lassen darauf schließen, dass es sich bei der Desorption von Sauerstoff und Zwischenprodukten um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handeln könnte.

Eine Verbesserung der Produktausbeute durch erhöhte Temperaturen ließ sich auch bei der Untersuchung verschiedener dünner TiO₂-Filme beobachten. Die größte Menge an Methan wurde bei 80°C und 45 Vol.-% CO₂ erzielt.^[141] Bei der verwendeten photokatalytischen Struktur handelte es sich um einen Mischphasenfilm (70 % Anatas, 30 % Rutil), der unter niedrigem Winkel durch Sputtern aufgetragen wurde. Dieser Film zeigte sich photokatalytisch aktiver als ein Reinphasenfilm, ein Film, der unter einem höherem Winkel durch Sputtern hergestellt wurde, sowie ein P-25-Film, der per Tauchbeschichtung angefertigt wurde. Als eine Erklärung für diesen Befund wurden die zahlreichen Grenzflächen zwischen den Phasen vermutet, denen eine hohe photokatalytische Aktivität zugeschrieben wird. Eine weitere Ursache können nichtstöchiometrische Sauerstoffdefektstellen sein, durch welche die Absorption von sichtbarem Licht (bis zu 550 nm) verbessert werden könnte.

Eine photokatalytisch aktive Zeolithstruktur (TS-1) wurde synthetisiert, indem die Siliciumatome der Gerüststruktur durch Titanatome ersetzt wurden.^[142] Die photokatalytische CO₂-Reduktion, in diesem Fall in H₂-Atmosphäre und unter UV-Licht, führte zur Entwicklung von Methan. Ein Zeolith ohne inkorporierte Titanatome zeigt keinerlei photokatalytische Aktivität. Interessanterweise stieg durch UV-Bestrahlung die Zahl der adsorbierten Kohlenstoffspezies um zwei Größenordnungen. Es wurde angenommen, dass es sich dabei um Produkte einer CO₂-Hydrierung, z. B. •CH₃-Radikale, handelte.

Ein photokatalytisches Zeolithsystem (Ti-Oxid/Y-Zeolith) war bei der Reduktion von gasförmigem CO₂ zu Methan, Methanol sowie geringen Mengen Ethen, Ethan und CO unter UV-Licht in Gegenwart von Wasser deutlich effizienter als reines Anaspulver.^[70b,143] Der größte Methanolertrag wurde mit dem Zeolithsystem mit einem TiO₂-Anteil von 1,1 Gew.-% (ex-Ti-Oxid/Y-Zeolith) erzielt, das per Ionenaustauschverfahren synthetisiert wurde. Die Absorptionsspektren deuteten jedoch darauf hin, dass die Absorption dieses Systems gegenüber der eines Zeolithsystems, das mit

einem Imprägnierungsverfahren hergestellt wurde (imp-Ti-Oxid/Y-Zeolith), blauverschoben ist. Diese Verschiebung der Absorption wurde einer höheren Dispersität der Titanoxidspezies zugeschrieben, die zu einer verstärkten Reaktivität des Katalysators bei der Methanolerzeugung führt. Der ex-Ti-Oxid/Y-Zeolith-Katalysator zeigte zudem eine starke Photolumineszenzantwort, die durch die strahlende Abregung eines langlebigen (54 μ s) Charge-Transfer-Zustands in den Grundzustand der tetraedrisch koordinierten Titanatome entsteht. Die Beobachtung, dass die Photolumineszenz durch gasförmiges CO₂ und H₂O stark unterdrückt wird, scheint die Eigenschaft der Titanzentren als hochreaktive photokatalytische Reaktionszentren zu bestätigen. Die Untersuchungen möglicher Auswirkungen der Dotierung mit Platin auf den photokatalytischen Prozess ergaben, dass einerseits die Methanalausbeute drastisch vergrößert werden konnte, andererseits jedoch der Methanolertrag stark abnahm. Die Unterdrückung der Photolumineszenz wurde in diesem Fall mit dem Transfer eines lichterzeugten Elektrons in das Metall erklärt, wodurch die Ladungsträger erfolgreich voneinander getrennt werden und ihre Rekombination verhindert wird.^[144] Dadurch werden auch die beiden Redox-Halbreaktionen räumlich voneinander getrennt, sodass Kohlenstoff- und Hydroxylradikale an verschiedenen Reaktionszentren entstehen und nicht miteinander zu Methanol reagieren können.

In einer weiteren Studie wurde der mikroporöse TS-1-Zeolith mit verschiedenen titandotierten mesoporösen Zeolithen (Ti-MCM-41, Ti-MCM-48) verglichen (Abbildung 3).^[70b,145] Das Spektrum der Reduktionsprodukte aller Zeolithstrukturen war gleich, und alle Zeolithe lieferten einen deutlich höheren Ertrag als TiO₂-Pulver. Die höchsten Entwicklungsraten für die beiden Hauptprodukte wurden mit Ti-MCM-48 erzielt. Als Ursache wurde auch hier die höhere Dispersion der reaktiven TiO₂-Spezies angenommen. Auch könnte der vergleichsweise große Porendurchmesser (>20 Å) der dreidimensionalen Kanalstruktur zu diesem Ergebnis beigetragen haben. Dementsprechend ließ sich die Produktmenge um das Zwanzigfache steigern, indem der Porendurchmesser auf 70 Å vergrößert wurde (Ti-SBA-15).^[146]

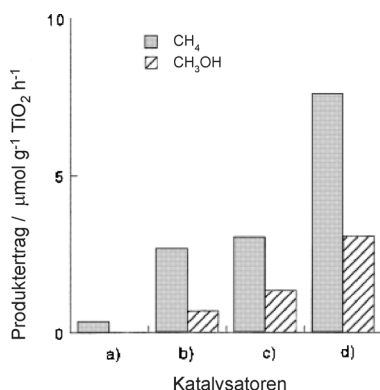


Abbildung 3. Die Entwicklungsraten von CH₄ und CH₃OH aus der photokatalytischen Reaktion von CO₂ mit H₂O an a) verschiedenen TiO₂-Zeolithpulvern, b) TS-1, c) Ti-MCM-41 und d) Ti-MCM-48. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [145].

Photolumineszenzmessungen zweier Ti- β -Zeolithe – Ti- β (OH) und Ti- β (F) – ergaben, dass die Antwort des OH-Systems die deutlich stärkere ist.^[70a,147] Das Photolumineszenzsignal wurde bei beiden Systemen gleichermaßen durch CO₂ unterdrückt, Wasser führte jedoch zu einer deutlich stärkeren Unterdrückung im Ti- β (OH)-System. Dies wurde mit der Hydrophilie dieses Katalysators begründet und wirkte sich direkt auf seine photokatalytische Leistungsfähigkeit aus, insofern als er einen deutlich gesteigerten Methan- und Methanolertrag ergab. Eine bemerkenswerte Eigenschaft des hydrophoben Fluorsystems Ti- β (F) war jedoch seine Selektivität von 41 % für Methanol, was von noch keinem anderen Zeolithsystem erreicht worden war. Dieser Befund wurde der deutlich geringeren Konzentration der Wassermoleküle gegenüber derjenigen der CO₂-Moleküle zugeschrieben, was die Wichtigkeit der Adsorptionsaffinität von H₂O an den hochdispersen TiO₂-Spezies in Zeolithen unterstreicht.

Analog zu photokatalytischen Systemen, bei denen Titanspezies in Zeolithen inkorporiert werden, wurde ein System aus einer Metall-organischen Gerüststruktur und aminfunktionalisierten Titanspezies synthetisiert. Dieses System war in der Lage, CO₂ bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Formiat umzuwandeln. Die Entwicklungsraten waren jedoch vergleichsweise gering.^[148]

Ein System aus Titanspezies, die in dünnen, porösen Siliciumfilmen fixiert waren, konnte die Reduktionsrate um einen Faktor von zwei gegenüber jener der besten Zeolithpulver verbessern.^[69b,149] Der höchste Quanteneffizienzwert von 0.3 % wurde dabei mit Ti-PS(50) erzielt, einem Photokatalysator mit hexagonaler Porenstruktur. Interessanterweise hatte ein Dünnschichtkatalysator mit einer kubischen Porenstruktur eine sehr hohe Selektivität von fast 60 % für Methanol. Als Grund für dieses Verhalten wurde die etwas weniger hydrophile Oberfläche der Struktur angegeben, die dazu führt, dass sich weniger Wassermoleküle in der Umgebung der Reaktionszentren befinden, was eine bevorzugte Bildung von Methanol zur Folge hat. Im Unterschied dazu führte die hohe Dichte von Oberflächenhydroxygruppen eines Anataspulvers (JRC-TiO₂-4; 49 m² g⁻¹), das auf dem Boden einer Quarzglaszelle aufgetragen wurde, hauptsächlich zu Methan als Produkt der CO₂-Reduktion. Die Selektivität konnte bei diesem System durch die Oberflächendotierung des Katalysators mit Kupfer gesteuert werden, in deren Folge Cu⁺-Ionen zu einer verstärkten Methanolbildung führten.^[41a,150]

Der Einfluss von Kupfer auf die Methanolbildung wurde in einem speziell angefertigten Reaktor aus mit Cu/TiO₂ beschichteten Glasfasern untersucht. Nach UV-Bestrahlung wurde die Entwicklung von Methanol aus gasförmigem CO₂ und Wasserdampf nachgewiesen.^[151] Durch die Kupferdotierung ließ sich ein höherer Methanolertrag als mit reinem TiO₂ erzielen. Der Grund für diese Selektivität in der Gasphase ist möglicherweise die hohe Konzentration an adsorbierten Wasserstoffatomen, die an der Kupferoberfläche mit den Sauerstoffatomen von Methoxy-Zwischenprodukten zu Methanol reagieren können. In der Flüssigphase dagegen können die Protonen aus der Lösung mit dem Kohlenstoffatom der Methoxygruppen zu Methan reagieren.^[46b]

Die Dotierungskonzentration für Kupfer mit der höchsten katalytischen Aktivität lag bei 1.2 Gew.-%. Höhere Konzentrationen führten zu geringeren Raten. Dieses Phänomen wurde mit Verschattungseffekten erklärt, die das Absorptionsvermögen von TiO₂ verschlechtern. Cu^I wurde in Übereinstimmung mit vorherigen Untersuchungen als überwiegend auftretende Kupferspezies identifiziert.^[65b,152] Als weiterer Faktor, der zur höheren Reaktivität des Systems beitragen könnte, wurde ein höheres Adsorptionsvermögen von Hydroxylradikalen an der Kupferoberfläche in Betracht gezogen. Ähnliche Verbesserungen der Entwicklungsraten von Methanol wurden auch mit Silberdotierungen erreicht.^[153] Die Dotierung der TiO₂-Beschichtung mit sowohl Kupfer als auch Eisen führte zu der photokatalytischen Entwicklung von Ethen, Methan und geringen Mengen an Ethan und Methanol.^[85] Der Ethen-ertrag war jeweils geringer, wenn das System mit nur einem der beiden Metalle dotiert wurde. Bei Dotierung mit beiden Metallen konnte zudem eine deutlich länger anhaltende Produktentwicklung beobachtet werden, wogegen sich bei Dotierung mit nur einem der beiden Metalle der Zeitraum der photokatalytischen Aktivität deutlich verkürzte. Eisen als Dotand soll über eine Vielzahl positiver Funktionen verfügen, die sich positiv auf die photokatalytische Aktivität des Systems auswirken. Dazu gehören eine verbesserte Ladungstrennung und ein besserer Transfer lichterzeugter Löcher von TiO₂ zu adsorbierten Wassermolekülen, eine Rotverschiebung des Absorptionsbereichs sowie zusätzliche Reaktionszentren auf der Katalysatoroberfläche. Gleichzeitig hemmt jedoch die Eisendotierung die photokatalytische Entwicklung von Methan. Eine Mischung aus TiO₂ und SiO₂ anstelle von reinem TiO₂ als Substrat zeigte sich dagegen als selektiver für Methan als für Ethen.^[154] Das Mischsystem TiO₂ (0.5 Gew.-% Cu, 0.5 Gew.-% Fe) wurde mit einem Rutheniumfarbstoff (N3) sensitiviert und verbesserte den Methanertrag unter konzentriertem Sonnenlicht.^[155]

Insgesamt haben sich zwei Strategien herauskristallisiert, die zu einer deutlichen Verbesserung der photokatalytischen Effizienz des CO₂-Reduktionsprozesses führen: Die Dotierung von TiO₂-Partikeln mit Kupfer sowie der Einsatz hochdisperser TiO₂-Spezies in mesoporösen Siliciumstrukturen. Entsprechend wurden beide Ansätze in einer Studie kombiniert, indem in einem Sol-Gel-Prozess ein Cu/TiO₂-SiO₂-Katalysator synthetisiert wurde, mit dem anschließend Glaswolle beschichtet wurde.^[156] Mit diesem System ließ sich die höchste Methan- und CO-Entwicklung bei einer Dotierungskonzentration von 0.5 Gew.-% Kupfer erzielen (Abbildung 4). Im Laufe der Bestrahlung des Photokatalysators wurde eine Farbänderung des Materials von grünlichem Weiß zu Dunkelgrau beobachtet. Diese Farbänderung wurde mit der Reduktion von Cu^I zu Cu⁰ durch lichterzeugte Elektronen erklärt und ging mit einer Abnahme der photokatalytischen Aktivität einher. Durch direkten Kontakt mit Luft wurde das Katalysatormaterial wieder regeneriert, und die dunkelgraue Farbe wich dem ursprünglichen Weiß wegen der Rückoxidation von Cu⁰ zu Cu^I.

Ähnliche mesoporöse Cu-TiO₂-SiO₂-Mischpartikel wurden per Selbstorganisation synthetisiert, wodurch ein höheres Maß an Homogenität erreicht wurde.^[157] Diese Par-

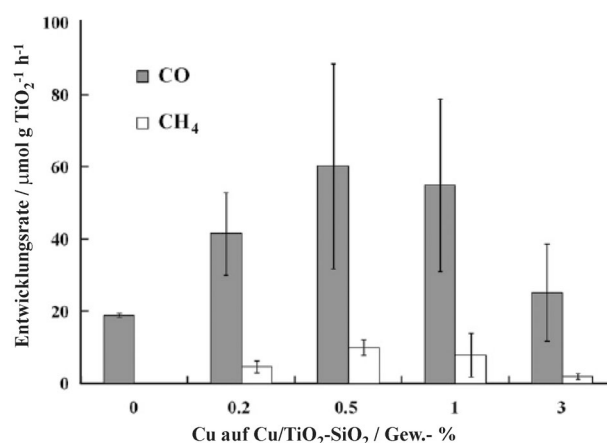


Abbildung 4. Einfluss der Konzentration der Kupferdotierung eines TiO₂-SiO₂-Systems auf die Entwicklungsrate von Methan und CO. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [156].

tikel konnten, auf Glaswolle aufgebracht, CO₂ photokatalytisch zu CO reduzieren. Der größte Ertrag wurde mit 2 Mol-% TiO₂ und 0.01 Mol-% Kupfer erzielt. Ein weiteres Mischsystem dieser Art wurde mit hohlen Nanowürfeln aus CuO-TiO_{2-x}N_x synthetisiert. Diese waren in der Lage, Methan mit einer deutlich höheren Rate zu generieren als undotierte P-25-Partikel.^[158] Die höhere photokatalytische Aktivität wurde einer Reihe von Eigenschaften der Hybridstruktur zugeschrieben. Besonders der Heteroübergang, der sich zwischen den beiden Halbleitern CuO und TiO₂ bildet, soll eine schnelle Ladungstrennung und höhere Katalyserate ermöglichen. Dagegen soll der Stickstoffanteil das Absorptionsvermögen der Hybridstruktur in den sichtbaren Bereich des Spektrums verschieben (siehe Schema 8b).

