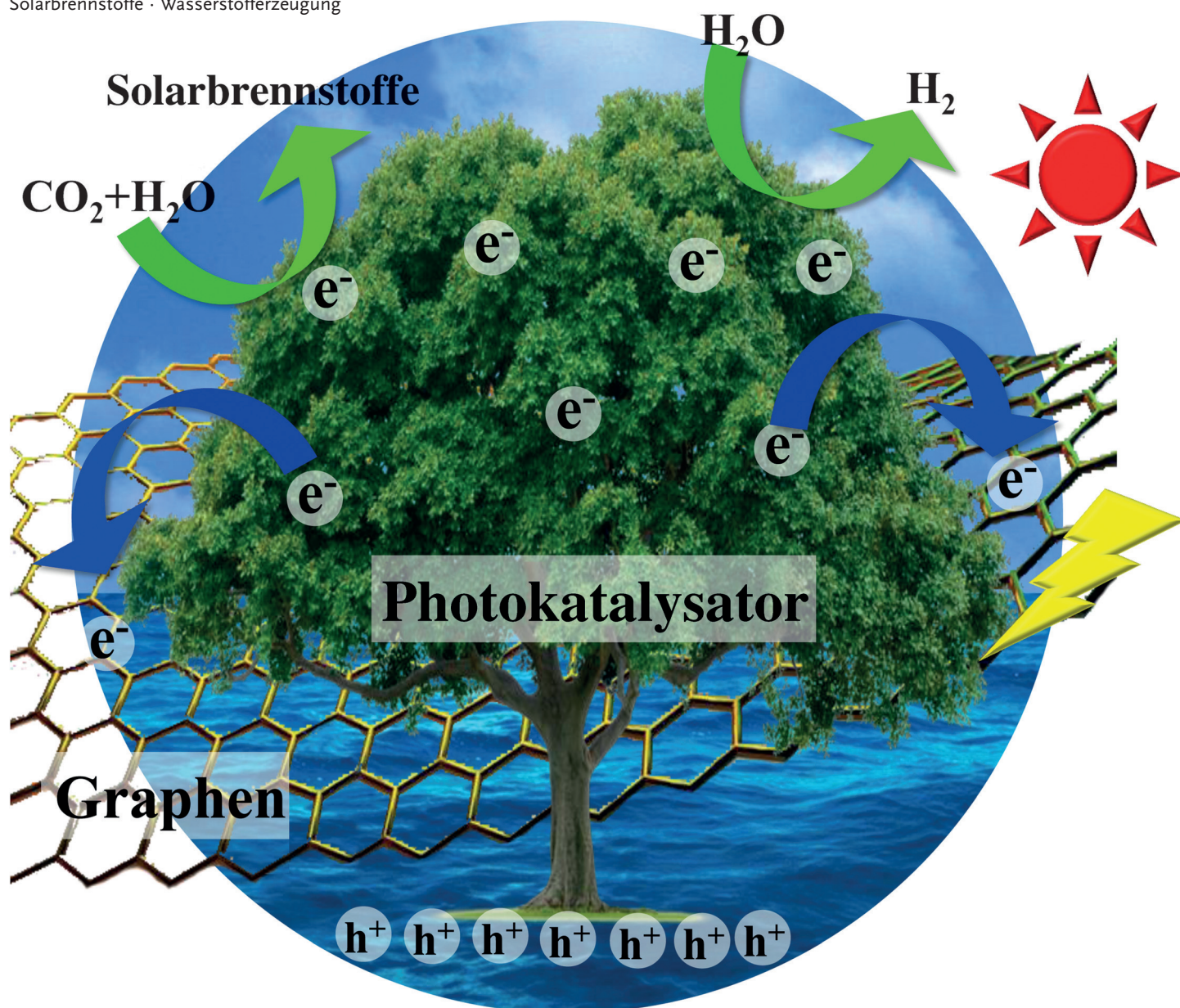


Photokatalysatoren auf Graphenbasis für die Produktion von Solarbrennstoffen

Quanjun Xiang, Bei Cheng und Jiaguo Yu*

Stichwörter:

CO₂-Reduktion · Graphen · Photokatalyse · Solarbrennstoffe · Wasserstoffherzeugung



