

Wasserreduktion mit sichtbarem Licht: In-situ-EPR-Spektroskopie zeigt die Synergie zwischen optischen Übergängen und Elektronen-transfer in Au-TiO₂-Katalysatoren**

Jacqueline B. Priebe, Michael Karnahl, Henrik Junge, Matthias Beller, Dirk Hollmann und Angelika Brückner*

Die photokatalytische Wasserspaltung mithilfe von Halbleiterkatalysatoren gewinnt zunehmend an Bedeutung im Hinblick auf die großflächige Versorgung mit Wasserstoff als Hauptenergieträger.^[1] Diese Umsetzung ist seit ihrer Entdeckung im Jahre 1972^[2] ein zentrales Forschungsthema, dessen Hauptziel die Nutzung von Sonnenlicht als unerschöpfliche Energiequelle ist. Grundsätzlich wird ein solcher photokatalytischer Prozess durch die Anregung von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband des Halbleiters initiiert. Dies erfolgt durch Einstrahlung von Photonen der gleichen oder einer höheren Energie als dessen Bandlücke. TiO₂ wird häufig als Photokatalysator eingesetzt, da es kostengünstig, umweltfreundlich und langzeitstabil ist.^[3] Reines Titandioxid weist jedoch wegen der schnellen Elektronen-Loch-Rekombination und/oder des großen Überpotentials nur eine geringe Aktivität in der photokatalytischen Wasserstofferzeugung auf. Zudem hat TiO₂ eine Bandlücke von ca. 3.1 eV, die lediglich die Umsetzung von hochenergetischem UV-Licht in chemische Energie ermöglicht. Für eine praktische Anwendung sind jedoch Katalysatoren nötig, die effizient mit Sonnenlicht arbeiten, dessen Hauptanteil im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegt. Hierzu wurden bereits zahlreiche Syntheseprozeduren, z.B. Metall- oder Anionendotierung, durchgeführt, um die Absorptionskante von TiO₂ in den sichtbaren Bereich zu verschieben. Dies führte jedoch nur begrenzt zum Erfolg für die photokatalytische Wasserspaltung.^[4]

Eine andere vielversprechende Strategie zur Erhöhung der Aktivität von TiO₂-basierten Photokatalysatoren mit sichtbarem Licht ist die Oberflächenbeladung mit Metall-Nanopartikeln, die den Oberflächenplasmonenresonanzeffekt zeigen (surface plasmon resonance, SPR). Dieser Effekt beruht auf der kohärenten Schwingung von Metall-Leitungsbandelektronen, die somit ein oszillierendes elektrisches Feld generieren, das wiederum Energie auf den

Halbleiter übertragen kann. Wie durch aktuelle Übersichtsartikel von Warren und Thimsen sowie von Maldotti et al. verdeutlicht wurde,^[5] ist dieser Effekt vorteilhaft für TiO₂-fixierte Münzmetallpartikel in der Photozersetzung organischer Verbindungen,^[6] während sein Einfluss auf die photokatalytische Wasserspaltung noch nicht im Detail untersucht worden ist.^[7] Es ist bekannt, dass metallbeladene TiO₂-Katalysatoren eine verbesserte Aktivität in der photokatalytischen Wasserspaltung unter Verwendung von UV-Licht aufweisen.^[8] Dies wird mit einem Transfer der photogenerierten Elektronen aus dem TiO₂-Leitungsband in das Metallpartikel erklärt, wodurch die Rekombination der Ladungsträger unterdrückt werden soll (siehe rechte Seite von Abbildung 1).^[9]

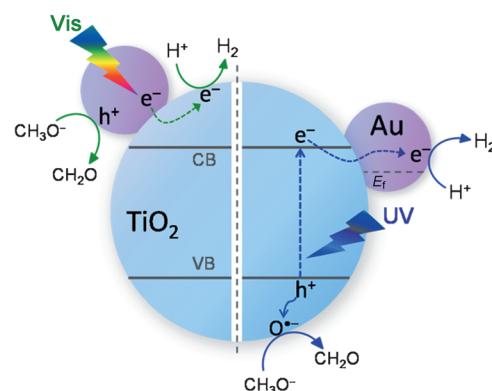


Abbildung 1. Vorgeschlagene Mechanismen für die Wasserreduktion mit Methanol als Opferagens unter UV- (rechts) und sichtbarem Licht (links). CB = Leitungsband, VB = Valenzband, h⁺ = Loch, E_f = Fermi-Niveau.