Nanoröhrenanordnungen aus TiO₂ wurden von Vargese et al. auf ihre photokatalytischen Eigenschaften untersucht.^[11a,69a] Die Ausgangshypothese war, dass durch gerichteten Ladungstransfer entlang der Nanoröhrenachsen ein verbesserter Ladungstransport möglich sein sollte. Des Weiteren ist eine Diffusion der im Halbleitermaterial generierten Ladungsträger zu den Reaktionszentren auf der Oberfläche nur dann möglich, wenn die Strecken aus dem Materialinneren an die Oberfläche kleiner sind als die Diffusionslängen der Ladungsträger. Mit der geringen Dicke der Nanoröhrenwände ist diese Bedingung erfüllt. Außerdem zeichnet sich diese Art von Struktur durch eine sehr große reaktive Oberfläche aus. Weitere Maßnahmen zur Verbesserung der photokatalytischen Eigenschaften der Strukturen umfassten die Inkorporation von Stickstoffatomen, was zu einer Erweiterung des Absorptionsspektrums führen sollte, sowie die Dotierung mit Kupfer und Platin. Unter natürlichem Sonnenlicht waren die Strukturen so in der Lage, aus CO₂ und Wasserdampf eine Reihe von Reduktionsprodukten zu generieren, darunter CO, H₂, Olefine, verzweigte Paraffine und Methan. Experimente mit Nanoröhren von verschiedenen Längen ergaben, dass sich die Produktbildung bis zu einer Länge von 25 μm verbesserte, für Längen zwischen 25 und 70 μm unabhängig von der Strukturgröße war und für längere Nanoröhren abnahm. Die letzte Beobachtung wurde mit einer zu-

nehmend inhomogenen Verteilung der Metallnanopartikel erklärt. Die katalytischen Wirkungen der beiden Partikelarten waren nicht die gleichen: Während durch Platin die Wasserstoffproduktion verbessert wurde, nahm durch die Kupferpartikel die CO-Entwicklung um das Fünffache zu. Bei einer synergistischen Oberflächendotierung mit Cu (52 %) und Pt (48 %) wurde die Menge der erzeugten Kohlenwasserstoffe gegenüber derjenigen bei individueller Dotierung mit jeweils einem der beiden Metalledotanden deutlich gesteigert. Wurden die Kupferpartikel jedoch nicht durch Sputtern, sondern mit einer Nasschemietechnik aufgebracht, führte die homogenere Verteilung der Nanopartikel zu einer weiteren Steigerung der Produktentwicklung. Eine ähnliche Steigerung wurde auch festgestellt, als Platinpartikel mit einer Mikrowellen-unterstützten Solvothermalmethode auf die Nanoröhrenstrukturen aufgebracht wurden.^[159]

Nanostäbchen aus Anatas-TiO₂ mit dominanten, reaktiven {010}-Kristallflächen und einer Platindotierung von 1 Gew.-% auf ihrer Oberfläche konnten CO₂ effizienter in Methan umwandeln als gleichartig dotierte P-25-Partikel.^[160] Dies unterstreicht erneut, wie wichtig die geometrische Form des Katalysators ist, da P-25-Partikel wegen ihrer Mischphasennatur generell als das effizientere photokatalytische Material gegenüber reinem Anatas gelten.^[95a] Ein hohes Maß an Umwandlungseffizienz von CO₂ zu Methan lieferten auch nanostrukturierte, platiniierte TiO₂-Filme.^[161] Die Maximalrate wurde mit 1361 μmol g⁻¹ h⁻¹ beziffert. Die mit dieser Rate verknüpfte Quanteneffizienz lag bei 2.41 %.

Farbstoffsensitivierung wurde auch im Kontext der photokatalytischen CO₂-Reduktion in der Gasphase eingesetzt. Zu diesem Zweck wurden TiO₂-Filme durch Tauchbeschichtung von Glasperlen erstellt und nachfolgend mit Ruthenium- und Perylenfarbstoffen funktionalisiert.^[162] Das Hauptprodukt der photokatalytischen CO₂-Reduktion in Gegenwart dieser Katalysatoren war Methan. Außerdem wurden auch geringe Mengen CO und H₂ nachgewiesen. Reduktionsprodukte konnten bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht nur dann nachgewiesen werden, wenn die TiO₂-Filme mit den Farbstoffen sensitiviert waren. Eine Verbesserung des Methanertrags ließ sich auch nur feststellen, wenn die TiO₂-Filmoberfläche mit Platin dotiert war, nicht aber für mit Platin imprägnierte Filme. Die Inkorporation von Platinpartikeln erwies sich sogar als unzuträglich für die Effizienz, da entsprechende Partikel als Elektronenfallen innerhalb des Festkörpers agieren können und die Elektronen deshalb nicht die Reaktionszentren auf der Katalysatoroberfläche erreichen.^[163]

Bei einem ähnlichen Ansatz wurde eine TiO₂-Mischstruktur mit Quantenpunkten (QP) sensitiviert, deren Aufgabe die Absorption von sichtbaren Wellenlängen war.^[164] Die Bandanpassung zwischen Halbleiter und Quantenpunkten ermöglichte einen schnellen Elektronentransfer in das TiO₂-Leitungsband und eine effektive Ladungstrennung. Zu den verwendeten Quantenpunkten gehörten 2.5-nm-CdSe^[78] und 3–5-nm-PbS,^[165] mit denen in Verbindung mit Metallnanopartikeln wie Kupfer oder Platin ein TiO₂-Substrat funktionalisiert wurde. Die CdSe/Pt/TiO₂-Struktur ergab überwiegend Methan sowie kleinere Mengen Methanol, CO und H₂. Ohne die Quantenpunkte ließen sich bei Bestrahlung mit

sichtbarem Licht keine Produkte detektieren. Die PbS/Cu/TiO₂-Struktur produzierte CO, Methan, Ethan und H₂. Tatsächlich führte die Funktionalisierung der Cu/TiO₂-Struktur mit PbS-Quantenpunkten mit einem Durchmesser von 4 nm zu einer Steigerung der Produktmengen um das Fünffache unter Weißlichtbestrahlung. Bei länger andauernder Bestrahlungszeit ließ die Aktivität der Quantenpunkte zunehmend nach, was auf die bei Sulfiden auftretende Photooxidation zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 4.3.1).

In einer weiteren Studie wurde die Sensitivierung von TiO₂-Nanoröhren mit Bi₂S₃, einem Halbleiter mit enger Bandlücke ($E_g = 1.28$ eV), untersucht.^[166] Die Sensitivierung in dieser Studie ließ die Entwicklungsrate von Methanol um einen Faktor von 2.2 auf 43.6 μmol g⁻¹ h⁻¹ ansteigen. Es konnte auch gezeigt werden, dass sich die Sensitivierung mit Rhodium positiv auf die photokatalytische Reduktion von CO₂ an TiO₂ auswirkt. In der Flüssigphase steigerte die Rhodium-Sensitivierung die Entwicklungsraten von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure als Reduktionsprodukte einer CO₂-gesättigten wässrigen Suspension.^[167] In der Gasphase verbesserte die Funktionalisierung mit Rhodium die Produktion von CO aus CO₂ und H₂.^[168] Die bei dieser Reaktion beobachtete Reduktion von Rhodium in einen metallischen Zustand ging mit einer Abnahme der Redoxaktivität des Systems und einer veränderten Selektivität von CO zu Methan einher.

Die Frage, ob sich plasmonische Anregungen zur Verbesserung der photokatalytischen CO₂-Reduktion eignen, wurde anhand eines Systems aus Anatasfilmen mit aufgetragenen Goldnanopartikeln untersucht.^[169] Bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich (532 nm) ließ sich Methan aus CO₂ mit diesem System 24-mal schneller gewinnen als mit TiO₂-Filmen ohne Goldpartikel. Diese Verbesserung wurde hauptsächlich der resonanten Plasmonenanregung der Goldpartikel zugeschrieben, die zu einer Verstärkung des lokalen elektromagnetischen Feldes führen soll. Dieses wiederum ist in der Lage, ein Elektron-Loch-Paar in TiO₂ zu generieren, wodurch die Rate der Exzitonenbildung drastisch gegenüber ausschließlich direkter Photonenabsorption gesteigert werden kann.^[126b] Ein direkter Elektronentransfer von den Goldnanopartikeln in das TiO₂-Leitungsband wurde ausschließlich bei einer Anregungswellenlänge von 254 nm beobachtet, die der d-Bandanregung in Gold entspricht. Diese Elektronen relaxieren daraufhin innerhalb des TiO₂-Leitungsbands in energetisch niedrigere Zustände. Bei dieser Anregungswellenlänge entstanden außer Methan noch weitere Reduktionsprodukte, darunter Methanol, Ethan und Formaldehyd. In einem System, in dem ein TiO₂-Katalysator durch eine Mikroemulsionstechnik mit Ag/Au-Nanopartikeln funktionalisiert wurde, war Methan das Hauptprodukt.^[170]

Die Ladungsrekombination ist häufig einer der limitierenden Faktoren der photokatalytischen Reaktionsgeschwindigkeit in TiO₂-Katalysatoren. Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs), die als Substratstruktur für TiO₂-Nanopartikel fungieren, ermöglichen eine effektive Ladungstrennung und verminderte Rekombinationsrate,^[171] ähnlich zur TiO₂-Graphen-Mischstruktur aus Abschnitt 4.2.1. Überwiegend wurde dieses System bisher für Oxidationsre-

aktionen eingesetzt, beispielsweise für Farbstoffzersetzung,^[172] wobei das reaktive Loch im TiO₂-Valenzband verbleibt, während das Elektron über die Nanoröhren von den Reaktionszentren wegtransportiert wird. Allerdings konnte auch für MWCNT-TiO₂-Strukturen gezeigt werden, dass sie die Effizienz der Reduktionsreaktion von CO₂ verbessern können.^[173] Die besten Ergebnisse wurde bei einer geringen Konzentration an MWCNT erzielt, da bei höheren Konzentrationen Verschattungseffekte der Nanoröhren die Absorption der TiO₂-Partikel vermindern. Die Hybridstruktur erwies sich auch nach mehreren Reaktionszyklen noch als deutlich reaktiver als reine TiO₂-Strukturen.

4.3. Reduktion von CO₂ an anderen Halbleitern

Trotz der Fortschritte der photokatalytischen CO₂-Reduktion an TiO₂ und entsprechenden Derivaten ist die Effizienz des Prozesses nach wie vor sehr niedrig. Dies ist überwiegend auf die Bandstruktur zurückzuführen, die zwar akzeptabel, aber nicht optimal für den Reaktionsprozess ist.^[82a] Erstens ist das Potential der Leitungsbandelektronen nur geringfügig negativer als die Potentiale der Mehrelektronenreduktionsprozesse von CO₂, und entsprechend gering ist die jeweilige Überspannung. Im Unterschied dazu ist das Potential des Valenzbands deutlich positiver als das Oxidationspotential von Wasser, was thermodynamisch nicht notwendig ist. Zweitens ist die Bandlücke mit 3.2 eV sehr breit und begrenzt den Absorptionsbereich auf das UV-Spektrum. Die zwei häufigsten Strategien, um die Absorption weiter in den sichtbaren Teil des Spektrums zu verschieben, sind Sensitivierung und Dotierung. Sensitivierungsstoffe wie Farbstoffe und Quantenpunkte haben wegen der UV-Bestrahlung und der hochoxidativen Umgebung meist nur sehr kurze Lebenszeiten. Dotierungsatome hingegen agieren häufig als Rekombinationszentren der Ladungsträger. Fremdatome haben zudem meist stark lokalisierte Zustände, was wiederum die Ladungsträgermobilität verringert.^[89] Deshalb wird inzwischen auch eine Vielzahl anderer Halbleiter als Photokatalysatoren in Betracht gezogen. Dazu gehören Übergangs- und Hauptgruppenmetalloxide, Chalkogenide, Nitride und Phosphide. Diese vielfältige Gruppe von Materialien umfasst Halbleiter sowohl mit schmalen als auch breiten Bandlücken, von denen viele jedoch eine günstigere Bandstruktur für die CO₂-Reduktion haben als TiO₂. Viele der relevanten Halbleiter wurden ursprünglich im Rahmen der photokatalytischen Wasserspaltung untersucht, da bei diesem Prozess ähnliche Bedingungen in Bezug auf die Energiebänder gelten.^[19,174] Die Suche nach neuen Halbleitern erfolgt gegenwärtig unter folgenden Gesichtspunkten:

- 1) Verkleinerung der Bandlücke durch Anheben der Valenzbandenergie;
- 2) Verschiebung der Leitungsbandenergie in Richtung eines negativeren Reduktionspotentials;
- 3) Verbesserung der Quanteneffizienz und Reduktion der Rekombinationsrate;
- 4) Verwendung von nanoskaligen Morphologien mit hohen effektive Oberflächen und einer Vielzahl an photokatalytischen Reaktionszentren.^[89]

Eine Übersicht über photokatalytische Systeme auf Grundlage anderer Halbleiter als TiO₂ wird in Tabelle 2 gegeben. Eine detaillierte Beschreibung liefern die folgenden Abschnitte zu Sulfiden, Oxiden und Phosphiden.

4.3.1. Sulfide

Besonders in frühen Arbeiten fanden Sulfide beträchtliche Aufmerksamkeit. Das Valenzband wird durch 3p-Orbitale der Schwefelatome aufgebaut und ist gegenüber denjenigen von Oxiden energetisch nach oben verschoben; gleichzeitig sind die Elektronenzustände des Leitungsbands reduktiver.^[174b] Viele Sulfide haben zudem eine schmale Bandlücke (z. B. PbS, Bi₂S₃), wodurch der Absorptionsbereich bereits im Sichtbaren oder sogar Nahinfrarot anfängt. Deshalb wurden sie auch, wie in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 beschrieben, als Sensitivierungsmedien für TiO₂-Systeme verwendet.^[165,166] CdSe wurde kürzlich ebenfalls zur Sensitivierung von ZnO-Nanostäbchen eingesetzt.^[87c] Der Hauptnachteil von Sulfiden ist, dass sie in der Regel in wässrigen Umgebungen und unter Bestrahlung nicht stabil sind, da die S²⁻-Gitteranionen erst zu elementarem Schwefel und anschließend zu Sulfaten oxidiert werden.^[175] Zur Vermeidung dieser Photokorrosion wurden Reduktionsmittel wie Sulfite (SO₃²⁻), Thiosulfate (S₂O₃²⁻) oder Hypophosphite (H₂PO₂⁻) sowie dreiwertige Amine (z. B. Triethylamin, TEA) oder Alkohole (z. B. Propan-2-ol) eingesetzt, um die lichterzeugten Löcher zu eliminieren. Die am intensivsten untersuchten Sulfide sind ZnS und CdS im Kontext der photokatalytischen CO₂-Reduktion. ZnS ist ein Halbleiter mit breiter Bandlücke ($E_g = 3.66$ eV als Festkörper) und absorbiert dementsprechend ebenfalls nur im UV-Bereich, hat aber zugleich ein stark reduktives Leitungsband ($E_{CB} = -1.85$ V gegen NHE bei pH 7).^[176] In mehreren Veröffentlichungen wurde gezeigt, dass ZnS Kohlendioxid überwiegend in Formate umwandelt und dass dabei eine hohe Quantenausbeute erreicht werden kann.^[59,177] Henglein et al.^[177a] und Yoneyama^[178] stellten die Hypothese auf, dass ZnS-Nanopartikel mit kleinerem Durchmesser wegen einer größeren relativen Oberfläche, Bandlücke und CO₂-Affinität höhere Effizienzen erreichen können. Die Oberflächendotierung von ZnS-Nanopartikeln (3.9 nm Durchmesser) mit 0.035 Mol-% Cd²⁺ in einer wässrigen Lösung bei einem pH-Wert von 5.5 und in Gegenwart von Propan-2-ol steigerte die Quantenausbeute bei Bestrahlung mit 280-nm-Licht um das Doppelte auf 32.5%.^[177c] Höhere Cadmiumkonzentrationen führten zur Entwicklung von CO. Kanemoto et al. erzielten eine Quantenausbeute von 72% mit einer monochromatischen Bestrahlung bei 313 nm (75.1 μmol h⁻¹ HCOOH, 86 μmol h⁻¹ H₂ und 1.7 μmol h⁻¹ CO) bei pH 7 sowie mit den Reduktionsmitteln NaH₂PO₂ und Na₂S.^[177b] Um pH 7 werden die Sulfidanionen durch HS⁻ protoniert. Die Rolle der Wasserstoffsulfidanionen ist dabei die Beseitigung von Oberflächenschwefelfehlstellen, in denen Leitungsbandelektronen gefangen werden. Außerdem verschieben sie die Leitungsbandkante der Sulfidhalbleiter in Richtung negativerer Potentiale aufgrund einer veränderten Oberflächenladung durch die adsorbierten Anionen.^[179]

ZnS-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 2 nm wiesen eine starke Selektivität für Formiat in DMF auf, wenn

Tabelle 2: Photokatalytische Halbleitersysteme ohne TiO₂-Bestandteil.