Aufgrund des zunehmenden Energiebedarfs und wachsender Umweltprobleme erfahren die Produktion von Solarbrennstoffen durch photokatalytische Wasserspaltung und die CO_2 -Reduktion mithilfe von Photokatalysatoren beträchtliches Interesse. In den letzten Jahren haben zahlreiche Studien gezeigt, dass die Effizienz der Photokatalysatoren für die Produktion von Solarbrennstoffen deutlich gesteigert werden kann, wenn man Graphen verwendet, das eine besondere konjugierte 2D-Struktur und spezielle elektronischen Eigenschaften besitzt. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über jüngste Fortschritte bei der Anwendung von Photokatalysatoren auf Graphenbasis für die Produktion von Solarbrennstoffen einschließlich der CO_2 -Reduktion zu Kohlenwasserstoffen und der H_2 -Erzeugung mittels Wasserspaltung. Die Grundlagen der Wasserspaltung und der CO_2 -Reduktion werden kurz dargestellt. Die für die Verbesserung der photokatalytischen Leistung relevanten Funktionen des Graphens werden diskutiert. Mit Blick auf bestehende Herausforderungen und Möglichkeiten auf diesem vielversprechenden Gebiet werden schließlich mögliche Perspektiven erörtert.

1. Einleitung

Ein wachsender Energiebedarf, zunehmende Umweltprobleme sowie der Klimawandel gehören zu den größten globalen Herausforderungen. Solarbrennstoffe, die aus der Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Bindungsenergie hervorgegangen sind, stellen eine mögliche Alternative für die nachhaltige und saubere Energieerzeugung dar. Die Produktion von Solarbrennstoffen hat aufgrund ihres Potentials für die Lösung globaler Energie- und Umweltprobleme große Aufmerksamkeit erfahren.^[1] Sonnenenergie ist im Überfluss vorhanden und eine erneuerbare, saubere Energiequelle, sodass künstliche photosynthetische Systeme für die Herstellung chemischer Brennstoffe durch die Umwandlung von Solarenergie wünschenswert sind. Die photokatalytische Halbleitertechnik, die die Direktumwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie ermöglicht, ist eine der am intensivsten untersuchten Solarbrennstoffstrategien für die photokatalytische Wasserspaltung in H_2 und O_2 sowie für die photokatalytische CO_2 -Reduktion zu Kohlenwasserstoffen. Sie ist kostengünstig, einfach und bequem und besitzt ein riesiges Entwicklungspotential.^[2–7]

Erste Beschreibungen der photoelektrokatalytischen Wasserspaltung auf TiO_2 -Elektroden und der photoelektrokatalytischen CO_2 -Reduktion in wässrigen Suspensionen auf Halbleiterpulvern gaben Fujishima und Honda^[2] sowie Inoue et al.^[3] in den Jahren 1972 bzw. 1979. Vor dem Hintergrund von Energie- und Umweltproblemen sind die photokatalytische H_2 -Erzeugung und die CO_2 -Reduktion anschließend intensiv untersucht und ihre Grundlagen erweitert worden. Der Prozess der photokatalytischen Wasserspaltung bzw. der CO_2 -Reduktion besteht im Prinzip aus den folgenden drei Schritten: 1) Erzeugung photogenerierter Ladungsträger (Elektron-Loch-Paare) durch die Anregung von Elektronen ins Leitungsband, 2) Ladungsträgertrennung und -transport,

3) Reduktion von Wasser oder Kohlendioxid durch photogenerierte Elektronen. Gemäß Abbildung 1 wird ein Halbleiter durch ein Photon angeregt, dessen Energie mindestens

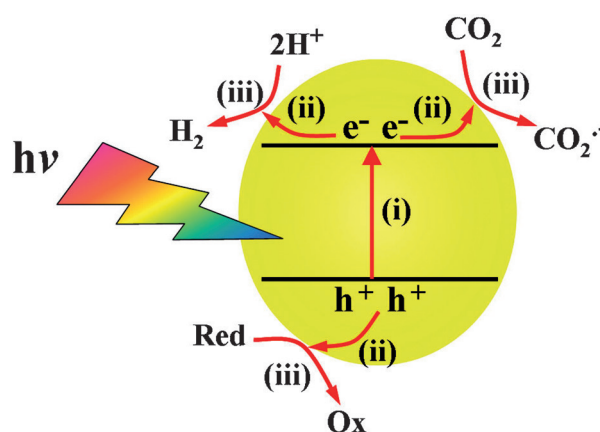


Abbildung 1. Grundmechanismus für die Wasserstoff- und CO_2 -Reduktion mit einem Halbleiterphotokatalysator.