Andererseits beobachteten Silva et al. ebenso eine erhöhte H₂-Bildung unter Bestrahlung des Au-TiO₂-Katalysators mit monochromatischem sichtbarem Licht ($\lambda = 532$ nm).^[7a] Diese Wellenlänge liegt oberhalb der TiO₂-Absorptionskante und stimmt in etwa mit dem Maximum der Au-SPR-Absorption überein. Demnach liegt es nahe, dass sichtbares Licht von den Gold-Nanopartikeln mithilfe ihrer SPR-Absorption absorbiert wurde. Der Mechanismus dieser Absorption und ihr Einfluss auf die Aktivitätssteigerung in der Wasserspaltung sind allerdings noch nicht vollständig geklärt und werden kontrovers diskutiert. Im Allgemeinen gibt es zwei mechanistische Vorstellungen: Silva et al.^[7a] schlagen eine Injektion der SPR-angeregten „heißen Elektronen“ von der Goldpartikeloberfläche in das TiO₂-Leitungsband vor, ohne jedoch

[*] J. B. Priebe, Dr. M. Karnahl, Dr. H. Junge, Prof. Dr. M. Beller, Dr. D. Hollmann, Prof. Dr. A. Brückner
Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: angelika.brueckner@catalysis.de
Homepage: <http://www.catalysis.de>

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-SPP1613) unterstützt. Wir danken Petra Bartels und der Service-Analytik für ihre Hilfe.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306504> zu finden.

einen experimentellen Beleg für diesen Transferprozess zu liefern. Tatsuma und Tian registrierten eine Erhöhung des Photostroms,^[10] die sich gemäß der Wellenlängenverteilung der Au-SPR-Bande entwickelte, sodass sie dadurch einen Elektronentransfermechanismus bestätigt sahen. Jedoch wurden solche Verstärkungen des Photostroms auch schon mit Veränderungen der Lichtstreuung oder -reflexion erklärt^[11] und werden nicht notwendigerweise ausschließlich durch einen Elektronentransfer hervorgerufen. Daher kann eine Erhöhung des Photostroms allein nicht als eindeutiger Beleg für einen tatsächlich stattfindenden Transfer von Elektronen aus dem Goldpartikel ins TiO₂ betrachtet werden.

Im Unterschied zu diesen Gruppen, die eine Injektion plasmonisch oszillierender Elektronen vom Gold ins TiO₂-Leitungsband favorisieren, argumentieren andere, dies sei nicht möglich, da die durch transiente Absorptionsspektroskopie gemessene maximale Elektroneninjektionsausbeute nicht mit dem Maximum der SPR-Absorptionsbande des Goldes übereinstimme.^[12] Zudem würden die einzelnen Elektronen nicht genügend Energie haben, um die Schottky-Barriere von ca. 1.1 eV zu überwinden, da die Photonenergie auf eine Vielzahl von Elektronen verteilt werde.^[13] Daher folgern jene Gruppen, dass durch den SPR-Effekt das lokale elektromagnetische Feld verstärkt werde, was wiederum die Bildung von Elektronen-Loch-Paaren im Halbleiter initiere. Es wurde außerdem damit argumentiert, dass dieser Effekt auch wirke, wenn die Edelmetall-Nanopartikel und der Halbleiter durch isolierende Schichten voneinander getrennt vorliegen.^[14] Der Stand der Forschung ist somit der, dass trotz interessanter Ansätze zur Aufklärung desaktivitätssteigernden Mechanismus plasmonischer Photokatalysatoren im sichtbaren Bereich (die sich bislang nur auf wenige Methoden beschränken) immer noch unterschiedliche und teilweise widersprüchliche Meinungen bestehen. Dies macht die Verwendung spektroskopischer In-situ-Methoden unverzichtbar, die sehr zuverlässige Informationen über Ladungstransfers und Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen von Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen liefern können. Dieses Wissen bietet die Grundlage für ein rationales Design hocheffizienter plasmonischer Wasserspaltungskatalysatoren, das ein wachsendes neues Forschungsfeld geworden ist.^[5]

Hier berichten wir von der erstmaligen Anwendung der In-situ-Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (EPR), um die Wasserspaltung über Au-TiO₂-Katalysatoren mit P25 als TiO₂-Quelle (Degussa, Gemisch aus 80% Anatas und 20% Rutil) zu untersuchen. Diese Methode ist für die Veranschaulichung von Elektronentransferprozessen unter Reaktionsbedingungen hervorragend geeignet. Ihr Nutzen bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen wurde kürzlich für die homogene Wasserreduktion mit einem Iridium-Photosensibilisator und einem Eisencarbonyl-Katalysator demonstriert.^[15]