Halbleiter	Struktur	$E_g^{[a]}$	Kokatalysator	Hauptprodukt	$R_{\max}^{[b]}$	PE ^[c]	andere Produkte	Lit.
ZnS	Nanopartikel	3.66	Cd ²⁺	HCOOH	10.5 ^[d]	32.5 % (280 nm)	H ₂	[177c]
ZnS	Nanopartikel	3.66	–	HCOOH	75.1 ^[d]	72 % (313 nm)	H ₂ , CO	[177b]
ZnS	Nanopartikel	3.66	Zn ²⁺	HCOOH	15.4 ^[d]	–	–	[59]
ZnS	Nanopartikel in Silicium	3.66	–	HCOOH	7000	–	–	[180]
CdS	Nanopartikel	2.4	–	CO	8.37 ^[d]	9.8 % (400 nm)	H ₂	[181a]
CdS	Nanopartikel	2.4	Cd ²⁺	CO	3.0 ^[d]	–	–	[59]
CdS	Nanopartikel	2.4	–	CO	0.13 ^[d]	–	H ₂ , HCOOH	[62b]
CdS	Nanopartikel	2.4	TMA ⁺ [k]	Oxalat	58.3 ^[d]	–	Glyoxylat	[182b]
CdS	Nanopartikel in Silicium	2.4	–	HCOOH	81.5	–	HCHO, Oxalsäure	[183]
CdS	Nanopartikel in MMT ^[k]	2.63	–	CH ₄	1.0	–	H ₂ , CO	[184]
MnS	Partikel	3.0	–	HCOOH	–	4.5 % (UV)	CO	[185]
Bi ₂ S ₃ /CdS	Partikel	1.28	–	CH ₃ OH	88	–	–	[186]
Cu _x Ag _y In _z Zn _k S _m	Nanopartikel	1.4	RuO ₂	CH ₃ OH	34.3	–	–	[187]
Cu ₂ ZnSnS ₄	Photokathode	1.5	Ru-Komplex	HCOOH	> 5 ^[e]	–	–	[188]
WO ₃	monokline Kristalle	2.79	–	CH ₄	0.34	–	–	[194]
W ₁₈ O ₄₉	Nanodrähte	2.7	–	CH ₄	666 ^[f]	–	–	[195]
ZrO ₂	Partikel	5.0	1 Gew.-% Cu	CO	2.5 ^[d]	–	H ₂	[196]
SrTiO ₃	Partikel	3.2	Pt	CH ₄	–	0.01 %	–	[197]
BaTiO ₃	Partikel	3.2	–	HCOOH, HCHO	–	0.0021 %	–	[182b, 198]
K ₂ Ti ₆ O ₁₃	Partikel	> 3.0	0.3 Gew.-% Pt	CH ₄	0.2	–	H ₂ , HCOOH, HCHO	[199]
BaLa ₄ Ti ₄ O ₁₅	Nanoblättchen	3.8	Ag	CO	22 ^[d]	–	H ₂ , HCOOH	[200]
KNbO ₃	SSR-Partikel ^[g]	3.1	Pt	CH ₄	70 ^[f]	–	–	[202]
NaNbO ₃	kubische Kristallnanopartikel	3.29	0.5 Gew.-% Pt	CH ₄	4.86	–	–	[203]
NaNbO ₃	Nanodrähte	3.4	Pt	CH ₄	653 ^[f]	–	–	[204]
HfNb ₃ O ₈	Nanobänder	3.66	–	CH ₄	3.58	–	–	[211]
LiNbO ₃	Partikel	3.6	–	HCOOH	7700 ^[d]	2.0 % ^[h]	HCHO	[213]
N-Ta ₂ O ₅	Nanopartikel	2.4	Ru-dcbpy ^[k]	HCOOH	70	1.9 % (405 nm)	H ₂ , CO	[58b]
N-Ta ₂ O ₅	Nanopartikel	2.4	Ru-dpbpy ^[k]	HCOOH	60 ^[e]	–	CO	[215]
BiVO ₄	monokline Kristalle	2.24	–	C ₂ H ₅ OH	406.6 ^[d]	–	CH ₃ OH	[221]
Bi ₂ WO ₆	Nanoplättchen	2.75	–	CH ₄	1.1	–	–	[222]
InTaO ₄	SSR-Partikel ^[g]	2.6	1 Gew.-% NiO	CH ₃ OH	1.39	2.45 % ^[i]	–	[230]
InTaO ₄	Partikel	2.6	1 Gew.-% NiO	CH ₃ OH	11.1	0.063 %	–	[231]
N-InTaO ₄	SSR-Partikel ^[g]	2.28	3.2 Gew.-% Ni@NiO	CH ₃ OH	165	–	–	[232]
InNbO ₄	SSR-Partikel ^[g]	2.5	1 Gew.-% NiO	CH ₃ OH	1.58	–	–	[233]
Zn ₂ GeO ₄	mesoporös	4.5	1 Gew.-% Pt	CH ₄	28.9 ^[f]	0.2 % (251 nm)	–	[237]
Zn ₂ GeO ₄	Nanobänder	4.5	Pt, RuO ₂	CH ₄	25	–	–	[239]
Zn ₂ GeO ₄	Nanostäbchen	4.65	3 Gew.-% RuO ₂	CO	17.9 ^[j]	–	CH ₄	[240]
Zn _x Ge _y O _z N _k	mesoporös	2.70	Pt	CH ₄	2.7 ^[f]	–	CO	[243]
Zn _{1.7} GeN _{1.8} O	Garbenstruktur	2.6	Pt, RuO ₂	CH ₄	11.5	0.024 % (420 nm)	–	[241]
In ₂ Ge ₂ O ₇ (En)	Nanodrähte	3.98	Pt	CO	0.9	–	–	[244]
Zn ₂ SnO ₄	Nanoplättchen	3.87	Pt, RuO ₂	CH ₄	86.7 ^[f]	–	–	[245]
β-Ga ₂ O ₃	mesoporös	4.9	–	CO	1.46	3.9 %	CH ₄	[249]
ZnGa ₂ O ₄	Mesoporös	4.4	1 Gew.-% RuO ₂	CH ₄	50.4 ^[j]	–	–	[250]
CuGaO ₂	SSR-Partikel ^[g]	2.6	–	CO	9 ^[f]	–	–	[254]
p-GaP	Photokathode	2.3	Pyridin	CH ₃ OH	–	2.6 % (465 nm)	–	[17b]
p-InP	Photokathode	1.35	Ru-Komplex	HCOOH	140 ^[d]	–	–	[17c]
p-InP	Photokathode	1.35	Ru-Komplex	HCOOH	–	0.04 % ^[h]	–	[255]

[a] Wenn verfügbar bezieht sich die Bandlückenbreite auf die entsprechende Struktur und nicht auf den Festkörper in eV. [b] Maximale für die Hauptprodukte angegebenen Entwicklungsraten in $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, wenn nicht anders vermerkt. [c] Photoneneffizienz, wenn nicht anders vermerkt. [d] In $\mu\text{mol h}^{-1}$. [e] Umsatzzahl. [f] In $\text{ppm g}^{-1} \text{h}^{-1}$. [g] Gesinterte Partikel, hergestellt durch Festkörperreaktion. [h] Wirkungsgrad. [i] (Interne) Quanteneffizienz. [j] In ppm h^{-1} . [k] dcbpy = 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridin, dpbpy = 4,4'-Diphosphonat-2,2'-bipyridin, MMT = Montmorillonit, TMA⁺ = Trimethylacetat.

Zinkacetat als Vorstufe bei der Synthese eingesetzt wurde; mit Zinkperchlorat als Vorstufe produzierten die Nanopartikel dagegen eine Mischung aus HCOOH und CO.^[59] Erklärt wurde dieses Phänomen mit den starken Wechselwirkungen

der Acetatanionen mit den Zinkkationen, welche die Bildung von Schwefelfehlstellen unterdrückt, die ihrerseits als katalytische Zentren zur Entwicklung von CO führen. Perchlorat hingegen wechselwirkt nur schwach mit Zn²⁺-Spezies, die so

durch das Lösungsmittel koordiniert bleiben. Überschüssiges Zinkacetat verbessert zusätzlich die Entwicklungsrate von Ameisensäure. Durch Aufbringen der ZnS-Nanopartikel auf eine Siliciummatrix mit großer effektiver Oberfläche ($340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ließen sich die Stabilität des Halbleiters und die Adsorption von CO₂ verbessern.^[180] Die besten Ergebnisse wurden mit einer ZnS-Konzentration von 13 % erzielt ($7 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Interessanterweise führte die Dotierung mit Platin als Kokatalysator zu weiteren Reduktionsschritten, was die Entwicklung von Formaldehyd und Methanol auf Kosten von Formiat nach sich zog.

Durch die schmale Bandlücke von 2.4 eV beginnt der Absorptionsbereich von CdS schon bei 520 nm;^[164] gleichzeitig haben seine Leitungsbandelektronen ein geringeres Reduktionspotential ($E_{\text{CB}} = -0.9 \text{ V}$ gegen NHE bei pH 7)^[175] als die von ZnS. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sich CO₂ an CdS-Nanopartikeln (3–5 nm) in DMF und TEA sowie geringen Mengen Wasser (1 %) unter sichtbarem Licht ($\lambda > 400 \text{ nm}$) zu CO reduzieren lässt.^[181] Bei einer Wellenlänge von 405 nm wurde eine Quantenausbeute von 9.8 % erreicht ($8.37 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ CO}$). Gründe für die selektive Generierung von CO sind der zweizählige Adsorptionsmodus der CO₂-Moleküle an die Cd-Atome in der Nähe von Schwefelfehlstellen und der damit verbundene Transfer eines Elektrons, das CO₂ zu CO₂^{•-} reduziert. Dieses kann anschließend mit einem anderen CO₂-Molekül reagieren, und nach einem weiteren Elektronentransfer entsteht CO aus einer Eliminierungsreaktion, bei der ein Carbonatanion übrig bleibt.^[59] Die Kation-Dipol-Wechselwirkung der Gitteranionen Cd²⁺ mit DMF generiert eine kationische Oberfläche, indem die Adsorption von Protonen und damit die Entwicklung von H₂ und Formiat verhindert werden. Je größer die dielektrische Konstante des Lösungsmittels, desto größer das Produktverhältnis von Formiat zu CO. In reinem Wasser wird nur Formiat erzeugt, da das Radikalanion in polaren Lösungsmitteln nur schwach an die Oberfläche gebunden wird und ein Proton mit seinem Kohlenstoffatom reagieren kann.^[62b] Tetramethylammoniumkationen bilden eine aprotische Schicht auf der Oberfläche, an der die Dimerisierung von CO₂^{•-}-Radikalen zu Oxalatanionen beobachtet wurde.^[182] In diesem Experiment wurden weitere Reduktionsprodukte der Oxalsäure wie Glyoxylsäure und Glycolsäure beobachtet, analog zu den Produkten des natürlichen Photosyntheseprozesses. Ein ähnlicher Dimerisierungsprozess wurde von Kisch et al. an in eine Siliciummatrix eingebetteten CdS-Partikeln beobachtet, was zur Entwicklung von Formiat, Formaldehyd und Oxalat führte.^[183] Es wurde angenommen, dass die Reaktion der Radikale eher in der Lösung oder am Silicium stattfindet als an der CdS-Oberfläche. CdS-Partikel wurden zum Schutz vor Photooxidationsprozessen in der wässrigen Lösung auch auf einem Phyllosilicatmineral (Montmorillonit) fixiert.^[184] Bei diesem System entstanden Wasserstoff, Methan und CO. Seine Effizienz war 4–8-mal höher als die eines analogen Systems aus P-25-Partikeln. Es wurde jedoch davon ausgegangen, dass Methan eher aus der Hydrierung von CO₂ hervorgeht, als dass es durch direkte photokatalytische Reduktion von CO₂ entsteht.

Andere Sulfide als ZnS und CdS wurden deutlich seltener für diesen photokatalytischen Prozess eingesetzt. Mit Man-

gansulfid ($E_g = 3.0 \text{ eV}$) gelang die Reduktion von in Wasser gelöstem Hydrogencarbonat bei pH 7.5 zu Formiat. Die gemessene Photonen-effizienz des Prozesses bei UV-Bestrahlung wurde mit 4.2 % beziffert, wobei der Halbleiter durch Oxidierung von S²⁻ zu Sulfat mit der Zeit deaktiviert wurde.^[185] Bi₂S₃ kann wegen seiner schmalen Bandlücke (1.28 eV) Licht aus dem sichtbaren Bereich absorbieren und ist in der Lage, CO₂ zu Methanol zu reduzieren, besonders wenn es in Verbindung mit CdS-Partikeln für den Prozess eingesetzt wird.^[186] Die höchste Entwicklungsrate lag bei ca. $88 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und wurde mit einem System erzielt, das 15 Gew.-% Bi₂S₃ enthielt. Diese Rate war zwei- bis dreimal größer als für ein System aus nur einem der beiden Halbleiter. Methanol ließ sich auch mit einem Komplexsulfid Cu_xAg_yIn_zZn_tS_m in Gegenwart von Natriumnitrit erzeugen.^[187] Dieses Sulfid ist eine Festkörperlösung aus dem Halbleiter ZnS mit breiter Bandlücke sowie aus Cu₂S und AgInS₂ mit schmalen Bandlücken, woraus für die Hybridstruktur eine Bandlückenbreite von ca. 1.4 eV resultiert, die vom Verhältnis der einzelnen Bestandteile abhängt. Die höchste Entwicklungsrate von $34.3 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ Methanol wurde mit Cu_{0.12}Ag_{0.30}In_{0.38}Zn_{1.22}S₂ erzielt. Erst kürzlich haben Arai et al. ein quaternäres Sulfid, Cu₂ZnSnS₄, mit einer schmalen Bandlücke ($E_g = 1.5 \text{ eV}$) und einem sehr reduktiven Leitungsband ($E_{\text{CB}} = -1.3 \text{ V}$) für die photokatalytische Reduktion von CO₂ verwendet. Der Einsatz dieses Systems mit einem Metallkomplekxkatalysator führte zur Entwicklung von Formiat.^[188] Dieser Halbleiter nutzt hauptsächlich sichtbares Licht, und da es sich um einen p-Halbleiter handelt, ist ein effizienter Elektronentransfer zum Katalysator möglich, an dem die CO₂-Reduktion im Unterschied zur Protonenreduktion dominiert. Dennoch wird eine extern angelegte Spannung von -0.4 V anstelle eines Elektronendonors benötigt, um so die Photooxidation des Materials zu verhindern.

4.3.2. Oxide

Anders als Sulfide sind Oxide stabil gegen Photooxidationsprozesse und lassen sich gleichermaßen für photokatalytische Reduktions- wie Oxidationsreaktionen nutzen. Für den Einsatz zur photokatalytischen CO₂-Reduktion wurden insbesondere zwei Gruppen von Metalloxiden mit abgeschlossenen Elektronenschalen des Metalls untersucht. Die erste Gruppe umfasst oktaedrisch koordinierte d⁰-Übergangsmetallionen – Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, V⁵⁺, W⁶⁺ –, deren d-Orbital unbesetzt ist. Das prominenteste Material dieser Gruppe ist TiO₂; außerdem gehören eine Reihe binärer Oxide (z. B. ZrO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅) und einige komplexere Oxide dazu, die als Titanate, Niobate, Tantalate usw. bezeichnet werden.^[23, 189] Häufig treten diese in Form einer Perowskit-Verbindung, AMO₃ (z. B. SrTiO₃, NaNbO₃), oder einer Perowskit-ähnlichen Verbindung auf. Zur zweiten Gruppe gehören hauptsächlich Metalloxide der Hauptgruppe mit einer d¹⁰-Konfiguration (d. h. einem voll besetzten d-Orbital). Diese lassen sich generell mit den Formeln M_yO_z oder A_xM_yO_z beschreiben, wobei M für Ga, Ge, In, Sn oder Sb und A für eine elektropositive Kation wie ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Seltenerdmetallion steht.^[174b, 190] Viele dieser photokatalytisch aktiven binären oder ternären Oxide

wurden häufig zunächst für photokatalytische Wasserspaltungsexperimente eingesetzt, bevor sie auch im Kontext der photokatalytischen CO₂-Reduktion untersucht wurden.