[*] Dr. Q. Xiang
College of Resources and Environment
Huazhong Agricultural University
Wuhan 430070 (China)
Prof. B. Cheng, Prof. J. Yu
State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology
Wuhan 430070 (China)
Prof. J. Yu
Department of Physics, Faculty of Science, King Abdulaziz University
Jeddah 21589 (Saudi-Arabien)
E-Mail: jiaguoyu@yahoo.com
Homepage: <http://www.researcherid.com/rid/G-4317-2010>

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	11509
2. Photokatalytische CO_2 -Reduktion	11512
3. Photokatalytische H_2 -Erzeugung	11516
4. Fazit und Ausblick	11521

der Größe der Bandlücke entspricht, sodass im Leitungsband Elektronen und im Valenzband Löcher erzeugt werden. Die photogenerierten Elektronen und Löcher können an die Halbleiteroberfläche migrieren und dort adsorbierte Reaktanten reduzieren bzw. oxidieren. Solche Reduktionsreaktionen im photokatalytischen System können die H_2 -Erzeugung durch Wasserspaltung katalysieren und die CO_2 -Reduktion zu Kohlenwasserstoffen induzieren. Für die Herstellung solarer Brennstoffe in einem solchen photokatalytischen System sollten die Lagen von Valenz- und Leitungsband des Halbleiterphotokatalysators den Oxidations- und Reduktionspotentialen der Wasserspaltung und der CO_2 -Reduktion jeweils entsprechen. Tatsächlich erfüllen nur wenige Halbleiter diese Voraussetzungen.^[1,6] Gemäß Abbildung 2 sollte die Leitungsbandkante unter dem Re-

chemischen Reaktionen für die Herstellung von Solarbrennstoffen bei pH 7 in wässriger Lösung.

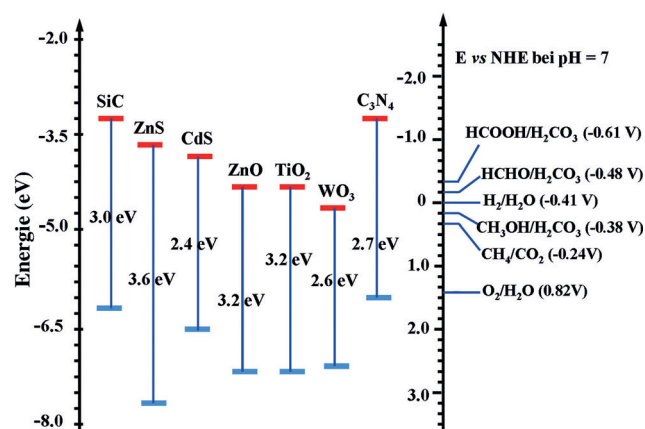
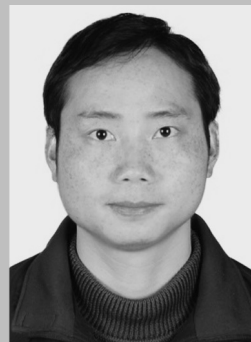


Abbildung 2. Lage der Bandkanten ausgewählter Halbleiterphotokatalysatoren relativ zu den Energieniveaus verschiedener Redoxpaare in wässriger Lösung bei pH 7.

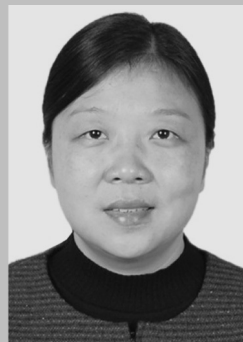
doxpotential des Paares $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ bzw. CO/CO_2 (oder Kohlenwasserstoffe/ CO_2) liegen,^[8–10] während das Potential der Valenzbandkante positiver sein sollte als das Redoxpotential des Paares $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Die Halbleiterphotokatalyse auf der Basis photogenerierter Ladungsträger erzeugt dann H_2 durch Wasserspaltung bzw. induziert die CO_2 -Reduktion zu Kohlenwasserstoffen. Die Gleichungen (1)–(8) enthalten die

Reaction		E° (V vs NHE)
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \bullet\text{CO}_2^-$	(1)	–1.90
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	(2)	–0.61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	(3)	–0.53
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	(4)	–0.48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	(5)	–0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	(6)	–0.24
$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	(7)	+0.81
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	(8)	–0.42