Die katalytischen Tests in Methanol/Wasser-Mischungen ergaben für reines TiO₂ eine sehr geringe, aber konstante Wasserstoffproduktion ohne jeglichen Aktivitätsverlust innerhalb von 24 h unter UV-Licht (Tabelle 1, Abbildung SI-2 (SI = Hintergrundinformationen)). Die Beladung mit Gold-Nanopartikeln führte unter diesen Bedingungen zu einer signifikanten Erhöhung der H₂-Produktion. Ferner erfolgte über

Tabelle 1: Photokatalytische H₂-Bildung aus MeOH/H₂O über reinem und Au-beladenem TiO₂ mit UV- und sichtbarem Licht.

Kat.	Volumen V _{H₂} [mL/24 h] UV ^[a]	Vis ^[b]	H ₂ -Bildungsrate [mmol g ⁻¹ h ⁻¹] UV ^[a]	Vis ^[b]
TiO ₂	11	— ^[c]	0.4	— ^[c]
Au-TiO ₂	875	49	30	1.7

[a] UV = 320–500-nm-Filter. [b] Vis = 400–700-nm-Filter. [c] Kein H₂ innerhalb der Detektionsgrenzen detektiert.

den Au-TiO₂-Katalysator die photokatalytische Protonenreduktion, anders als bei der unbeladenen TiO₂-Probe, auch mit ausschließlich sichtbarem Licht (400–700 nm).

Um die Bildung lichtinduzierter paramagnetischer Spezies zu verfolgen, wurden EPR-Spektren nacheinander im Dunkeln und unter Bestrahlung mit reinem sichtbarem Licht (mithilfe eines Cut-off-Filters >420 nm) sowie mit UV/Vis-Licht (ohne Filter) aufgenommen (Abbildung 2). Das Spektrum des frischen Au-TiO₂-Katalysators im Dunkeln bei 90 K

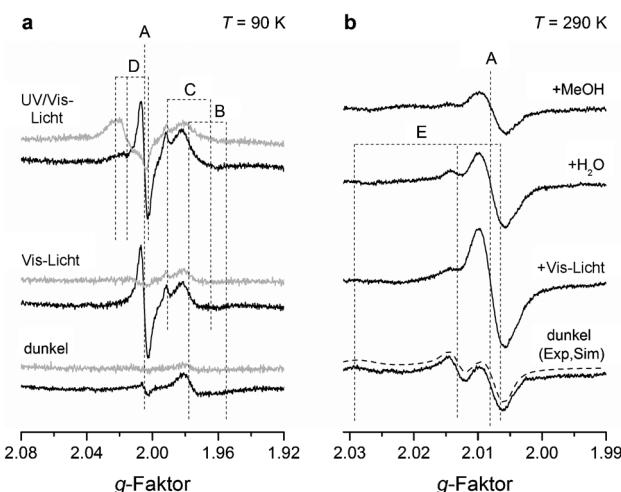


Abbildung 2: In-situ-EPR-Spektrum von Au-TiO₂ a) bei 90 K im Vergleich zu dem von reinem TiO₂ (grau) sowie den Spektren im Dunkeln und unter rein sichtbarem sowie UV/Vis-Licht; b) im He-Strom bei 290 K im Dunkeln und unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht sowie nachfolgender Zugabe von H₂O und Methanol. A–E = siehe Text.

zeigt ein schwaches isotropes Signal A bei $g = 2.005$ (Abbildung 2, Tabelle 2). Solch ein Signal wird kaum für unbeladenes TiO₂ detektiert (Abbildung 2, graue Linien). Dieses Signal A wird an Sauerstoffleerstellen fixierten Elektronen zugeordnet,^[16] wenngleich der g -Wert leicht höher ist als normalerweise für diese Spezies beobachtet;^[16b] dies könnte an der räumlichen Nähe zum Gold liegen. Kohlenstoff-basierte Radikale, die ebenso auf Lichtbestrahlung ansprechen,^[17] können als Ursprung für Signal A ausgeschlossen werden, da eine Referenzprobe, die ohne Polyvinylalkohol (PVA) als mögliche Kohlenstoffquelle hergestellt wurde, das gleiche Signal mit ähnlicher Intensität lieferte (Abbildung SI-3). Des Weiteren verliert Signal A an Intensität, während zeitgleich O₂^{•-} entsteht, wenn Au-TiO₂ in Gegenwart von Sauerstoff bestrahlt wird, was auf einen Elektronentransfer

von Spezies A zum O₂ hinweist (Abbildung SI-4). Eine detaillierte Diskussion über die Zuordnung von Signal A befindet sich in den Hintergrundinformationen.