In binären d⁰- und d¹⁰-Metalloxiden wird der obere Teil des Valenzbands hauptsächlich aus den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs aufgebaut. Dies bedeutet, dass lichterzeugte Löcher im Valenzband stark oxidativ sind und entsprechend thermodynamisch zur Wasseroxidation in der Lage sind. Scaife^[191] maß ein Potential von etwa 2.94 V gegen NHE, wogegen Matsumoto^[192] die Formel $1.23 \text{ V} + E_g/2$ zur Abschätzung des Potentials vorschlug. Damit jedoch das Leitungsband ein ausreichend negatives Reduktionspotential aufweist, muss der Halbleiter eine breite Bandlücke haben. Das theoretische Limit für die CO₂-Reduktion liegt bei -0.24 V gegen NHE bei einem pH-Wert von 7 [siehe Gl. (6)], für eine effiziente Reaktionsgeschwindigkeit ist in der Regel jedoch eine Überspannung notwendig, woraus für die Bandlücke die Bedingung folgt, dass sie breiter als 3.0 eV sein muss. Das Leitungsband der d⁰-Oxide hat einen starken d-Orbitalcharakter, der von der antibindenden Wechselwirkung der d-Orbitale des Übergangsmetalls und des Sauerstoffs herrührt.^[95a,189] In einem vereinfachten Modell entspricht die Elektronenanregung aus dem Valenzband in das Leitungsband einem Ladungstransfer des Sauerstoffs zum Metall, der beispielsweise zur Bildung des Anregungszustands (Ti³⁺-O⁻)* führt, der für TiO₂ postuliert wurde.^[71] In diesen Oxiden steigen das Minimum des Leitungsbands und damit auch die Bandlückenbreite mit abnehmender Elektronegativität des Übergangsmetallions an. Die Übergangsmetallionen lassen sich dementsprechend folgendermaßen anordnen: W⁶⁺ > Nb⁵⁺ ≈ Ti⁴⁺ > Ta⁵⁺ > Zr⁴⁺.^[189] Daraus folgt, dass WO₃ die schmalste Bandlücke (2.7 eV) hat. Seine Leitungsbandkante liegt bei 0.0 V gegen NHE (bei pH 7), weshalb es als Festkörper nicht zur CO₂-Reduktion eingesetzt werden kann.^[27,193] Kürzlich konnte jedoch gezeigt werden, dass WO₃ als zweidimensionaler, monokliner Kristall mit dominanten {002}-Kristallseiten eine etwas breitere Bandlücke (2.79 eV) hat und sich dadurch seine Leitungsbandkante um 0.3 eV nach oben verschiebt.^[194] Dieser Wert erwies sich als ausreichend negativ, um geringe Mengen an CO₂ photokatalytisch zu Methan umzuwandeln (0.34 μmol g⁻¹ h⁻¹; siehe Tabelle 2). Die Rate der konkurrierenden Protonenreduktion war in diesem Fall vernachlässigbar gering, da das E_{CB}-Potential nach wie vor zu positiv für diese Reaktion war (E_{NHE}(H⁺/H₂) = -0.41 V bei pH 7). Vor kurzem wurden außerdem 0.9 nm dünne und mehrere Mikrometer lange W₁₈O₄₉-Nanodrähte synthetisiert, die CO₂ unter sichtbarem Licht reduzieren konnten.^[195] Erklärt wurde dies mit den zahlreichen Sauerstofffehlstellen und Defekten der monoklinen Struktur der Nanodrähte, da diese als Reduktionszentren wirken und die Adsorption von CO₂ verbessern. Nachdem das System H₂O₂ ausgesetzt worden war, ließ sich keine photokatalytische Aktivität mehr feststellen, was mit dem Auffüllen der Fehlstellen begründet wurde. Gleichzeitig ging dieser Vorgang mit einer Farbveränderung des Katalysators von Tiefblau zu Gelb einher.

Weitere Oxide dieser Gruppe haben breite bis sehr breite Bandlücken, wie ZrO₂ mit 5.0 eV, dessen Leitungsbandminimum ein stark negatives Potential aufweist (E_{CB} = -1.4 V

gegen NHE bei pH 7), wodurch ZrO₂ dazu in der Lage ist, in einer wässrigen Lösung CO₂ zu CO zu reduzieren, ohne auf die Unterstützung von einem Kokatalysator oder Elektronendonator angewiesen zu sein; allerdings war die gleichzeitige Reduktionsrate von Wasser 100-mal höher.^[196] Hinzukommt, dass die Breite der Bandlücke die Lichtabsorption massiv einschränkt.

Trotz seines nur schwach reduktiven Leitungsbands ist TiO₂ das am intensivsten untersuchte binäre Oxid für die photokatalytische CO₂-Reduktion (siehe Abschnitt 4.2). Ähnliche Ergebnisse wie für TiO₂ wurden mit Erdalkalimetalltitanaten erzielt, da deren Bandlücken eine vergleichbare Breite (ca. 3.2 eV) haben. Mit einer Platindotierung konnte SrTiO₃ Kohlendioxid in Methan umwandeln.^[197] BaTiO₃ hingegen reduzierte CO₂ photokatalytisch zu Formiat und Formaldehyd.^[182b,198] Die Effizienzwerte der Reaktionen waren jedoch recht niedrig; für die zweitgenannte wurde beispielsweise eine Photonenineffizienz von 0.0021 % bei einer Bestrahlung innerhalb des Wellenlängenbereichs 320 nm < λ < 580 nm angegeben. Interessanterweise gilt ein weiteres Bariumtitanat, BaTi₄O₉, mit seiner orthorhombischen Kristallstruktur als photoaktiver. Als Grund dafür gilt die Verzerrung der TiO₆-Oktaederstruktur (am Massenmittelpunkt werden Ti⁴⁺-Ionen durch sechs Sauerstoffionen verdrängt). Diese lokale Anisotropie erzeugt ein Dipolmoment, von dem angenommen wird, dass es durch sein internes Polarisationsfeld zu einer verstärkten Ladungstrennung führt, wie es häufig in ferroelektrischen Materialien beobachtet wird.^[190] Bisher wurde BaTi₄O₉ jedoch nicht für die photokatalytische CO₂-Reduktion eingesetzt, sondern nur zur Wasserspaltung verwendet. Kaliumhexatitanat, K₂Ti₆O₁₃, konnte mit einer Platindotierung CO₂ zu Methan, Ameisensäure und Formaldehyd reduzieren, allerdings waren die Entwicklungsraten der CO₂-Reduktionsprodukte zusammen 240-mal geringer als die von H₂.^[199] Diese Befunde verdeutlichen die Wichtigkeit eines passenden Kokatalysators. Silber ist beispielsweise als Elektrokatalysator für die Reduktion von CO₂ zu CO bekannt. Darauf aufbauend ist es Iizuka et al. gelungen, mit einem quaternären Titanat, BaLa₄Ti₄O₁₅, und einer Oberflächendotierung mit 10 nm großen Silberpartikeln CO₂ nahezu selektiv zu CO zu reduzieren.^[200] Außer geringen Mengen Ameisensäure wurde auch Wasserstoff generiert, jedoch mit einer geringeren Rate als CO. Gleichzeitig konnte die Entwicklung von Sauerstoff mit einer stöchiometrisch passenden Rate nachgewiesen werden. Dieses System kam dementsprechend ohne zusätzlichen Elektronendonator aus, da diese Funktion vom Wasser übernommen wurde. Die Kristallstruktur des Materials soll eine effiziente Trennung von Reduktions- und Oxidationszentren ermöglicht haben, wodurch die Rückoxidation der Produkte vermieden werden konnte. Die Reduktionszentren lagen überwiegend an den Kanten der Perowskit-Schichten, wogegen die Oxidation an deren Basisfläche stattfand.

Niobate mit einer Perowskit-Struktur haben viele Gemeinsamkeiten mit Titanaten (Ungiftigkeit, Stabilität, indirekte breite Bandlücke), wobei ihr Leitungsband etwas reduktiver ist. Das Leitungsbandminimum von NaNbO₃ liegt beispielsweise bei -0.71 V gegen NHE bei pH 7.^[201] Die Halbleiter NaNbO₃ und KNbO₃ mit einer Pt-Oberflächen-

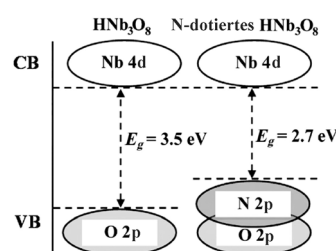
dotierung konnten CO₂ zu Methan reduzieren, ohne auf Elektronendonoren angewiesen zu sein.^[202] Dass Kaliumniobat 2.5-mal höhere Raten ergab, wurde damit begründet, dass die Bandlücke etwas schmaler ist (3.1 eV für KNbO₃ gegen 3.4 eV für NaNbO₃) und die Mobilitäten der Ladungsträger etwas höher sind, wie aus DFT-Berechnungen der Energiebänder hervorging. Mit dem Argument eines dispersiveren Leitungsbands wurde auch die zweimal höhere Entwicklungsrates von Methan an NaNbO₃ mit kubischer Kristallstruktur gegenüber seinem Pendant mit orthorhombischer Struktur erklärt (4.86 gegen 2.45 μmol g⁻¹ h⁻¹).^[203] Es konnte auch gezeigt werden, dass NaNbO₃-Nanodrähte mit einem Durchmesser von etwa 100 nm und einer Länge von ca. 50 μm Methan mit einer deutlich höheren Rate als mikrometergroße Partikel produzieren können.^[204] Das nanostrukturierte Material wies eine deutlich größere Oberfläche und eine defekträrmere Kristallstruktur auf. Zudem sorgte das große Aspektverhältnis für kurze Abstände zwischen dem Ort der Exzitonerzeugung und Reaktionszentren auf der Oberfläche. Diese Befunde stimmen mit dem generellen Trend überein, dass die photokatalytische Aktivität von nanostrukturierten Niobaten die von ihren Festkörpergegenständen um mindestens das Zehnfache übertrifft.^[205]

Perowskit-Niobate und -Tantalate mit Lamellenstruktur sind sehr vielversprechende Materialien für die Photokatalyse.^[206] Sie bestehen aus ca. 1 nm dünnen Schichten von NbO₆- oder TaO₆-Oktaedern, die über Seitenkanten oder Eckpunkte verbunden sind, und anderen Kationen, die zwischen diesen Schichten eingefügt sind.^[23] Diese Struktur begünstigt die Trennung und den Transfer lichterzeugter Ladungen, die Oberflächendotierung mit Kokatalysatoren und die selektive Einlagerung von Reaktanten.^[207] Solche Strukturen (wie Calciumniobat, HCa₂Nb₃O₁₀,^[208] oder Strontiumniobat, Sr₂Nb₂O₇, und Strontiumtantalat, Sr₂Ta₂O₇,^[209] oder Niobsäure, HNb₃O₈^[210]) haben sich als effiziente Materialien für die Wasserstoffgenerierung erwiesen. Die Säure in Form von Nanobändern mit einer Dicke von 50 nm, einer Breite von 300–500 nm und einer Länge von 5 μm, hergestellt mit einer Hydrothermalmethode, ließ sich für die selektive Reduktion von CO₂ zu CH₄ einsetzen.^[211] Die Entwicklungsrates der Säure war mehr als doppelt so hoch wie die von KNb₃O₈, was ihrer Hydrophilie und Brønsted-Acidität zugeschrieben wurde. Wegen der hohen CO₂-Konzentration an den Reaktionszentren wurden die lichterzeugten Wasserstoffradikale von CO₂-Molekülen fixiert, anstatt zu H₂ zu rekombinieren. Außerdem erzeugten diese Nanobänder 20-mal mehr Methan als die gleichen Strukturen, die durch eine Festkörperreaktion hergestellt wurden, und etwa 10-mal mehr als P-25-Partikel.

In ferroelektrischen Materialien führt ein dauerhafter Dipol zu einer erheblichen Bandverbiegung an den Grenzflächen, wodurch lichterzeugte Ladungen höchst effektiv getrennt werden können.^[212] Dies bedeutet, dass die Reduktions- und Oxidationszentren räumlich voneinander getrennt werden können, wodurch sich die Raten der Rückreaktion verringern lassen. Der ferroelektrische Halbleiter LiNbO₃, der eine Restpolarisation von 65 μC cm⁻² und eine geringe Elektronenaffinität aufweist und entsprechend hochreduktiv ist, konnte CO₂ photokatalytisch in Ameisensäure und

Formaldehyd umwandeln. Die dabei erreichte Energieeffizienz betrug 2 % und war damit elfmal höher als die von P-25-Partikeln.^[213] Die ferroelektrische Oberfläche könnte auch eine bessere Adsorption von CO₂ ermöglichen, wodurch sich dessen Reduktionspotential verringert.

Stickstoffdotierung ist ein typisches Beispiel für Bandlückenmodifikationen, mit denen die Lichtabsorption in den sichtbaren Spektralbereich verschoben werden soll (siehe Schema 8b). Diese Dotierung beruht auf zusätzlichen Zuständen innerhalb der Bandlücke, die von den 2p-Orbitalen des Stickstoffs stammen, die höhere Energien als die 2p-Orbitale von Sauerstoff haben und deshalb oberhalb der Valenzbandkante der Oxide liegen. Die Anwendung einer Stickstoffdotierung auf TiO₂ wurde in Abschnitt 4.2.2 besprochen.^[11a,69a] Stickstoffdotierung verringerte die Bandlücke von Niobsäure um 0.8 eV und führte zu einer Rotverschiebung des Absorptionsbereichs um 80 nm (Schema 12). Die Lamellenstruktur der Säure blieb auch nach dem Do-

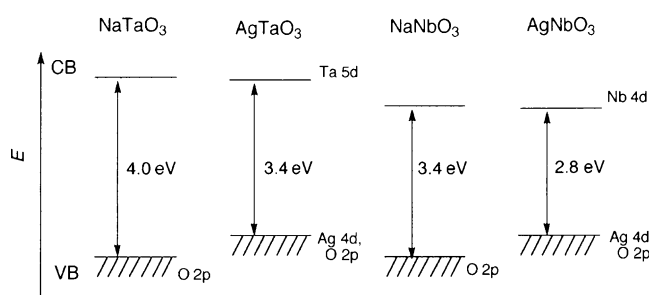


Schema 12. Schematische Bandstruktur von HNb₃O₈ und N-dotiertem HNb₃O₈. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [89].

tierungsprozess erhalten, wodurch die dotierte Struktur nach wie vor photokatalytisch aktiv war.^[210] Tantalpentoxid, Ta₂O₅, hat mit 4.0 eV eine sehr breite Bandlücke, die durch die Umsetzung mit gasförmigem NH₃ auf nur 2.4–2.5 eV verringert werden konnte, wodurch sich die Absorptionskante von 320 zu 500 nm verschob.^[214] Bei diesem Prozess wurde aus der ursprünglich n-leitenden Struktur durch die Eliminierung der Sauerstofffehlstellen ein p-Halbleiter. Diese Eigenschaft verbesserte zusätzlich den Transfer lichtangeregter Elektronen in den Kokatalysator. Sato et al. verwendeten N-Ta₂O₅, das mit einem Ruthenium-basierten Elektrokatalysator ([Ru(dcbpy)₂(CO)₂]²⁺) funktionalisiert worden war, um CO₂ zu Ameisensäure und CO unter sichtbarem Licht zu reduzieren.^[58b] Die Quantenausbeute bei 405 nm wurde auf 1.9 % und bei 435 nm auf 1.0 % geschätzt. Das Valenzbandmaximum von N-Ta₂O₅ war durch die Dotierung nach oben verschoben worden und lag bei etwa 1.1 V, was zur Folge hatte, dass Wasser nicht mehr durch Oxidation als Elektronendonator verwendet werden konnte. Stattdessen wurde TEOA als Elektronendonator und teilweise als Protonenquelle eingesetzt. Die Chemisorption des Metallkomplexes über Phosphonatgruppen statt über Carboxygruppen steigerte die Effizienz wegen der stärkeren elektronischen Kopplung zwischen Halbleiter und Elektrokatalysator um das etwa Fünffache.^[215] Die Bandlücke kann weiter verkleinert werden, indem Sauerstoff- durch Stickstoffatome ersetzt werden.^[174b] Das Oxy-

nitrid TaON hat eine Bandlücke von 2.4 eV und das Nitrid Ta_2N_3 eine sogar noch kleinere Bandlücke von 2.1 eV. Die Lage des Leitungsbands, das in beiden Fällen aus Ta-5d-Orbitalen besteht, wurde durch die Inkorporation der Stickstoffatome nicht beeinflusst, weshalb diese Methode eine Möglichkeit bietet, die Absorptionsfähigkeit zu verbessern, ohne gleichzeitig das Reduktionspotential zu beeinträchtigen.