Im Fall der photokatalytischen H_2 -Erzeugung ist das Redoxpotential des Paares Wasser/Wasserstoff gegen NHE –0.42 V bei pH 7, und die Reduktion von Protonen unter Bildung eines H_2 -Moleküls ist ein Zweielektronenprozess. Die photokatalytische CO_2 -Reduktion zu Kohlenwasserstoffen ist ein komplizierter photophysikalischer und photochemischer Prozess und deshalb problematischer. So können bei der photokatalytischen Umwandlung von CO_2 z. B. HCOOH , HCHO , CH_3OH , CO , H_2 und CH_4 entstehen. Das selektive Auftreten der Produkte ist von vielen Faktoren wie der Reaktionskinetik, den Redoxpotentialen der photoinduzierten Ladungsträger sowie morphologischen und Oberflächeneigenschaften des Photokatalysators und der beladenen Kokatalysatoren abhängig.^[9–14] Man vermutet, dass Pt und Au als Kokatalysatoren in der Lage sind, CO_2 selektiv zu CH_4 -Produkten zu reduzieren. In neuen Untersuchungen ergaben zwei verschiedene Morphologien des Cu_2O -Photokatalysators sehr unterschiedliche Produktselektivitäten.^[14] Weiterhin ist die Selektivität des Prozesses sehr schwer steuerbar. Aus thermodynamischer Sicht ist die CH_4 -Herstellung durch photokatalytische CO_2 -Reduktion relativ einfach, weil bei pH 7 das CH_4/CO_2 -Reduktionspotential gegen NHE –0.24 V ist, aber unter kinetischen Aspekten ist die Reaktion von acht Elektronen mit acht Protonen sowie CO_2 extrem schwierig. Die Herstellung von Methanol und Formaldehyd ist ein Vier- bis Sechselektronenprozess und kinetisch ebenfalls problematisch, weil die CO_2 -Reduktion zu CO oder Ameisensäure ein stark negatives Potential hat (–0.53 oder –0.61 V gegen NHE bei pH 7). Das thermodynamische Reduktionspotential



Quanjun Xiang erhielt 2007 seinen Abschluss als B.S. von der Henan Polytechnic University und promovierte 2012 auf dem Gebiet der Materialchemie und -physik an der Wuhan University of Technology bei Prof. Jianguo Yu. Nach einem Postdoktorat (2013–2015) an der City University of Hong Kong wurde er Assistant Professor an der Huazhong Agricultural University. Sein Forschungsinteresse gilt der Entwicklung von Photokatalysatoren auf Graphenbasis.



Bei Cheng erhielt ihre Abschlüsse als BS und MS im Fach Materialwissenschaften von der Tongji University und promovierte 2006 bei Professor Xiujian Zhao an der Wuhan University of Technology, wo sie seit 2010 als Professorin tätig ist. Ihre Forschungsinteressen sind photokatalytische Halbleitermaterialien, die photokatalytische Wasserstoffherstellung und Farbstoffsolarzellen.

und die kinetische Elektronenreaktion der photokatalytischen H_2 -Erzeugung und CO_2 -Reduktion müssen im Zusammenhang betrachtet werden.