Außerdem wurde ein weiteres schwaches anisotropes Signal B detektiert, das zu einer Ti³⁺-Spezies der Rutilphase im P25 gehört (Abbildung 2 a, Tabelle 2).^[18] Das entsprechende Ti³⁺-Signal C der Anatasphase war nur unter Bestrahlung gut

Tabelle 2: EPR-Parameter der detektierten Signale und deren Zuordnung auf Grundlage von Literaturdaten.

Signal	Zuordnung	EPR-Parameter		
		g_1	g_2	g_3
A	e _{cb} ⁻ fixiert an O-Leerstellen	2.005	2.005	2.005 ^[16]
B	Rutil-Ti ³⁺	1.975	1.975	1.951 ^[18]
C	Anatas-Ti ³⁺	1.990	1.990	1.962 ^[18]
D	Ti ⁴⁺ -O ²⁻ -Ti ⁴⁺ -OH ⁻	2.018	2.014	2.004 ^[19]
E	Ti ⁴⁺ -O ₂ ²⁻	2.026	2.010	2.003 ^[20]

detektierbar (Abbildung 2 a, Tabelle 2). Ähnliche Signale wurden auch für reines P25 bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht beobachtet und dort auf den Elektronentransfer innerhalb von Nanoclustern aus verflochtenen Rutil- und Anataskristalliten zurückgeführt.^[21] Einzig im Fall der Au-beladenen Probe führte die Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Abwesenheit jeglicher Reaktanten zu einer starken Zunahme von Signal A. Es muss hierbei betont werden, dass der TiO₂-Träger in diesem Wellenlängenbereich nicht absorbierten kann, was aus der Lage seiner Absorptionskante (<420 nm) im UV/Vis-Spektrum hervorgeht (Abbildung SI-1). Somit können die zu Signal A gehörenden fixierten Elektronen (Abbildung 2 a, Mitte) nicht dem Valenzband von TiO₂ entstammen, sondern haben ihren Ursprung wahrscheinlich in den Gold-Nanopartikeln. Im Unterschied zu TiO₂ absorbieren die Gold-Nanopartikel sichtbares Licht, wie das UV/Vis-Spektrum von Au-TiO₂ (Abbildung SI-1, Abbildung 4) belegt. Diese Absorption resultiert aus einer Überlagerung von SPR-Absorption und d-sp-Interbandübergängen.^[22]

Wir folgern daraus, dass durch die Anregung mit sichtbarem Licht Au-Elektronen in das TiO₂-Leitungsband injiziert werden (gemäß Abbildung 1, linke Seite), woraufhin sie durch Sauerstoffvakanz an der Oberfläche fixiert werden, die sich offenbar bevorzugt in der Nähe der Au/TiO₂-Grenzfläche bilden. Solche Oberflächendefekte werden als entscheidend für viele heterogen katalysierte Reaktionen betrachtet, da sie mögliche Bindungsstellen für die Reaktanten bereitstellen. Es ist außerdem bekannt, dass Au bevorzugt an solchen Sauerstoffleerstellen bindet.^[23] Daher ist es wahrscheinlich, dass die Elektronen aus dem Au-Leitungsband an ebensolchen Defekten fixiert werden. Es muss auch betont werden, dass das Signal A nicht von Elektronen in den Gold-Partikeln selber stammen kann, da solche Elektronen zu Signalen mit viel höheren g-Werten und Linienbreiten führen würden. So wurde ein Signal mit $g = 2.0636$ bei 77 K für ZrO₂-fixierte Au-Partikel der Größe von nur 1.4 nm Durchmesser beobachtet, dessen Linienbreite (vom Maximum zum Minimum) schnell mit dem Partikeldurchmesser wuchs und für Partikel der Größe von 5.3 nm schon

1186 G erreichte.^[24] Das bedeutet, dass Leitungselektronen von Au-Partikeln mit einem Durchmesser von 10 bis 15 nm wie beim vorliegenden Katalysator nicht mehr zu detektierbaren EPR-Signalen führen würden. Interessanterweise wird kein Signal A gebildet, wenn reines TiO₂ auf gleiche Weise mit sichtbarem Licht bestrahlt wird (Abbildung 2, Mitte, graue Linie). Dies stützt ebenso dessen Zuordnung auf der Grundlage eines Elektronentransfers vom Gold zu TiO₂.