Die Nachteile, die häufig mit Dotierungen verbunden sind, wie eine höhere Rekombinationsrate und eine verminderte Ladungsmobilität, können durch die Synthese von Multimetalloxiden kompensiert werden. Die Inkorporation von Kationen wie Ag^+ , Pb^{2+} und Bi^{3+} mit vollständig besetzten d- oder s-Orbitalen in das Valenzband verschieben dessen Bandkante zu höheren Energien. Bei AgTaO_3 und AgNbO_3 bildet sich das neue Valenzband aus der Hybridisierung von 2p-Orbitalen des Sauerstoffs und 4d-Orbitalen des Silbers und verringert die Bandlücke um 0.6 eV (Schema 13), ohne die Perowskit-Struktur zu verändern.^[216] Durch die höhere Valenzbandkante wird AgNbO_3 schon im



Schema 13. Vergleich der Bandstrukturen von NaTaO_3 , AgTaO_3 , NaNbO_3 und AgNbO_3 . Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [216].

sichtbaren Spektralbereich (> 420 nm) photokatalytisch aktiv und lässt sich zur photokatalytischen Wasserspaltung einsetzen. Noch vielversprechender sind die neuesten Befunde für CuNbO_3 .^[217] Dieser p-Halbleiter hat einerseits eine schmale Bandlücke von 1.95 eV wegen des energetisch hohen Valenzbands, das aus Cu-3d-Orbitalen aufgebaut wird, und andererseits ein Leitungsbandminimum, das negativ genug für die Reduktion von CO_2 ist. Hinzukommt, dass die elektronische Bandstruktur fast direkte Bandübergänge basierend auf d-d-Anregungen von Cu zu Nb ermöglicht, wodurch die Absorptionsrate deutlich gesteigert werden kann.^[218] In den verwandten Kupfer(I)-tantalaten $\text{Cu}_5\text{Ta}_{11}\text{O}_{30}$ und $\text{Cu}_3\text{Ta}_7\text{O}_{19}$, die Bandlückenbreiten von 2.59 bzw. 2.47 eV haben, besteht das Leitungsband aus Ta-5d-Orbitalen und ist mit -1.53 bzw. -1.28 V noch deutlich reduktiver.^[219] Die Kristallstruktur dieser Oxide basiert auf fünfeckigen TaO_7 -Bipyramiden statt der TaO_6 -Oktaeder. Innerhalb dieser bipyramidalen Schichten sind die Leitungsbandzustände stärker delokalisiert, was zu einer höheren Elektronenmobilität führt. Kupfer(I)-Verbindungen scheinen optimale Kandidaten für die photokatalytische CO_2 -Reduktion zu sein, die hohen Erwartungen müssen jedoch noch experimentell bestätigt werden.^[217]

Diese Bestätigung ist für einige d⁰-Metalloxide bereits erbracht worden, in deren Struktur Bi^{3+} inkorporiert und so das Valenzband durch die Hybridisierung von 2p-Orbitalen

des Sauerstoffs und 6s-Orbitalen des Bismuts nach oben verschoben wurde.^[220] Ein Beispiel für eine solche Struktur ist Bismutvanadat, BiVO_4 , mit monokliner Scheelit-Struktur. Dieser Halbleiter hat eine Bandlücke von lediglich 2.24 eV und konnte CO_2 selektiv in Ethanol umwandeln.^[221] Bei geringerer Bestrahlungsstärke entstand zudem noch Methanol. Es wurde argumentiert, dass eine Dimerisierung der C_1 -Zwischenproduktspezies wegen deren hoher Konzentration an der Oberfläche erfolgt und dass die große Zahl an licht-erzeugten Elektronen bei hoher Bestrahlungsintensität diesen Prozess verstärkt initiiert. Die Entwicklungsrates von Ethanol, die mit monoklinem BiVO_4 erreicht wurde, war 17-mal höher als die mit tetragonalem BiVO_4 . Dies liegt möglicherweise an der besseren Adsorption von CO_2 am erstgenannten und der etwas größeren Bandlücke des letztgenannten. Noch neuer sind die Ergebnisse für quadratische Nanoplättchen aus Bi_2WO_6 mit einer Dicke von ca. 10 nm, die per Hydrothermaltechnik hergestellt wurden und bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht CO_2 in Methan umwandeln konnten.^[222] Ihre Bandlücke hat eine Breite von 2.75 eV und ist damit etwas größer als die des Festkörpermateri-als (2.69 eV).^[223] Größe und Form ermöglichen jedoch einen schnellen Elektronentransport an die Oberfläche und erzeugen eine hochreaktive Oberfläche mit einer {001}-Kristallseite zur Adsorption und anschließenden Dissoziation von CO_2 .

Photokatalytisches Wasserspalten gelang Zou et al. an Indiumtantaloxid mit Nickeldotierung, $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ ($x=0-0.2$), unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht; die Autoren sorgten mit diesem Ergebnis für großes Interesse an dieser Halbleitergruppe für photokatalytische Anwendungen.^[224] Es war das erste Mal, dass gleichzeitig H_2 und O_2 generiert werden konnten, ohne eine externe Spannung anzulegen oder eine UV-Quelle zu verwenden. Die gemessenen Bandlückenbreiten für InTaO_4 ($E_g=2.6$ eV) und InNbO_4 ($E_g=2.5$ eV) sind jedoch nicht ganz unumstritten.^[225] Beide ternären Oxide haben eine Wolframitstruktur, die aus über ihre Eckpunkte verbundenen InO_6 - und TaO_6 -Oktaedern bzw. NbO_6 -Oktaedern besteht, die in einem Zickzackmuster angeordnet sind. DFT-Rechnungen haben ergeben, dass beide Systeme eine breite Bandlücke (3.70–3.96 eV für InTaO_4 ^[226] und 3.43 eV für InNbO_4)^[90] mit einem indirekten Bandübergang zwischen dem von O-2p-Orbitalen dominierten Valenzband und dem von Ta-5d-Orbitalen dominierten Leitungsband haben sollten. Diese theoretischen Bandlücken sind deutlich breiter als die experimentell bestimmten. Es ist sogar davon auszugehen, dass diese Diskrepanz tendenziell noch größer ist, da DFT-Rechnungen reale Bandlückenbreiten eher unter- als überschätzen. Verschiedene Hypothesen wurden vorgebracht, um die Aktivität dieser Oxide im sichtbaren Bereich zu erklären: 1) Sauerstofffehlstellen, die Bandlückenzustände unterhalb des Fermi-Niveaus generieren^[90,227] (Schema 8d), 2) Absorption durch Frenkel-Exzitonen^[90] oder 3) In_2O_3 -Störstellen, die eine entsprechende Bandlücke von 2.62 eV haben.^[226b,228] Bisher wurden für keine dieser Hypothesen ausreichende Nachweise geliefert, weshalb der genaue Grund dieser Ergebnisse nach wie vor unklar ist. Hinzukommt, dass Nickel für zwei unterschiedliche Funktionen zum Einsatz kommt: Erstens wirkt Nickel als

Dotand, der die Bandlücke von In_{1-x}Ni_xTaO₄ durch Deformation der NiO₆-Oktaeder^[226b] oder durch Einbringen zusätzlicher Zustände oberhalb der Valenzbandkante weiter verkleinert,^[227] Nickel kann in geringem Maße auch seinerseits zur Lichtabsorption bei ca. 2.7 eV beitragen, was auf seinem internen d-d-Bandübergang beruht (diese Anregung ist jedoch photokatalytisch inaktiv). Zweitens ist Nickel auch ein Kokatalysator, der häufig in der Ni@NiO-Konfiguration (auch NiO_y) zum Einsatz kommt.

Trotz dem bisher fehlenden Verständnis für die genauen Mechanismen wurden weitere InTaO₄- und InNbO₄-Katalysatoren per Hochtemperatur-Festkörperreaktion oder Sol-Gel-Verfahren synthetisiert^[229] und für die photokatalytische Reduktion von CO₂ eingesetzt. Pan und Chen brachten InTaO₄-Partikel mit einem Durchmesser von 1–2 µm in einer Kaliumhydrogencarbonatlösung in Suspension und beobachteten die Entwicklung von Methanol mit einer Rate von 1.39 µmol g⁻¹ h⁻¹ bei Bestrahlung mit einer 500-W-Halogenlampe.^[230] Den Autoren zufolge entspricht diese Rate einer (internen) Quanteneffizienz von 2.45 %. Wang et al. zeigten, dass NiO als Kokatalysator die Entwicklungsrate von Methanol um das Zehnfache steigern konnte.^[231] NiO fungierte in diesem System einerseits als Elektronenfaller und unterstützte andererseits die Bildung von Wasserstoffradikalen, die mit CO₂ reagieren können. In der Gasphase wurde eine Entwicklungsrate von 11.1 µmol g⁻¹ h⁻¹ in einem Fiberglasreaktor unter hoher Bestrahlungsstärke von 327 mW cm⁻² erzielt. Die (externen) Quanteneffizienzen in der Flüssig- und der Gasphase betrugen 0.0045 bzw. 0.063 %.

Tsai et al. verkleinerten die Bandlücke von InTaO₄ auf 2.28 eV durch Stickstoffdotierung.^[232] Sie folgerten, dass das Leitungsband von InTaO₄ nicht reduktiv genug ist ($E_{CB} = -0.8$ V gegen NHE bei pH 0), um Elektronen an NiO abzugeben ($E_{CB} = -0.96$ V gegen NHE). In diesem System agierte die Ni@NiO-Struktur also nur als Elektronenfaller und als reaktive Oberfläche mit zusätzlichen Reaktionszentren. Die angegebene Entwicklungsrate von Methanol, die bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (390–770 nm) 65 µmol g⁻¹ h⁻¹ betrug, wurde durch die Stickstoffdotierung um das Doppelte und durch den Kokatalysator um das Dreifache gesteigert. In einer weiteren Studie wurde gezeigt, dass Ni@NiO an InNbO₄ ein effektiverer Kokatalysator als Co₃O₄-Nanopartikel ist, allerdings mit einem Effizienzunterschied von nur 5 % zugunsten von Nickel.^[233] Die Gegenwart kleiner Mengen Nb₂O₅ während der Synthese half, die Größe der NiO-Partikel klein zu halten, was für deren photokatalytische Aktivität notwendig ist.

Metalloxide mit d¹⁰-konfiguriertem Kernion fanden in den letzten Jahren wegen ihrer Leitungsbandmerkmale erhebliche Beachtung. Im Unterschied zu d⁰-Oxiden, deren Leitungsband hauptsächlich aus d-Orbitalen besteht, bilden hybridisierte s- und p-Orbitale in d¹⁰-Oxiden den unteren Rand des Bands. Die Hybridisierung von Orbitalen zieht eine große Dispersion im k-Raum nach sich, ein Umstand, der in einer hohen Mobilität der lichterzeugten Elektronen resultiert.^[23,190] Viele der ternären d¹⁰-Oxide enthalten auch Zn²⁺-Kationen, da die p-d-Abstoßung der besetzten 2p-Sauerstofforbitale und der 3d-Zinkorbitale das Valenzband anhebt, ohne die Lage des Leitungsbands zu beeinflussen, woraus

eine Verkleinerung der Bandlücke resultiert.^[234] Die entsprechenden Oxide sind generell stabil in Wasser und unter UV-Bestrahlung.

Zinkgermanat, Zn₂GeO₄, stand in den letzten Jahren im Mittelpunkt mehrerer Studien zur photokatalytischen CO₂-Reduktion. Man wusste schon vorher, dass es sich wegen seiner breiten Bandlücke von 4.5 eV für die photokatalytische Wasserspaltung einsetzen lässt, besonders in Kombination mit RuO₂-Nanopartikeln als Oxidationskatalysatoren.^[235] Seine Willemit-Kristallstruktur besteht aus GeO₄- und ZnO₄-Tetraedern. Interessanterweise sind die GeO₄-Tetraeder stark deformiert, sodass sich ein Dipolmoment von 1.6 D einstellt. Vom damit verbundenen Feld wird angenommen, dass es die Trennung von Elektronen-Loch-Paaren begünstigt. Computersimulationen haben vor kurzem ergeben, dass CO₂ vorzugsweise an der Zn₂GeO₄-Oberfläche in der Nähe von oder direkt an einer Sauerstofffehlstelle adsorbiert.^[236] Im zweiten Fall kann das CO₂-Molekül zu CO dissoziieren, indem es die Sauerstofffehlstelle mit seinem zweiten Sauerstoffatom füllt. Ohne die Fehlstelle adsorbiert ein CO₂-Molekül über Carbonat-ähnliche Brückenspezies oder über zweizählige Carbonate, je nach Kristallseitenfläche. Die Aktivität von Zinkgermanat, das durch eine Festkörperreaktion synthetisiert wurde, war wegen seiner kleinen spezifischen Oberfläche (0.6 m² g⁻¹) relativ gering. In einer mikro-/mesoporösen Materialkonfiguration mit einer deutlich größeren Oberfläche (90.5 m² g⁻¹) verbesserte sich die Entwicklungsrate von Methan von 1.4 auf 9.5 ppm g⁻¹ h⁻¹.^[237] Fortschritte bei den solvothermalen Synthesemethoden von nanostrukturiertem Zn₂GeO₄ machten weitere Verbesserungen möglich.^[238] Monokristalline Nanobänder mit einer Dicke von 7 nm, Breiten von 20–50 nm und Längen von einigen hundert nm waren in der Lage, CO₂ mit einer Rate von 1.5 µmol g⁻¹ h⁻¹ zu reduzieren.^[239] Durch die Funktionalisierung der Nanobänder mit RuO₂- und Platin-Nanopartikeln (Kokatalysatoren für Oxidation bzw. Reduktion) ließ sich die Entwicklungsrate weiter auf 25 µmol g⁻¹ h⁻¹ steigern. In einer weiteren Veröffentlichung gelang die Reduktion von CO₂ mithilfe von monokristallinen, hexagonalen Zn₂GeO₄-Nanostäbchen (250 nm lang und 150 nm breit) zu CO mit einer Rate von 17.9 ppm h⁻¹ sowie zu Methan mit einer Rate von 3.5 ppm h⁻¹.^[240] Die relativ großen Abmessungen der Nanostäbchen bedeuteten, dass die Größenquantisierungseffekte verhältnismäßig klein waren und sich die Bandlücke auf lediglich 4.65 eV vergrößerte. Die Lage des Leitungsbandminimums wurde auf etwa –0.7 V gegen NHE bei pH 7 geschätzt, was darauf schließen lässt, dass eine Achtelektronenreduktion von CO₂ zu Methan tatsächlich thermodynamisch möglich ist.

Dennoch ist die breite Bandlücke nach wie vor eine beträchtliche Einschränkung der Effizienz. Deshalb waren viele Bemühungen – wie auch bei den Ta₂O₅-Verbindungen – darauf fokussiert, die Bandlücke durch Festkörperlösungen mit Nitriden zu verkleinern. Zu diesem Zweck wurde Zink-Germanium-Oxynitrid (Zn_{1.44}Ge)(N_{2.08}O_{0.38}) synthetisiert, dessen Bandlücke mit ca. ca. 2.7 eV angemessen schmal ist.^[242] Die Verringerung der Bandlückenbreite resultiert aus der Anhebung der Valenzbandkante durch die Abstoßung zwischen den Elektronen der 3d-Zn-Orbitale und den Elektronen der Hybridorbitale aus 2p-N-Orbital und 2p-O-Orbital

des oberen Teils des Valenzbands. Dementsprechend war dieses Oxynitrid bei Dotierung von Platinanopartikeln dazu in der Lage, CO_2 unter sichtbarem Licht mit einer Rate von $2.7 \text{ ppm g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ in Methan umzuwandeln.^[243] Diese Rate war etwas besser als die eines N-dotierten TiO_2 -Materials. Der prozentuale Anteil an Stickstoff in der Verbindung hängt von der Dauer der Nitridierung mit NH_3 ab. Eine Nitridierungszeit von zehn Stunden erwies sich als optimal. Methan war auch das Hauptprodukt der photokatalytischen Reaktion an einer hypervernetzten, garbenähnlichen Struktur aus $\text{Zn}_{1.7}\text{GeN}_{1.8}\text{O}$ unter sichtbarem Licht.^[241] Die angegebene Photonenabsorption (d. h. externe Quantenausbeute) bei einer Wellenlänge von 420 nm lag bei 0.024 %. Abbildung 5 zeigt, wie sich die Oberflächendotierung dieser Struktur mit RuO_2 -

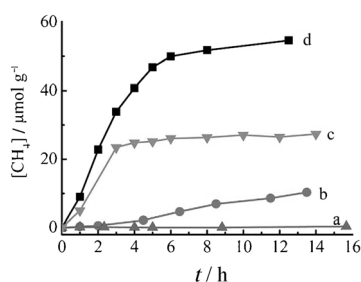


Abbildung 5. Methanproduktion an a) $\text{Zn}_{1.7}\text{GeN}_{1.8}\text{O}$, b) mit 1 Gew.-% Pt dotiertem $\text{Zn}_{1.7}\text{GeN}_{1.8}\text{O}$, c) mit 1 Gew.-% RuO_2 dotiertem $\text{Zn}_{1.7}\text{GeN}_{1.8}\text{O}$ sowie d) mit 1 Gew.-% RuO_2 und 1 Gew.-% Pt dotiertem $\text{Zn}_{1.7}\text{GeN}_{1.8}\text{O}$ unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [241].

und Platin-Nanopartikeln auf die Effizienz der photokatalytischen Reduktion auswirkte, wobei die besten Ergebnisse bei einer Kodotierung mit beiden Partikelspezies erzielt wurden. An Zinkgermanat war Methan das Hauptprodukt der CO_2 -Reduktion, am Indiumgermanat $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7(\text{En})$ (En = Ethylendiamin) hingegen wurde CO selektiv generiert.^[244] Aus diesem Material wurden ultradünne Nanodrähte in einer Ethylendiamin/Wasser-Lösung präpariert und mit Platin-Nanopartikeln dotiert. Diese Strukturen erwiesen sich als UV-aktiv ($E_g = 3.98 \text{ eV}$) und bildeten CO in Gegenwart von Wasserdampf mit einer Rate von ca. $0.9 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ bei Bestrahlung mit einer Xenon-Gasentladungslampe. Illustriert werden die Vorteile von Nanostrukturen anhand von hexagonalen Nanoplättchen aus Zinkstannat, Zn_2SnO_4 , die in Form eines mikrometergroßen Oktaeders angeordnet wurden.^[245] Da sein Leitungsbandminimum bei -1.17 V gegen NHE liegt, ist dieses ternäre d^{10} -Oxid ein Material, das für die photokatalytische CO_2 -Reduktion eingesetzt werden kann, wenn auch nur unter UV-Licht ($E_g = 3.6 \text{ eV}$ im Festkörper und 3.87 eV für die Nanoplättchen). Die Methanausbeute an den nanostrukturierten Strukturen betrug 20.1 ppm g^{-1} , die in Gegenwart des Festkörperkatalysators dagegen nur 1.5 ppm g^{-1} . Als Gründe für die höhere Rate bei Verwendung der Nanostrukturen wurden folgende Eigenschaften identifiziert: größere Oberfläche, höhere Elektronentransferrate entlang der Nanoplättchen, bessere Elektrolytdiffusion innerhalb der netzartigen Struktur aus Oktaedern und ausgeprägte Streueffekte der mikrometergroßen Struk-

turen, die sich günstig auf die Lichtabsorption auswirken. Die Funktionalisierung mit kokatalytischen RuO_2 - und Platin-Nanopartikeln steigerte die Methanausbeute deutlich auf 86.7 ppm g^{-1} unter identischen Bedingungen.