Photokatalytische H_2 -Erzeugung und CO_2 -Reduktion sind zwar für künftige Entwicklungen interessant, aber ihre geringe Umwandlungseffizienz ist ein großes Problem. Bei der photokatalytischen H_2 -Erzeugung ist die maximale theoretische Umwandlungseffizienz von Solarenergie in Wasserstoff mit einem einzelnen Photokatalysatormaterial 31 %, und nach großen Fortschritten in den letzten Jahren ist die erreichte Energieumwandlungseffizienz unter 5 %.^[8] Die photokatalytische CO_2 -Reduktion ist komplexer als der Zweielektronenprozess der H_2 -Erzeugung, und die Effizienz der Umwandlung von Solarenergie in Kohlenwasserstoffe beträgt nur 1 % für ein einzelnes Halbleitermaterial, weil die meisten chemischen Reaktionen der CO_2 -Reduktion 4–8 Elektronen sowie ein negativeres Reduktionspotential erfordern. Betrachtet man die chemischen Reaktionen der photokatalytischen H_2 -Erzeugung und CO_2 -Reduktion, so wird klar, dass eine effiziente Ladungstrennung entscheidend ist. Erhöhte photokatalytische Aktivität wird mit der Verhinderung der Rekombination photogenerierter Elektronen mit Löchern erklärt. Als Strategien für die Ladungstrennung und -migration wurden z.B. die Zugabe eines Edelmetalls und der Einsatz eines elektrisch hochleitfähigen Materials vorgeschlagen.^[15] Untersuchungen haben gezeigt, dass die Leistung von Photokatalysatoren durch den Einsatz von Graphen signifikant verbessert werden kann.^[16–22] Nach Abbildung 3 kann das Graphen dank seiner hohen Austrittsarbeit und guten Leitfähigkeit als ein Elektronenakzeptor/-transporter fungieren und den Elektronentransfer aus dem Leitungsband des Halbleiters in das Graphen induzieren, sodass eine effiziente Ladungstrennung stattfindet. Graphen kann außerdem als Kokatalysator bei der H_2 -Erzeugung und bei der CO_2 -Reduktion fungieren, weil sein Reduktionspotential negativer ist als das Reduktionspotential von Wasser zu Wasserstoff und von CO_2 zu Kohlenwasserstoffen. Die elektronischen und Struktureigenschaften des Graphens können durch Dotieren mit Heteroatomen sowie durch ein elektrostatisches Feld maßgeschneidert werden. Die angeregten Elektronen im Leitungsband des Halbleiters können dann in das Kohlenstoffmaterial migrieren und die chemischen Reaktionen der H_2 -Erzeugung und der CO_2 -Reduktion antreiben.



Jianguo Yu erhielt seine Abschlüsse als BS und MS im Fach Chemie von der Central China Normal University bzw. der Xi'an Jiaotong University und promovierte 2000 bei Professor Xiujuan Zhao an der Wuhan University of Technology. Im selben Jahr wurde er außerdem Professor in Wuhan. Es folgten ein Postdoktorat (2001–2004) an der Chinese University of Hong Kong sowie Forschungsaufenthalte an der University of Bristol (2005–2006) und der University of Texas in Austin (2007–2008). Seine Forschungen gelten der Halbleiterphotokatalyse, der photokatalytischen Wasserstoffherstellung und der CO_2 -Reduktion zu Kohlenwasserstoffen.

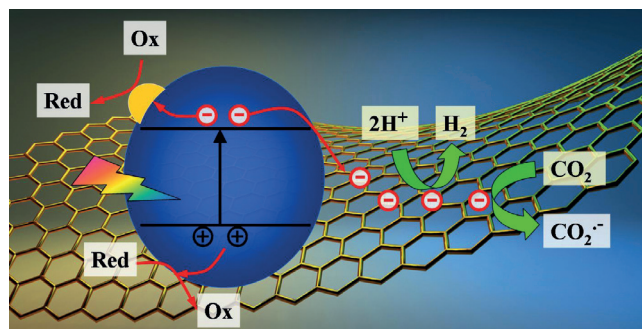


Abbildung 3. Ladungstransfer und -trennung in Halbleiterphotokatalysatoren auf Graphenbasis für die photokatalytische Wasserstoffherzeugung und CO_2 -Reduktion.

Aufgrund seiner faszinierenden mechanischen, thermischen, optischen und elektrischen Eigenschaften ist dem Graphen seit seiner Entdeckung als einem neuen Kohlenstoff-Nanomaterial im Jahr 2004^[23] viel Aufmerksamkeit zuteil geworden. Gewöhnlich wird Graphen als Halbleiter ohne Bandlücke und mit symmetrischer Bandstruktur aufgefasst. Seine einzigartige Bandstruktur sorgt für eine außerordentlich hohe Leitfähigkeit und Elektronenbeweglichkeit, und seine besondere zweidimensionale Struktur mit großer spezifischer Oberfläche und günstigen elektronischen Eigenschaften machen leitfähiges Graphen zum idealen Träger für neue Photokatalysatoren mit verbesserter photokatalytischer Leistung.^[24–26] Als elektrisch hochleitfähiges Material ermöglicht das Graphen die Ladungstrennung und -migration. Insbesondere kann Graphen die Effizienz des Mehrelektronenprozesses der CO_2 -Reduktion erhöhen, und bei der photokatalytischen CO_2 -Reduktion kann seine besondere Fähigkeit für das Sammeln und den Transfer von Elektronen die Selektivität für spezifische Brennstoffe erhöhen. Als Kokatalysator kann Graphen außerdem Edelmetalle ersetzen und die Redoxreaktion für die Herstellung solarer Brennstoffe antreiben. Neben Graphen können auch Graphenoxid und dessen Spezies nach einer geeigneten Anpassung ihres Oxidationsgrades als Halbleiter mit kleiner Bandlücke fungieren, sodass sie wie ein aromatischer makromolekularer Photoabsorber den absorbierten Wellenlängenbereich des Lichts erweitern, und sie sind potentielle Kandidaten für Nichtmetallhalbleiter-Photokatalysatoren.