Wird der Katalysator bei 90 K mit dem gesamten Spektrum der Xe-Lampe bestrahlt, das außerdem UV-Licht enthält (200–700 nm), können Elektronen-Loch-Paare im TiO₂ erzeugt werden, wie dies in Abbildung 1 (rechte Seite) dargestellt ist. Dieser Prozess wird einerseits durch eine Zunahme der Signale B und C verdeutlicht, die aus der UV-induzierten Ti³⁺-Bildung durch Fixierung der photogenerierten Elektronen an Ti⁴⁺-Zentren resultieren. Auf der anderen Seite erscheint ein neues anisotropes Signal D (Abbildung 2 a, Tabelle 2), das auf Basis von Literaturdaten^[19] O²⁻-Radikalen zugeordnet werden kann, die durch Fixierung der positiven Löcher an Gitter-O²⁻-Spezies bei niedriger Temperatur entstehen. In Au-TiO₂ ist die Intensität dieses Signals D geringer als in reinem TiO₂, was wahrscheinlich auf den größeren Anteil an Sauerstoffleerstellen in Au-TiO₂ zurückzuführen ist, der zu einem Mangel an möglichen Fixierungszentren (O²⁻-Spezies) führt. Analog wurde schon eine Intensitätsabnahme des O²⁻-EPR-Signals mit abnehmender Kristallinität des TiO₂ beobachtet, das somit mehr anionische Vakanz enthält als hochkristallines TiO₂.^[25]

Um das Verhalten der lichtinduzierten EPR-Signale unter reaktionsnahen Bedingungen zu untersuchen und daraus Rückschlüsse auf reaktionsinvolvierte Spezies zu ziehen, wurden In-situ-EPR-Spektren bei Raumtemperatur im Dunkeln sowie unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht im Heliumstrom gemessen, in den nacheinander die Reaktanten Wasser und Methanol eingespeist wurden (Abbildung 2b). Die Bildung von Wasserstoff unter Bestrahlung wurde durch Online-Massenspektrometrie belegt (Abbildung SI-5). Die Ti³⁺-Signale B und C werden bei dieser Temperatur vermutlich wegen zu kurzer Relaxationszeiten nicht beobachtet. Gut sichtbar ist hingegen das isotrope Signal A bei 290 K, dessen Intensität ähnlich wie bei 90 K durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht sehr stark zunimmt. Wie bereits oben erläutert, scheint hierfür eine Injektion von Elektronen aus dem Gold in das TiO₂-Leitungsband mit anschließender Fixierung an Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche verantwortlich zu sein. Dieses Signal verliert an Intensität, sobald Wasser und Methanol den Katalysator erreichen. Dies lässt darauf schließen, dass es auch jene Elektronen sind, die bei der Reduktion von Protonen zu H₂ verbraucht werden. Deutlich erkennbar ist auch die g_2 -Komponente eines Oberflächengebundenen O₂²⁻-Radikals ($g_1 = 2.026$, $g_2 = 2.010$ und $g_3 = 2.003$)^[20] im Spektrum (Signal E), was auch anhand einer Spektrensimulation belegt wird (unterbrochene Linie in Abbildung 2b, Simulationsparameter siehe Hintergrundinformationen). Diese Spezies wird hingegen kaum durch Bestrahlung beeinflusst.

Zur Untersuchung der Auswirkungen von UV- und sichtbarem Licht auf die Elektronentransferprozesse in Au-TiO₂ wurde die Intensität des EPR-Signals A (Doppelinte-

gral) bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Zeit während der Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen untersucht. Dazu wurden während der Messung in Abwesenheit jeglicher Reaktanten nacheinander Bandpass-Filter mit (280 ± 10) sowie (532 ± 10) nm vorgeschaltet (Abbildung 3). Kaum eine Signaländerung wurde unter Bestrahlung mit reinem UV-Licht (280 nm) detektiert, das die Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband von TiO_2 anregt (Abbildung 1, rechte Seite). Dies könnte an der Tatsache liegen,