Galliumoxid, besonders sein Polymorph $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mit einer großen Oberfläche, hat wegen seiner Oberflächen-Hydroxygruppen und der Bildung von verschiedenen Carbonspezies eine hohe Affinität für CO_2 .^[246] Diese Eigenschaft wurde unter anderem in Studien zur photokatalytischen Hydrierung von CO_2 durch H_2 an der Oberfläche von Ga_2O_3 genutzt.^[247] H_2 als Reduktionsmittel wurde auch bei der Reduktion von CO_2 zu Methanol an Galliumoxid-basiertem, doppelagigem Zink-Kupfer-Hydroxid eingesetzt.^[248]

Prinzipiell ist das Reduktionspotential des Ga_2O_3 -Leitungsbands negativ genug (-1.45 V gegen NHE bei pH 7), um CO_2 direkt photokatalytisch zu reduzieren, ohne dabei auf zusätzliche Reduktionsmittel oder Kokatalysatoren angewiesen zu sein. Vor kurzem gelang es Park et al. mit einer Struktur aus mesoporösem $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mit einer Porengröße von 3.9 nm und mikroporösen Kanälen, CO_2 zu CO und CH_4 umzuwandeln.^[249] Die entsprechenden Raten wurden mit 1.46 bzw. $0.21 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ angegeben und waren etwa viermal höher als die des analogen Festkörpersystems. Diese Verbesserung wurde der größeren aktiven Oberfläche sowie der höheren Effizienz von Elektronentransport, Lichtabsorption und Gasdifusion innerhalb der porösen Struktur zugeschrieben. Von einem System aus mesoporösem Zinkgallat, ZnGa_2O_4 , mit einer Spinell-Kristallstruktur und einer breiten Bandlücke von 4.4 eV konnte gezeigt werden, dass es CO_2 photokatalytisch in Methan umwandeln kann.^[250] Bei der Synthese der gleichen Verbindung durch eine Festkörperreaktion lieferte das System nur Spurenerträge von Methan. Ähnlich wie bei anderen d^{10} -Oxiden führte die Funktionalisierung mit RuO_2 - und Platin-Nanopartikeln zu einer verbesserten Ladungstrennung, woraus wiederum eine Steigerung der Methanbildungsrate um das Zehnfache resultierte.

Gallium-Zink-(Oxy-)Nitrid, $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$, löst das Hauptproblem von Zinkgallat: die zu große Breite der Bandlücke. Diese Verbindung kann als Festkörperlösung aus GaN und ZnO interpretiert werden, wobei ihre Aktivität unter sichtbarem Licht etwas überraschend ist, da beide Bestandteile breite Bandlücken haben.^[251] Es wird angenommen, dass diese Aktivität von der Wechselwirkung der 2p-Orbitale von Sauerstoff und Stickstoff mit den 3d-Orbitalen von Zink herrührt, die zu einer Verschiebung des Valenzbands führt.^[252] Es konnte kürzlich gezeigt werden, dass die Bandlückenbreite zwischen 2.2 und 2.7 eV moduliert werden kann, indem die Konzentrationen von GaN und ZnO variiert werden.^[253] Mit einer Bandlücke von 2.2 eV, was einer Absorptionskante bei 565 nm entspricht, lässt sich ein großer Teil des Sonnenspektrums abdecken. Mit diesem Halbleiter gelang die photokatalytische Wasserspaltung unter sichtbarem Licht.^[19,83a] Im Unterschied zu seinem Germaniumgegenstück wurde es unseres Wissens bisher noch nicht zur photokatalytischen CO_2 -Reduktion eingesetzt.^[243]

Alle hier besprochenen Methoden zur Verringerung der Bandlückenbreite für die Absorption eines größeren Teils des sichtbaren Spektrums basierten auf dem Anheben der Valenzbandkante. Die Problematik einer Verschiebung der

Leitungsbandkante wurde in einer Studie an einer Delafossit-Struktur aus CuGaO₂ veranschaulicht.^[254] Delafossite sind Materialien, die generell mit der Formel ABO₂ beschrieben werden können und aus Schichten oktaedrisch koordinierter B³⁺-Kationen mit eingeschobenen Schichten von A⁺-Kationen bestehen. Sie absorbieren normalerweise nur im UV-Bereich, CuGaO₂ weist jedoch eine schwache Absorption bei 2.6 eV auf, die einem indirekten Bandübergang zugeordnet wird. Dieser Übergang resultiert möglicherweise aus einem ähnlichen Effekt wie zuvor für CuNbO₃ beschrieben, bei dem 3d-Cu-Orbitale das Valenzband anheben. Durch Ersetzen einiger Ga³⁺- durch Fe³⁺-Kationen konnte die so gebildete Verbindung CuGa_{1-x}Fe_xO₂ ($x=0.05-0.20$) wegen einer schmalen Bandlücke von 1.5 eV stark im sichtbaren Bereich absorbieren. CuGaO₂ reduzierte CO₂ photokatalytisch zu CO, jedoch mit einer relativ geringen Rate von ca. 9 ppmg⁻¹h⁻¹. Diese Rate ließ sich für CuGa_{1-x}Fe_xO₂ nicht steigern, unabhängig von der Eisenkonzentration. Die Autoren argumentierten, dass durch die Inkorporation der Fe³⁺-Kationen das Leitungsband aufgrund von Gitterdeformationen abgesenkt wurde, wodurch sein Reduktionspotential nicht mehr ausreichend negativ für die Reduktion von CO₂ zu CO war. Trotz der Verbesserung der Lichtabsorption wurde so die photokatalytische Aktivität des Materials nicht verbessert, sondern womöglich eher verschlechtert.

4.3.3. Phosphide

Einige Hauptgruppenmetallphosphide, besonders GaP und InP, wurden in photochemischen und photoelektrochemischen Aufbauten auf ihre Eignung als Katalysatoren der CO₂-Reduktion untersucht. GaP ist ein p-Halbleiter mit einer verhältnismäßig schmalen Bandlücke (2.3 eV) und einem sehr günstigen, hochreduktiven Leitungsbandpotential. Mit GaP ließ sich CO₂ photokatalytisch effizienter in Methanol und geringe Mengen Formaldehyd umwandeln als beispielsweise mit TiO₂ oder ZnO.^[27] Barton et al. setzten ebenfalls p-GaP als Photokathode in einer photoelektrochemischen Zelle ein, womit sie für die Umwandlung von CO₂ zu Methanol eine Photonen ausbeute (externe Quantenausbeute) von 2.6 % bei 465 nm erzielten, jedoch musste eine konstante Spannung von -0.5 V gegen eine Kalomelektrode an die Elektrode angelegt werden.^[176] Pyridin wurde dem Elektrolyten als Kokatalysator beigegeben und soll durch Carbatzwischenprodukte für die Selektivität des Prozesses hinsichtlich Methanol verantwortlich sein.

Im Unterschied dazu reduzierten p-InP-Halbleiter, deren Leitungsbandkante 0.85 V niedriger liegt, CO₂ tendenziell eher zu Formiat. Arai et al. bauten eine photoelektrochemische Zelle mit einer zinkdotierten InP-Photokathode ($E_g = 1.35$ eV), funktionalisierten diese mit einem Rutheniumkoordinationspolymer $[\{\text{Ru}(\text{L-L})(\text{CO})_2\}_n]$, in dem L-L ein Diiminligand ist.^[17c] Das System hatte eine hohe Selektivität für Formiatentwicklung in wässriger Umgebung und unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 400$ nm) bei einer angelegten Spannung von -0.6 V. Durch die Verwendung von ¹³CO₂ und D₂O konnte per Isotopenanalyse nachgewiesen werden, dass CO₂ und Wasser tatsächlich die Kohlenstoff- bzw. Protonenquelle des gebildeten Formiats waren. Das

System wurde anschließend mit einem weiteren Photokatalysator kombiniert, der auf einem TiO₂-Pt-System beruhte und in einer zweiten Zelle Elektronen aus der Oxidation von Wasser gewinnen sollte.^[255] Das konstruierte System, das als Z-Schema bezeichnet wird, besteht aus zwei Photokatalysatoren, deren Bandlücken ähnliche Breiten aufweisen, deren Bandkanten dagegen zueinander verschoben sind. Seine Funktionsweise beruht auf zwei aufeinanderfolgenden Anregungen, wobei das weniger reduktive Elektron mit dem weniger oxidativen Loch rekombiniert und die aktiveren Ladungsträger die Redoxreaktionen initiieren. In solch einem System konnte mit einem Rutheniumelektrokatalysator funktionalisiertes InP Kohlendioxid photokatalytisch in Formiat umwandeln, ohne auf ein externes Potential angewiesen zu sein. Der Wirkungsgrad lag bei 0.03 %. Diese Studie zeigt, dass der Ansatz einer photoelektrochemischen Doppelzelle durchaus umsetzbar und hochinteressant ist.

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Entwicklungsraten sämtlicher Produkte der photokatalytischen Reduktion von CO₂ an Halbleitern sind nach wie vor relativ gering und übersteigen selten zweistellige Werte in $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$. Dies bedeutet, dass die Effizienz des Prozesses niedriger ist als die der natürlichen Photosynthese oder der photokatalytischen Wasserstoffbildung. In den letzten Jahren ist das Interesse an diesem Forschungsgebiet jedoch enorm gestiegen, was sich in der schnell wachsenden Zahl an Publikationen widerspiegelt. Jüngste Fortschritte waren dabei insbesondere die Entwicklung neuer photokatalytischer Materialien (z.B. neuer Oxynitridverbindungen von Metallen mit einer d⁰- oder Oxide mit einer d¹⁰-Konfiguration) sowie neuer nanoskaliger Strukturen mit großen Oberflächen, verbesserter Ladungstrennung und gerichtetem Ladungstransfer. Der Mechanismus dieses Prozesses war ebenfalls Thema vieler Studien, die üblicherweise auf experimentellen Daten in Kombination mit Simulationsergebnissen aufbauten. In diesen Studien wurde versucht, auf die nach wie vor unbeantworteten Fragen bezüglich der chemischen Reaktionswege der CO₂-Reduktion, welche die Selektivität und das Produktspektrum der Gesamtreaktion festlegen, Antworten zu geben. Von besonderem Interesse sind Ansätze, mit denen die Aktivierungsbarriere von CO₂ überwunden werden kann, um es mit einer Einelektronenreaktion zu reduzieren. Diese Teilreaktion scheint bisher der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein. Der Grund ist, dass das elektrochemische Potential der Reduktion von CO₂ zu CO₂⁻ deutlich negativer ist als die Leitungsbandpotentiale der üblicherweise eingesetzten Halbleiterkatalysatoren. Zu den wichtigen Aspekten des Mechanismus, die für ein tieferes Verständnis des Prozesses wichtig sind, gehören die Ladungsträgerdynamik innerhalb der Halbleiter und an den Grenzflächen mit den Metallkokatalysatoren, die Auswirkungen der Nanostrukturierung des Photokatalysators oder des Kokatalysators sowie der Einfluss des kokatalytischen Metalls auf die Produktentwicklung des Prozesses. Da zu TiO₂ bereits ausführliche Forschungsarbeiten geleistet wurden und die Literatur zu dem Thema entsprechend um-

fangreich ist, gilt TiO_2 als gutes Modellsystem, an dem sich diese fundamentalen mechanistischen Fragen untersuchen lassen.

Das Fehlen eines einzigen Effizienzmaßes, mit dem heterogene photokatalytische Systeme eindeutig verglichen werden können, ist ein enormes Hindernis für die Fortentwicklung des Feldes. Eine deutliche Verbesserung brächten bereits eine Standardisierung der Experimentalbedingungen sowie die Angabe von mindestens zwei Effizienzmessgrößen, eine mit Bezug auf die Katalysatormenge (z.B. Entwicklungsrate) und eine mit Bezug auf die Bestrahlungsintensität (z.B. Photoneneffizienz). Alternativ dazu könnte eine neue Messgröße entwickelt werden, die beide Aspekte der Reaktion mit einbezieht. Beide Ansätze wären ein enormer Fortschritt in Richtung einer konsistenteren Effizienzquantifizierung, die sich über verschiedene Systeme hinweg vergleichen lässt und damit die Identifizierung der besten photokatalytischen Systeme ermöglicht.

Photokatalytische Systeme, die auf zusätzliche Elektrodendonoren angewiesen sind, haben zwangsläufig nur befristete Laufzeiten, da die Reaktion nur ablaufen kann, solange der Donor vorhanden ist. Bisher lag der Fokus bei fast allen Systemen auf der Halbreaktion der CO_2 -Reduktion. Systeme, in denen die Reduktions- mit einer entsprechenden Oxidationshalbreaktion (z.B. Sauerstoff- oder Wasserstoffperoxidbildung) gekoppelt ist, werden notwendig sein, um Langzeitstudien durchführen zu können. Darüber hinaus ließen sich dadurch auch Erkenntnisse dazu gewinnen, ob die photokatalytische CO_2 -Reduktion auf lange Sicht ein tragfähiger Ansatz zur Herstellung von Solarbrennstoffen ist. Die Entwicklung dieser Technologie wird stark davon abhängen, wie kostengünstig und gut verfügbar die verwendeten Materialien sind, sodass dabei auch Abschlüsse bei der Effizienz zugestanden werden sollten. Unter diesem Gesichtspunkt haben Halbleiter wie TiO_2 einen enormen Vorteil gegenüber Materialien mit drastisch höheren Herstellungskosten.

Eines der wesentlichen Probleme von photokatalytischen Redoxreaktionen ist die fehlende Trennung der beiden Halbreaktionen, die notwendig wäre, um Rückreaktionsprozesse zu vermeiden. Photoelektrochemische Zellen – Hybridsysteme aus photovoltaischen und photokatalytischen Bauteilen – bieten eine Möglichkeit, um dieses Problem anzugehen und die Vorteile beider Komponenten auszuschöpfen. Deshalb werden neue Forschungsarbeiten zu solchen Systemen dringend benötigt.

Die heterogene, photokatalytische CO_2 -Reduktion an Halbleitern konnte bisher noch nicht zur Herstellung von Solarbrennstoffen eingesetzt werden. Angesichts der Geschwindigkeit neuer Entwicklungen in diesem Bereich, des wachsenden mechanistischen Verständnisses des Prozesses sowie der Synthese neuer Materialien ist jedoch davon auszugehen, dass dieses Ziel schon bald in unmittelbare Nähe rücken wird.