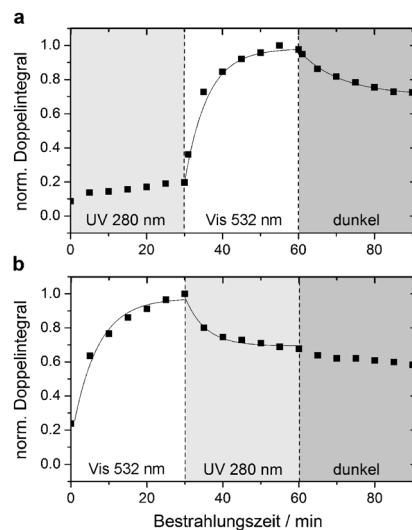


Abbildung 3. Doppelintegrale des EPR-Signals A (Symbole) und die kinetischen Anpassungen (Linien, Details siehe Hintergrundinformationen) in Abhängigkeit von der Zeit bei 290 K angefangen mit UV-Licht und nach 30 min umgeschaltet auf sichtbares Licht (a) sowie umgekehrt (b).

dass bei 290 K die angeregten Elektronen eher sehr schnell auf das Gold-Partikel mit niedriger liegendem Fermi-Niveau übergehen, anstatt an den Ti^{4+} -Zentren oder Sauerstoffleerstellen fixiert zu werden. Wie oben beschrieben können Au-Leitungselektronen hier nicht durch EPR-Spektroskopie detektiert werden. Dagegen steigt Signal A bei einem Wechsel der Wellenlänge von 280 zu 532 nm rasch an, um wieder abzufallen, sobald das Licht ausgeschaltet wird (Abbildung 3a). Für die Bildungs- und Abnahmeprozesse der EPR-Signalintensität (Doppelintegral) wurden die Zeitkonstanten τ_f und τ_{dec} mithilfe von exponentiellen Näherungsfunktionen ermittelt (durchgezogene Linien in Abbildung 3, Details siehe Hintergrundinformationen). Die Werte für τ zeigen, wie schnell die Bildung oder der Abfall des EPR-Signals stattfindet. Es wurde festgestellt, dass die Fixierung der Elektronen unter sichtbarem Licht (steigende Intensität von Signal A) in derselben Zeit erfolgt, unabhängig davon, ob die Probe zuvor mit UV-Licht bestrahlt (Abbildung 3a, $\tau_f = 6.0$ min) oder im Dunkeln gehalten wurde (Abbildung 3b, $\tau_f = 6.5$ min). Dagegen unterscheiden sich die Zeitkonstanten für den Abfall stark in beiden Experimenten: Wird das Licht nach Bestrahlung bei 532 nm ausgeschaltet, ist der Intensitätsabfall deutlich langsamer (Abbildung 3a, $\tau_{dec} = 10.9$ min) als beim zweiten Experiment, in dem nur die Bestrahlungswellenlänge von 532 auf 280 nm geändert wurde (Abbil-

dung 3b, $\tau_{dec} = 5.3$ min). Offenbar findet unter diesen Bedingungen ein UV-stimulierter Rücktransfer der fixierten Elektronen in das Au-Leitungsband statt (wo sie nicht mithilfe der EPR-Spektroskopie detektiert werden können), anstelle einer langsamen Relaxation, wie sie im ersten Fall beobachtet wird. Dies wird außerdem durch ein Experiment gestützt, bei dem die Probe zunächst sichtbarem Licht ausgesetzt war (unter Verwendung eines Cut-off-Filters > 420 nm), gefolgt von der Einstrahlung des gesamten Wellenlängenbereiches durch Entfernung des Cut-off-Filters, was zu einer signifikanten Intensitätsabnahme des Signals A führte (Abbildung SI-6).

Um zu bestimmen, ob der durch sichtbares Licht induzierte Elektronenübergang mit dem Verlauf der Au-SPR-Absorptionsbande korreliert, wurde die Bildung von Signal A unter Bestrahlung mit verschiedenen, aber definierten Wellenlängen mithilfe von Bandpass-Filtern im Bereich von 300 bis 700 nm untersucht. Das Doppelintegral von Signal A wurde zusammen mit dem UV/Vis-Absorptionsspektrum in Abbildung 4 aufgetragen. Die zugehörigen EPR-Spektren sind in Abbildung SI-7a wiedergegeben. Beginnend bei 300 nm wurde die Wellenlänge 15 min gehalten, bevor schrittweise zur nächsthöheren bis maximal 700 nm umge-

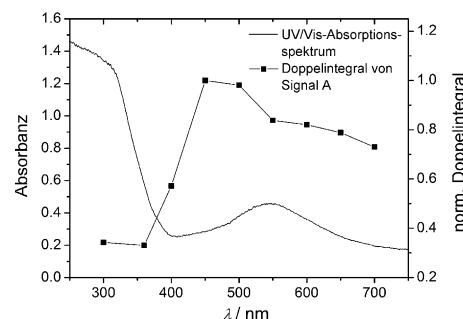


Abbildung 4. Doppelintegrale des EPR-Signals A (Symbole) als Funktion der Bestrahlungswellenlänge im Vergleich zur SPR-Absorptionsbande des Au-TiO_2 .

schaltet wurde. Der Verlauf zeigt ein Maximum bei einer Anregungswellenlänge zwischen 450 und 500 nm, was gut mit dem maximalen Wert für die wellenlängenabhängige Elektroneninjektionsausbeute übereinstimmt, die von Du et al. mithilfe transienter Absorptionsspektroskopie gemessen wurde.^[12] Sie unterschieden zwei verschiedene Wege für die Elektroneninjektion, die 1) einer direkten Elektronen-Loch-Bildung durch d-sp-Interbandübergänge im Bereich kürzerer Wellenlängen sowie 2) entsprechend für größere Wellenlängen (> 580 nm) einer Plasmon-induzierten Verstärkung des elektromagnetischen Feldes zugeschrieben wurde. Beide Effekte werden durch unsere wellenlängenabhängigen Messungen (Abbildung 4, Abbildung SI-7) untermauert, bei denen ein Intensitätsanstieg von Signal A beobachtbar war, wenn die Wellenlänge schrittweise von 700 auf 500 nm verringert wurde. Dieser Anstieg entwickelte sich fast genau entlang des Verlaufs der SPR-Bande (Abbildung SI-7b). Der zusätzliche Anstieg unterhalb von 550 nm kann jedoch nicht mehr auf einer reinen SPR-Absorption beruhen und kommt

vermutlich durch die Interbandübergänge der Au-Elektronen zustande.

Wir haben zum ersten Mal einen durch sichtbares Licht hervorgerufenen Elektronentransfer der Au-Leitungselektronen in den TiO₂-Träger beobachtet. An Oberflächenvakanzanen, die sich in der Nähe der Au/TiO₂-Grenzfläche bilden, werden diese Elektronen fixiert und können mithilfe der EPR-Spektroskopie detektiert werden. Diese Methode bietet einzigartige Vorteile in der selektiven Visualisierung ungepaarter Elektronen, was hier besonders durch die Verwendung von Anregungslight verschiedener, aber bestimmter Wellenlängen realisiert werden konnte. Die Befunde lassen auf zwei verschiedene Anregungswege der Au-Leitungselektronen schließen, durch die dieser Elektronentransfer in Abhängigkeit von der Wellenlänge ausgelöst wird. Für niedrige Wellenlängenbereiche scheinen hierbei d-sp-Interbandübergänge ausschlaggebend, während die SPR-Absorption in höheren Wellenlängenbereichen des sichtbaren Spektrums zum Tragen kommt. Es wird ferner erwartet, dass die Aktivitätträgerfixierter Au-Photokatalysatoren im sichtbaren Bereich noch weiter verbessert werden kann, wenn bei der künftigen Katalysatorentwicklung versucht wird, die Absorptionskante des Halbleiterträgers in den Bereich der Au-Elektronenanregung zu verschieben.

Experimentelles

Der Au-TiO₂-Pulverphotokatalysator (1.0 Gew.-% Au) wurde mithilfe der Sol-Immobilisierungsmethode hergestellt.^[26] PVA (1.2 mL, 1-Gew.-%-Lsg., Merck Chemicals) wurde einer Lösung von HAuCl₄·3H₂O (20 mg) in dest. Wasser (5 mL) zugegeben. Ein dunkles Sol wurde durch tropfenweise Zugabe einer frisch präparierten NaBH₄-Lösung (2.5 mL, 0.1M, Aldrich, >96%) gebildet. Nach 30 min wurde TiO₂ (1.0 g, P25 Degussa) hinzugefügt und die Suspension weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde mit 500 mL dest. Wasser gewaschen und bei 100°C 12 h getrocknet. Es wurden Au-Partikel auf TiO₂ mit Durchmessern von 10 bis 15 nm erhalten (Abbildung SI-8).