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung des „Solar2Fuel“-Projekts im Rahmen des Clusters „Forum Organic Electronics“. Dank gilt auch allen Projektpartnern, besonders von der BASF, für die fruchtbaren Diskussionen. JKS dankt für die

Unterstützung des Bayerischen Staatsministeriums für Wissenschaft, Forschung und Kunst im Rahmen des Verbundprojektes „Solar Technologies go Hybrid (SolTech)“.

Eingegangen am 5. September 2012,
veränderte Fassung am 21. Dezember 2012
Online veröffentlicht am 13. Juni 2013

- [1] a) M. Fontecave, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6836–6837; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6704–6705; b) C. Pasten, J. C. Santamarina, *Energy Policy* **2012**, *49*, 468–476.
- [2] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729–15735.
- [3] International Energy Agency in World Energy Outlook 2011, <http://www.worldenergyoutlook.org>, **2011**.
- [4] G. Centi, S. Perathoner, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 195–208.
- [5] E. J. Maginn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3478–3479.
- [6] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975–2992.
- [7] a) J. P. Smol, *Nature* **2012**, *483*, S12–S15; b) Atmospheric CO_2 level for July 2012: $\delta = 394.49$ ppm, <http://www.co2now.org>, **2012**.
- [8] P. N. Pearson, M. R. Palmer, *Nature* **2000**, *406*, 695–699.
- [9] M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 43–81.
- [10] a) D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6194–6219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058–6082; b) K. M. K. Yu, I. Curcic, J. Gabriel, S. C. E. Tsang, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 893–899.
- [11] a) S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1259–1278; b) N. D. McDaniel, S. Bernhard, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10021–10030.
- [12] a) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. Goepfert, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12881–12898; b) G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487–498.
- [13] a) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8662–8690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510–8537; b) K. Huang, C.-L. Sun, Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2435–2452.
- [14] C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 191–194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 187–190.
- [15] a) A. A. Peterson, J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 251–258; b) E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89–99.
- [16] H. Li, P. H. Opgenorth, D. G. Wernick, S. Rogers, T.-Y. Wu, W. Higashide, P. Malati, Y.-X. Huo, K. M. Cho, J. C. Liao, *Science* **2012**, *335*, 1596–1596.
- [17] a) M. Halmann, *Nature* **1978**, *275*, 115–116; b) E. E. Barton, D. M. Rampulla, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6342–6344; c) T. Arai, S. Sato, K. Uemura, T. Morikawa, T. Kajino, T. Motohiro, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6944–6946.
- [18] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703–3727.
- [19] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2655–2661.
- [20] a) J. Schneider, H. Jia, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2036–2051; b) J. Agarwal, E. Fujita, H. F. Schaefer, J. T. Muckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5180–5186; c) A. J. Morris, G. J. Meyer, E. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1983–1994.
- [21] a) H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2023–2031; b) B. Gholamkhass, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2326–2336.
- [22] a) A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735–758; b) M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 185–297.

- [23] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1555–1614.
- [24] K. J. Young, L. A. Martini, R. L. Milot, R. C. Snoberger III, V. S. Batista, C. A. Schmuttenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2503–2520.
- [25] a) A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515–582; b) J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B* **2010**, *99*, 461–468.
- [26] a) B. Ohtani, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 216–229; b) A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 141–145; c) S. Styring, *Faraday Discuss.* **2012**, *155*, 357–376.
- [27] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature* **1979**, *277*, 637–638.
- [28] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96.
- [29] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 663–672.
- [30] A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3120–3127.
- [31] S. H. Szczepankiewicz, A. J. Colussi, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9842–9850.
- [32] D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, R. M. Metzger, M. E. Michel-Beyerle, J. R. Miller, M. D. Newton, D. R. Rolison, O. Sankey, K. S. Schanze, J. Yardley, X. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6668–6697.
- [33] a) A. Wood, M. Giersig, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8810–8815; b) M. Jakob, H. Levanon, P. V. Kamat, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 353–358.
- [34] S. Kim, S.-J. Hwang, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24260–24267.
- [35] a) V. Subramanian, E. Wolf, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11439–11446; b) A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita, M. Anpo, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 424–430.
- [36] H. Kisch, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 842–879; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 812–847.
- [37] D. P. Colombo, R. M. Bowman, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18445–18449.
- [38] a) K. J. P. Schouten, Y. Kwon, C. J. M. van der Ham, Z. Qin, M. T. M. Koper, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1902–1909; b) T. Yui, A. Kan, C. Saitoh, K. Koike, T. Ibusuki, O. Ishitani, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 2594–2600.
- [39] A. Paul, D. Connolly, M. Schulz, M. T. Pryce, J. G. Vos, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1977–1979.
- [40] a) J. Rasko, F. Solymosi, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7147–7152; b) N. Ulagappan, H. Frei, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7834–7839; c) W. Lin, H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1610–1611; d) C. C. Yang, Y. H. Yu, B. van der Linden, J. C. S. Wu, G. Mul, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8398–8406.
- [41] a) M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, S. Ehara, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 21–26; b) N. M. Dimitrijevic, B. K. Vijayan, O. G. Poluektov, T. Rajh, K. A. Gray, H. Y. He, P. Zapol, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3964–3971; c) N. M. Dimitrijevic, I. A. Shkrob, D. J. Gosztola, T. Rajh, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 878–885; d) I. A. Shkrob, N. M. Dimitrijevic, T. W. Marin, H. He, P. Zapol, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9461–9471.
- [42] K. Tanaka, K. Miyahara, I. Toyoshima, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3504–3508.
- [43] J. Lee, D. C. Sorescu, X. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10066–10069.
- [44] a) A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663; b) D. W. Bahnemann, M. Hilgendorff, R. Memming, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4265–4275.
- [45] a) S. S. Tan, L. Zou, E. Hu, *Catal. Today* **2008**, *131*, 125–129; b) K. Kočí, L. Obalová, O. Šolcová, *Chem. Process Eng.* **2010**, *31*, 395–407.
- [46] a) D. T. Whipple, P. J. A. Kenis, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3451–3458; b) A. A. Peterson, F. Abild-Pedersen, F. Studt, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1311–1315.
- [47] a) H. He, P. Zapol, L. A. Curtiss, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6196–6205; b) V. P. Indrakanti, H. H. Schobert, J. D. Kubicki, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 5247–5256.
- [48] P. D. Tran, L. H. Wong, J. Barber, J. S. C. Loo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5902–5918.
- [49] a) H. J. Freund, M. W. Roberts, *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *25*, 225–273; b) V. P. Indrakanti, J. D. Kubicki, H. H. Schobert, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 745–758.
- [50] W. H. Koppenol, J. D. Rush, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4429–4430.
- [51] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *594*, 1–19.
- [52] S. Tan, Y. Zhao, J. Zhao, Z. Wang, C. Ma, A. Zhao, B. Wang, Y. Luo, J. Yang, J. Hou, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 155418.
- [53] K. Tanaka, J. M. White, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3977–3980.
- [54] G. Rothenberger, D. Fitzmaurice, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5983–5986.
- [55] G. Redmond, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1426–1430.
- [56] B. Enright, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1027–1035.
- [57] I. A. Shkrob, T. W. Marin, H. He, P. Zapol, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9450–9460.
- [58] a) G. Kim, W. Choi, *Appl. Catal. B* **2010**, *100*, 77–83; b) S. Sato, T. Morikawa, S. Saeki, T. Kajino, T. Motohiro, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5227–5231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5101–5105.
- [59] H. Fujiwara, H. Hosokawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, T. Okada, H. Kobayashi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8270–8278.
- [60] a) S. Qin, F. Xin, Y. Liu, X. Yin, W. Ma, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *356*, 257–261; b) S. Kaneco, H. Kurimoto, Y. Shimizu, K. Ohta, T. Mizuno, *Energy* **1999**, *24*, 21–30.
- [61] J. J. Murcia, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, V. Vaiano, P. Ciambelli, D. Sannino, *Catal. Today* **2012**, *196*, 101–109.
- [62] a) S. Kaneco, Y. Shimizu, K. Ohta, T. Mizuno, *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *115*, 223–226; b) B.-J. Liu, T. Torimoto, H. Yoneyama, *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *113*, 93–97.
- [63] C. A. Craig, L. O. Spreer, J. W. Otvos, M. Calvin, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7957–7960.
- [64] S. Liu, Z. Zhao, Z. Wang, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 695–700.
- [65] a) I. H. Tseng, J. C. S. Wu, H.-Y. Chou, *J. Catal.* **2004**, *221*, 432–440; b) I. H. Tseng, W.-C. Chang, J. C. S. Wu, *Appl. Catal. B* **2002**, *37*, 37–48.
- [66] a) R. D. Richardson, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3169–3180; b) B. K. Carpenter, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3719–3726.
- [67] R. D. Richardson, E. J. Holland, B. K. Carpenter, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 301–303.
- [68] a) M. Subrahmanyam, S. Kaneco, N. Alonso-Vante, *Appl. Catal. B* **1999**, *23*, 169–174; b) N. Sasirekha, S. J. S. Basha, K. Shanthi, *Appl. Catal. B* **2006**, *62*, 169–180.
- [69] a) O. K. Varghese, M. Paulose, T. J. LaTempa, C. A. Grimes, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 731–737; b) K. Ikeue, S. Nozaki, M. Ogawa, M. Anpo, *Catal. Today* **2002**, *74*, 241–248.
- [70] a) K. Ikeue, H. Yamashita, M. Anpo, T. Takewaki, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8350–8355; b) H. Yamashita, Y. Fujii, Y. Ichihashi, S. G. Zhang, K. Ikeue, D. R. Park, K. Koyano, T. Tatsumi, M. Anpo, *Catal. Today* **1998**, *45*, 221–227.
- [71] K. Mori, H. Yamashita, M. Anpo, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 3165–3172.
- [72] E. B. Cole, P. S. Lakkaraju, D. M. Rampulla, A. J. Morris, E. Abelev, A. B. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11539–11551.

- [73] a) G. R. Dey, K. A. D. Belapurkar, K. Kishore, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 163, 503–508; b) G. R. Dey, K. Pushpa, *Res. Chem. Intermed.* **2007**, 33, 631–644.
- [74] a) S. Sato, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 3531–3537; b) M. D. Ward, J. R. White, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 27–31; c) M. Kaise, H. Kondoh, C. Nishihara, H. Nozoye, H. Shindo, S. Nimura, O. Kikuchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 395–396.
- [75] a) Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, *Chem. Lett.* **1985**, 14, 1695–1698; b) Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1833–1839.
- [76] a) S. E. Braslavsky, A. M. Braun, A. E. Cassano, A. V. Emeline, M. I. Litter, L. Palmisano, V. N. Parmon, N. Serpone, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 931–1014; b) N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 104, 1–12.
- [77] T. Maschmeyer, M. Che, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1578–1582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1536–1539.
- [78] C. Wang, R. L. Thompson, J. Baltrus, C. Matranga, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 48–53.
- [79] a) H. Kisch, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9782–9783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9588–9589; b) T. Maschmeyer, M. Che, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9784–9785; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9590–9591.
- [80] N. Serpone, A. Salinaro, A. Emeline, V. Ryabchuk, *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, 130, 83–94.
- [81] E. W. McFarland, J. Tang, *Nature* **2003**, 421, 616–618.
- [82] a) M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J. M. Coronado, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 1231–1257; b) T. A. Kandiel, A. Feldhoff, L. Robben, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2050–2060; c) Y. Ohko, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8057–8062; d) C.-y. Wang, J. Rabani, D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, 148, 169–176.
- [83] a) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature* **2006**, 440, 295–295; b) Y. Tamaki, K. Watanabe, K. Koike, H. Inoue, T. Morimoto, O. Ishitani, *Faraday Discuss.* **2012**, 155, 115–127; c) H. Yan, J. Yang, G. Ma, G. Wu, X. Zong, Z. Lei, J. Shi, C. Li, *J. Catal.* **2009**, 266, 165–168; d) C. u. Gomes Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari, H. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 595–602.
- [84] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6841–6851.
- [85] T.-V. Nguyen, J. C. S. Wu, *Appl. Catal. A* **2008**, 335, 112–120.
- [86] M. Halmann, V. Katzir, E. Borgarello, J. Kiwi, *Sol. Energy Mater.* **1984**, 10, 85–91.
- [87] a) N. Serpone, E. Borgarello, M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 342–344; b) P. A. Sant, P. V. Kamat, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 198–203; c) F. Liao, Z. Zeng, C. Eley, Q. Lu, X. Hong, S. C. E. Tsang, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5934–5938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5832–5836.
- [88] a) H. Imahori, S. Kang, H. Hayashi, M. Haruta, H. Kurata, S. Isoda, S. E. Canton, Y. Infahsaeng, A. Kathiravan, T. Pascher, P. Chábera, A. P. Yartsev, V. Sundström, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 3679–3690; b) E. Lestini, K. Nikitin, J. K. Stolarczyk, D. Fitzmaurice, *ChemPhysChem* **2012**, 13, 797–810.
- [89] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 229–251.
- [90] G.-L. Li, Z. Yin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 2824–2833.
- [91] H. Tong, N. Umezawa, J. Ye, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4219–4221.
- [92] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37–38.
- [93] a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737–740; b) H. J. Snaith, L. Schmidt-Mende, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3187–3200.
- [94] D. Cummins, G. Boschloo, M. Ryan, D. Corr, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11449–11459.
- [95] a) X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891–2959; b) U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 48, 53–229; c) T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5259–5275.
- [96] D. Dung, J. Ramsden, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2977–2985.
- [97] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16646–16654.
- [98] M. A. Grela, A. J. Colussi, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2614–2619.
- [99] I. Martini, J. H. Hodak, G. V. Hartland, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9508–9517.
- [100] a) T. Miyagi, M. Kamei, T. Mitsuhashi, T. Ishigaki, A. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 390, 399–402; b) G. Li, K. A. Gray, *Chem. Phys.* **2007**, 339, 173–187; c) R. Boppella, P. Basak, S. V. Manorama, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 1239–1246.
- [101] a) T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* **2001**, 203, 82–86; b) D. Gumy, S. A. Giraldo, J. Rengifo, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B* **2008**, 78, 19–29; c) D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4545–4549; d) D. C. Hurum, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 977–980; e) K. Komaguchi, H. Nakano, A. Araki, Y. Harima, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 428, 338–342; f) A. Scalfani, J. M. Herrmann, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13655–13661; g) Z. Zhang, J. Lee, J. T. Yates, R. Bechstein, E. Lira, J. Ø. Hansen, S. Wendt, F. Besenbacher, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 3059–3062.
- [102] a) T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, S. Ito, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2935–2937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2811–2813; b) J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, C. Li, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1790–1793; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1766–1769.
- [103] a) L. Jing, S. Li, S. Song, L. Xue, H. Fu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92, 1030–1036; b) B. Sun, P. G. Smirniotis, *Catal. Today* **2003**, 88, 49–59.
- [104] S. Leytner, J. T. Hupp, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 330, 231–236.
- [105] G. Li, L. Chen, M. E. Graham, K. A. Gray, *J. Mol. Catal. A* **2007**, 275, 30–35.
- [106] A. G. Thomas, K. L. Syres, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4207–4217.
- [107] T. Tachikawa, T. Majima, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3300–3302.
- [108] a) K

- [122] B. Srinivas, B. Shubhamangala, K. Lalitha, P. A. K. Reddy, V. D. Kumari, M. Subrahmanyam, B. R. De, *Photochem. Photobiol.* **2011**, *87*, 995–1001.
- [123] O. Ishitani, C. Inoue, Y. Suzuki, T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *72*, 269–271.
- [124] Z. Goren, I. Willner, A. J. Nelson, A. J. Frank, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3784–3790.
- [125] T.-F. Xie, D.-J. Wang, L.-J. Zhu, T.-J. Li, Y.-J. Xu, *Mater. Chem. Phys.* **2001**, *70*, 103–106.
- [126] a) S. Gao, K. Ueno, H. Misawa, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 251–260; b) Z. Liu, W. Hou, P. Pavaskar, M. Aykol, S. B. Cronin, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1111–1116; c) K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1676–1680.
- [127] K. Kočí, K. Matějů, L. Obalová, S. Krejčíková, Z. Lacný, D. Plachá, L. Čapek, A. Hospodková, O. Šolcová, *Appl. Catal. B* **2010**, *96*, 239–244.
- [128] S. Krejčíková, L. Matějová, K. Kočí, L. Obalová, Z. Matěj, L. Čapek, O. Šolcová, *Appl. Catal. B* **2012**, *111–112*, 119–125.
- [129] a) P. Pathak, M. J. Meziani, Y. Li, L. T. Cureton, Y.-P. Sun, *Chem. Commun.* **2004**, 1234–1235; b) W. Kim, T. Seok, W. Choi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6066–6070.
- [130] P. Pathak, M. J. Meziani, L. Castillo, Y.-P. Sun, *Green Chem.* **2005**, *7*, 667–670.
- [131] T. W. Woolerton, S. Sheard, E. Reisner, E. Pierce, S. W. Ragsdale, F. A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2132–2133.
- [132] T. W. Woolerton, S. Sheard, E. Pierce, S. W. Ragsdale, F. A. Armstrong, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2393–2399.
- [133] T. W. Woolerton, S. Sheard, Y. S. Chaudhary, F. A. Armstrong, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7470–7490.
- [134] M. A. Asi, C. He, M. Su, D. Xia, L. Lin, H. Deng, Y. Xiong, R. Qiu, X.-Z. Li, *Catal. Today* **2011**, *175*, 256–263.
- [135] Y. T. Liang, B. K. Vijayan, K. A. Gray, M. C. Hersam, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2865–2870.
- [136] a) H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, J. Li, *ACS Nano* **2010**, *4*, 380–386; b) Y. Zhang, Z.-R. Tang, X. Fu, Y.-J. Xu, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7426–7435.
- [137] W. Tu, Y. Zhou, Q. Liu, Z. Tian, J. Gao, X. Chen, H. Zhang, J. Liu, Z. Zou, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1215–1221.
- [138] M. Anpo, K. Chiba, *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 207–212.
- [139] F. Saladin, L. Forss, I. Kamber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 533–534.
- [140] F. Saladin, I. Alxneit, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 4159–4163.
- [141] L. Chen, M. E. Graham, G. Li, D. R. Gentner, N. M. Dimitrijevic, K. A. Gray, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 5641–5645.
- [142] S. Yamagata, M. Nishijo, N. Murao, S. Ohta, I. Mizoguchi, *Zeolites* **1995**, *15*, 490–493.
- [143] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fujii, M. Honda, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2632–2636.
- [144] a) M. Anpo, M. Takeuchi, *J. Catal.* **2003**, *216*, 505–516; b) P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2834–2860.
- [145] M. Anpo, H. Yamashita, K. Ikeue, Y. Fujii, S. G. Zhang, Y. Ichihashi, D. R. Park, Y. Suzuki, K. Koyano, T. Tatsumi, *Catal. Today* **1998**, *44*, 327–332.
- [146] J.-S. Hwang, J.-S. Chang, S.-E. Park, K. Ikeue, M. Anpo, *Top. Catal.* **2005**, *35*, 311–319.
- [147] a) K. Ikeue, H. Yamashita, T. Takewaki, M. E. Davis, M. Anpo, *J. Synchrotron Radiat.* **2001**, *8*, 602–604; b) H. Yamashita, K. Ikeue, T. Takewaki, M. Anpo, *Top. Catal.* **2002**, *18*, 95–100.
- [148] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3420–3423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3364–3367.
- [149] a) K. Ikeue, S. Nozaki, M. Ogawa, M. Anpo, *Catal. Lett.* **2002**, *80*, 111–114; b) Y. Shioya, K. Ikeue, M. Ogawa, M. Anpo, *Appl. Catal. A* **2003**, *254*, 251–259.
- [150] H. Yamashita, H. Nishiguchi, N. Kamada, M. Anpo, Y. Teraoka, H. Hatano, S. Ehara, K. Kikui, L. Palmisano, A. Sclafani, M. Schiavello, M. Fox, *Res. Chem. Intermed.* **1994**, *20*, 815–823.
- [151] J. C. S. Wu, H.-M. Lin, C.-L. Lai, *Appl. Catal. A* **2005**, *296*, 194–200.
- [152] K. Tennakone, A. H. Jayatissa, S. Punchihewa, *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, *49*, 369–375.
- [153] J. Wu, T.-H. Wu, T. Chu, H. Huang, D. Tsai, *Top. Catal.* **2008**, *47*, 131–136.
- [154] T.-V. Nguyen, J. C. S. Wu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 864–872.
- [155] T.-V. Nguyen, J. C. S. Wu, C.-H. Chiou, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2073–2076.
- [156] Y. Li, W.-N. Wang, Z. Zhan, M.-H. Woo, C.-Y. Wu, P. Biswas, *Appl. Catal. B* **2010**, *100*, 386–392.
- [157] W.-N. Wang, J. Park, P. Biswas, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 593–600.
- [158] S.-I. In, D. D. Vaughn, R. E. Schaak, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3981–3984; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3915–3918.
- [159] X. Feng, J. D. Sloppey, T. J. LaTempa, M. Paulose, S. Komarneni, N. Bao, C. A. Grimes, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13429–13433.
- [160] J. Pan, X. Wu, L. Wang, G. Liu, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8361–8363.
- [161] W.-N. Wang, W.-J. An, B. Ramalingam, S. Mukherjee, D. M. Niedzwiedzki, S. Gangopadhyay, P. Biswas, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11276–11281.
- [162] a) O. Ozcan, F. Yukruk, E. Akkaya, D. Uner, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 523–528; b) O. Ozcan, F. Yukruk, E. U. Akkaya, D. Uner, *Appl. Catal. B* **2007**, *71*, 291–297.
- [163] D. Uner, M. M. Oymak, *Catal. Today* **2012**, *181*, 82–88.
- [164] R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3183–3188.
- [165] C. Wang, R. L. Thompson, P. Ohodnicki, J. Baltrus, C. Matranga, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13452–13457.
- [166] X. Li, H. Liu, D. Luo, J. Li, Y. Huang, H. Li, Y. Fang, Y. Xu, L. Zhu, *Chem. Eng. J.* **2012**, *180*, 151–158.
- [167] F. Solymosi, I. Tombácz, *Catal. Lett.* **1994**, *27*, 61–65.
- [168] a) Y. Kohno, H. Hayashi, S. Takenaka, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, *126*, 117–123; b) Y. Kohno, T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Funabiki, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *175*, 173–178.
- [169] W. Hou, W. H. Hung, P. Pavaskar, A. Goepfert, M. Aykol, S. B. Cronin, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 929–936.
- [170] A. Cybula, M. Klein, A. Zielińska-Jurek, M. Janczarek, A. Zaleska, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **2012**, *48*, 159–165.
- [171] a) Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R. M. Lueptow, K. A. Gray, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 4952–4957; b) H. Yu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12987–12991.
- [172] Y. Xie, S. Heo, S. Yoo, G. Ali, S. Cho, *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *5*, 603–607.
- [173] X.-H. Xia, Z.-J. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, L.-L. Ma, *Carbon* **2007**, *45*, 717–721.
- [174] a) X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503–6570; b) K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7851–7861.
- [175] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3476–3483.
- [176] F. R. F. Fan, P. Leempoel, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 1866–1875.
- [177] a) A. Henglein, M. Gutiérrez, C. H. Fischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 170–175; b) M. Kanemoto, T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3521–3526; c) H. Inoue, H. Moriwaki, K. Maeda, H. Yoneyama, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *86*, 191–196.
- [178] H. Yoneyama, *Catal. Today* **1997**, *39*, 169–175.

- [179] L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, D. J. Riley, J. P. Waggett, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8378–8381.
- [180] P. John, H. Kisch, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *111*, 223–228.
- [181] a) M. Kanemoto, K.-i. Ishihara, Y. Wada, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 835–836; b) S. Yanagida, M. Kanemoto, K.-i. Ishihara, Y. Wada, T. Sakata, H. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2063–2070.
- [182] a) B. R. Eggins, J. T. S. Irvine, E. P. Murphy, J. Grimshaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1123–1124; b) B. R. Eggins, P. K. J. Robertson, E. P. Murphy, E. Woods, J. T. S. Irvine, *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *118*, 31–40.
- [183] H. Kisch, P. Lutz, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 240–245.
- [184] P. Praus, O. Kozák, K. Kočí, A. Panáček, R. Dvorský, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *360*, 574–579.
- [185] X. V. Zhang, S. T. Martin, C. M. Friend, M. A. A. Schoonen, H. D. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11247–11253.
- [186] X. Li, J. Chen, H. Li, J. Li, Y. Xu, Y. Liu, J. Zhou, *J. Nat. Gas Chem.* **2011**, *20*, 413–417.
- [187] J.-Y. Liu, B. Garg, Y.-C. Ling, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2029–2031.
- [188] T. Arai, S. Tajima, S. Sato, K. Uemura, T. Morikawa, T. Kajino, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12664–12666.
- [189] H. W. Eng, P. W. Barnes, B. M. Auer, P. M. Woodward, *J. Solid State Chem.* **2003**, *175*, 94–109.
- [190] Y. Inoue, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 364–386.
- [191] D. E. Scaife, *Solar Energy* **1980**, *25*, 41–54.
- [192] Y. Matsumoto, *J. Solid State Chem.* **1996**, *126*, 227–234.
- [193] G. R. Bamwenda, H. Arakawa, *Appl. Catal. A* **2001**, *210*, 181–191.
- [194] Y. P. Xie, G. Liu, L. Yin, H.-M. Cheng, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6746–6751.
- [195] G. Xi, S. Ouyang, P. Li, J. Ye, Q. Ma, N. Su, H. Bai, C. Wang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2445–2449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2395–2399.
- [196] K. Sayama, H. Arakawa, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 531–533.
- [197] J. C. Hemminger, R. Carr, G. A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *57*, 100–104.
- [198] M. Ulman, B. Aurian-Blajeni, M. Halmann, *Isr. J. Chem.* **1982**, *22*, 177–179.
- [199] G. Guan, T. Kida, A. Yoshida, *Appl. Catal. B* **2003**, *41*, 387–396.
- [200] K. Iizuka, T. Wato, Y. Miseki, K. Saito, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20863–20868.
- [201] J. F. McCann, A. Khan, *Electrochim. Acta* **1982**, *27*, 89–94.
- [202] H. Shi, Z. Zou, *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, *73*, 788–792.
- [203] P. Li, S. Ouyang, G. Xi, T. Kako, J. Ye, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7621–7628.
- [204] H. Shi, T. Wang, J. Chen, C. Zhu, J. Ye, Z. Zou, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 525–530.
- [205] E. M. Sabio, R. L. Chamousis, N. D. Browning, F. E. Osterloh, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 3161–3170.
- [206] a) T. Takata, Y. Furumi, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1063–1064; b) Y. Miseki, H. Kato, A. Kudo, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 306–314.
- [207] a) E. C. Carroll, O. C. Compton, D. Madsen, F. E. Osterloh, D. S. Larsen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2394–2403; b) Y. Ebina, T. Sasaki, M. Harada, M. Watanabe, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4390–4395.
- [208] O. C. Compton, C. H. Mullet, S. Chiang, F. E. Osterloh, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6202–6208.
- [209] A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 571–575.
- [210] X. Li, N. Kikugawa, J. Ye, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3816–3819.
- [211] X. Li, H. Pan, W. Li, Z. Zhuang, *Appl. Catal. A* **2012**, *413*–414, 103–108.
- [212] a) J. L. Giocondi, G. S. Rohrer, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8275–8277; b) P. M. Jones, D. E. Gallardo, S. Dunn, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5901–5906.
- [213] M. Stock, S. Dunn, *Ferroelectrics* **2011**, *419*, 9–13.
- [214] T. Morikawa, S. Saeki, T. Suzuki, T. Kajino, T. Motohiro, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 142111–142113.
- [215] T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. Morikawa, M. Iwaki, S. Sato, S. Saeki, M. Inoue, T. Kajino, T. Motohiro, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8673–8675.
- [216] H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12441–12447.
- [217] U. A. Joshi, A. Palasyuk, D. Arney, P. A. Maggard, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2719–2726.
- [218] U. A. Joshi, A. M. Palasyuk, P. A. Maggard, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13534–13539.
- [219] L. Fuoco, U. A. Joshi, P. A. Maggard, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10490–10497.
- [220] a) A. Kudo, K. Omori, H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11459–11467; b) A. Walsh, Y. Yan, M. N. Huda, M. M. Al-Jassim, S.-H. Wei, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 547–551.
- [221] Y. Liu, B. Huang, Y. Dai, X. Zhang, X. Qin, M. Jiang, M.-H. Whangbo, *Catal. Commun.* **2009**, *11*, 210–213.
- [222] Y. Zhou, Z. Tian, Z. Zhao, Q. Liu, J. Kou, X. Chen, J. Gao, S. Yan, Z. Zou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3594–3601.
- [223] C. Zhang, Y. Zhu, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3537–3545.
- [224] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature* **2001**, *414*, 625–627.
- [225] J. Ye, Z. Zou, H. Arakawa, M. Oshikiri, M. Shimoda, A. Matsushita, T. Shishido, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 79–83.
- [226] a) S. Matsushima, K. Obata, H. Nakamura, M. Arai, K. Kobayashi, *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, *64*, 2417–2421; b) A. C. Malingowski, P. W. Stephens, A. Huq, Q. Huang, S. Khalid, P. G. Khalifah, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6096–6103.
- [227] H. Chang, K. Kong, Y. S. Choi, E. In, Y. Choi, J.-O. Baeg, S.-J. Moon, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398*, 449–452.
- [228] R. L. Weiher, R. P. Ley, *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 299–302.
- [229] L. Zhang, I. Djerdj, M. Cao, M. Antonietti, M. Niederberger, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2083–2086.
- [230] P.-W. Pan, Y.-W. Chen, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1546–1549.
- [231] Z.-Y. Wang, H.-C. Chou, J. C. S. Wu, D. P. Tsai, G. Mul, *Appl. Catal. A* **2010**, *380*, 172–177.
- [232] C.-W. Tsai, H. M. Chen, R.-S. Liu, K. Asakura, T.-S. Chan, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10180–10186.
- [233] D.-S. Lee, H.-J. Chen, Y.-W. Chen, *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, *73*, 661–669.
- [234] K. S. Suresh, D. G. Kanhere, P. Ravindra, *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, *11*, 3635.
- [235] J. Sato, H. Kobayashi, K. Ikarashi, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4369–4375.
- [236] L. Liu, W. Fan, X. Zhao, H. Sun, P. Li, L. Sun, *Langmuir* **2012**, *28*, 10415–10424.
- [237] N. Zhang, S. Ouyang, P. Li, Y. Zhang, G. Xi, T. Kako, J. Ye, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2041–2043.
- [238] V. B. R. Boppana, N. D. Hould, R. F. Lobo, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 1054–1062.
- [239] Q. Liu, Y. Zhou, J. Kou, X. Chen, Z. Tian, J. Gao, S. Yan, Z. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14385–14387.
- [240] S. Yan, L. Wan, Z. Li, Z. Zou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5632–5634.
- [241] Q. Liu, Y. Zhou, Z. Tian, X. Chen, J. Gao, Z. Zou, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2033–2038.
- [242] Y. Lee, H. Terashima, Y. Shimodaira, K. Teramura, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, M. Yashima, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1042–1048.
- [243] N. Zhang, S. Ouyang, T. Kako, J. Ye, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1269–1271.

- [244] Q. Liu, Y. Zhou, Y. Ma, Z. Zou, *RSC Adv.* **2012**, 2, 3247–3250.
- [245] Z. Li, Y. Zhou, J. Zhang, W. Tu, Q. Liu, T. Yu, Z. Zou, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 1476–1481.
- [246] S. E. Collins, M. A. Baltanás, A. L. Bonivardi, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 5498–5507.
- [247] H. Tsuneoka, K. Teramura, T. Shishido, T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 8892–8898.
- [248] N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, Y. Izumi, *J. Catal.* **2011**, 279, 123–135.
- [249] H.-a. Park, J. H. Choi, K. M. Choi, D. K. Lee, J. K. Kang, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 5304–5307.
- [250] S. C. Yan, S. X. Ouyang, J. Gao, M. Yang, J. Y. Feng, X. X. Fan, L. J. Wan, Z. S. Li, J. H. Ye, Y. Zhou, Z. G. Zou, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6544–6548; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6400–6404.
- [251] K. Maeda, K. Domen, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 612–623.
- [252] V. B. R. Boppa, H. Schmidt, F. Jiao, D. J. Doren, R. F. Lobo, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12417–12428.
- [253] K. Lee, B. M. Tienes, M. B. Wilker, K. J. Schnitzenbaumer, G. Dukovic, *Nano Lett.* **2012**, 12, 3268–3272.
- [254] J. W. Lekse, M. K. Underwood, J. P. Lewis, C. Matranga, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 1865–1872.
- [255] S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, K. Uemura, T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. Kajino, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15240–15243.
- [256] C.-C. Lo, C.-H. Hung, C.-S. Yuan, J.-F. Wu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, 91, 1765–1774.
- [257] S. S. Tan, L. Zou, E. Hu, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, 8, 89–92.
-