Alle katalytischen Messungen wurden unter Argon mit frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Bedingungen: 50 mg Katalysator, 10 mL MeOH/H₂O (1:1), 7.2-W-Hg-Dampflampenbeleuchtung, $T=25^{\circ}\text{C}$, $t=24\text{ h}$). Weitere Details zur Apparatur und zur experimentellen Durchführung wurden bereits zuvor veröffentlicht.^[27] UV/Vis-Spektren wurden mit einem Avantes-AvaSpec-2048-UV/Vis-Spektrometer über eine Avantes-45°-Sonde aufgenommen. Details der X-Band-EPR-Messungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 25. Juli 2013,
veränderte Fassung am 26. August 2013
Online veröffentlicht am 12. September 2013

Stichwörter: Elektronentransfer · EPR-Spektroskopie · Oberflächenplasmonenresonanz · Wasserspaltung

[1] a) M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2007**, *11*, 401–425; b) N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52–67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66.

- [2] A. Fujishima, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [3] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96.
- [4] a) W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13669–13679; b) H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5483–5486.
- [5] a) S. C. Warren, E. Thimsen, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5133–5146; b) A. Maldotti, A. Molinari, R. Juárez, H. García, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1831–1834.
- [6] a) B. K. Min, J. E. Heo, N. K. Youn, O. S. Joo, H. Lee, J. H. Kim, H. S. Kim, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 712–715; b) S. T. Kochuveedu, D.-P. Kim, D. H. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2500–2506.
- [7] a) C. Gomes Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari, H. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 595–602; b) J. J. Chen, J. C. S. Wu, P. C. Wu, D. P. Tsai, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 210–216.
- [8] a) H. Liu, J. Yuan, W. Shangguan, *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2289–2292; b) G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *89*, 177–189.
- [9] J. Sá, M. Fernández-García, J. A. Anderson, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1991–1995.
- [10] Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7632–7637.
- [11] R. Solarska, A. Królikowska, J. Augustyński, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8152–8155; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7980–7983.
- [12] L. Du, A. Furube, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2013**, *15*, 21–30.
- [13] E. W. McFarland, J. Tang, *Nature* **2003**, *421*, 616–618.
- [14] a) D. B. Ingram, S. Linic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5202–5205; b) S. K. Cushing, J. Li, F. Meng, T. R. Senty, S. Suri, M. Zhi, M. Li, A. D. Bristow, N. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15033–15041.
- [15] D. Hollmann, F. Gärtner, R. Ludwig, E. Barsch, H. Junge, M. Blug, S. Hoch, M. Beller, A. Brückner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10429–10433; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10246–10250.
- [16] a) I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *161*, 205–212; b) S. O. Baumann, M. J. Elser, M. Auer, J. Bernardi, N. Hüsing, O. Diwald, *Langmuir* **2011**, *27*, 1946–1953.
- [17] E. A. Konstantinova, A. I. Kokorin, S. Sakthivel, H. Kisch, K. Lips, *Chimia* **2007**, *61*, 810–814.
- [18] M. Okumura, J. M. Coronado, J. Soria, M. Haruta, J. C. Conesa, *J. Catal.* **2001**, *203*, 168–174.
- [19] a) T. Hirakawa, H. Kominami, B. Ohtani, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6993–6999; b) C. P. Kumar, N. O. Gopal, T. C. Wang, M.-S. Wong, S. C. Ke, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5223–5229.
- [20] R. F. Howe, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3906–3909.
- [21] D. Hurum, A. Agrios, S. Crist, K. Gray, T. Rajh, M. Thurnauer, *J. Electron Spectrosc.* **2006**, *150*, 155–163.
- [22] K. Ueno, H. Misawa, *J. Photochem. Photobiol. A* **2011**, *221*, 130–137.
- [23] J. Zhang, G. Chen, M. Chaker, F. Rosei, D. Ma, *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**, *132–133*, 107–115.
- [24] P. Claus, A. Brückner, C. Mohr, H. Hofmeister, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11430–11439.
- [25] N. O. Gopal, H.-H. Lo, T.-F. Ke, C.-H. Lee, C.-C. Chou, J.-D. Wu, S.-C. Sheu, S. C. Ke, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16191–16197.
- [26] N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sánchez, D. Morgan, A. Carley, L. Prati, G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2007**, *122*, 317–324.
- [27] F. Gärtner, S. Losse, A. Boddien, M. M. Pohl, S. Denurra, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 530–533.