Ein Graphenoxid-Photokatalysator als Halbleiter konnte z.B. die H_2 -Herstellung aus einer 20 Vol.-% wässrigen Methanollösung kontinuierlich katalysieren.^[27] Die Erforschung des Grapheneinsatzes in der Photokatalyse kommt schnell voran.^[28–35] Viel Interesse haben das Design und die Herstellung neuartiger Halbleiterphotokatalysatoren auf Graphenbasis sowie die Erforschung von potentiellen Anwendungen im Umweltbereich und für die Energieumwandlung erfahren, z.B. der photokatalytische Abbau von Schadstoffen,^[36–38] die photokatalytische Desinfektion,^[39] die photokatalytische H_2 -Erzeugung^[40] und die photokatalytische CO_2 -Reduktion.^[41] Das von Zhang et al.^[18] hydrothermal erzeugte Komposit Graphen/P25-TiO₂ ergab z.B. einen signifikant höheren photokatalytischen Abbau von Methyleneblau in wässrigen Lösungen. Mit einem Graphenoxid/BiVO₄-Kom-

posit als Photokatalysator gelang Ng et al.^[42] die Verbesserung der photoelektrochemischen Effizienz um eine Größenordnung. Wegen ihres Potentials im Zusammenhang mit Energie- und Umweltproblemen haben die photokatalytische H₂-Erzeugung und die CO₂-Reduktion mit Photokatalysatoren auf Graphenbasis zuletzt besonders viel Aufmerksamkeit erfahren, was auch die Motivation für die vorliegende Arbeit war.

In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns auf Photokatalysatoren auf Graphenbasis für die Produktion von Solarbrennstoffen, einschließlich der H₂-Erzeugung durch photokatalytische Wasserspaltung und der photokatalytischen CO₂-Reduktion zu Kohlenwasserstoffen. In früheren Arbeiten wurde speziell die Verwendung solcher Photokatalysatoren für die photokatalytische CO₂-Reduktion zu Kohlenwasserstoffen nur ungenügend berücksichtigt.^[22,28–34] Wir geben einen knappen Überblick über neueste Forschungen zur Anwendung von Photokatalysatoren auf Graphenbasis bei der photokatalytischen CO₂-Reduktion zu Kohlenwasserstoffen und bei der H₂-Erzeugung durch photokatalytische Wasserspaltung. Diskutiert werden die unterschiedlichen Funktionen, in denen Graphen als Elektronenakzeptor und -transporter, Photokatalysator, Photosensibilisator, Kuppler und Photokatalysator zur Erhöhung der photokatalytischen Leistung beiträgt. Ebenso werden Herausforderungen erörtert, die für die Weiterentwicklung von Photokatalysatoren auf Graphenbasis für die Produktion von Solarbrennstoffen relevant sind. Dieser Aufsatz soll Anregungen für das Design und die Herstellung solcher Photokatalysatoren auf Graphenbasis geben, deren verbesserte Leistung auf den herausragenden elektronischen und Struktureigenschaften des Graphens beruhen, und ihre funktionellen Anwendungen in der photokatalytischen H₂-Erzeugung und CO₂-Reduktion erweitern.

2. Photokatalytische CO₂-Reduktion

Klimawandel und Energieknappheit sind zwei zentrale Herausforderungen der Gegenwart. CO₂ ist das häufigste Treibhausgas in der Atmosphäre, das im Zusammenhang mit der globalen Erwärmung eine wichtige Rolle spielt und dessen Konzentration durch die Nutzung fossiler Brennstoffe zunimmt.^[9,43,44] Methoden wie Absorption, Biokonversion, photokatalytische Reduktion sowie Abscheidung und Speicherung wurden entwickelt, um die CO₂-Menge in der Atmosphäre zu reduzieren.^[8,45,46] Die photokatalytische CO₂-Reduktion ist in dieser Hinsicht besonders interessant, da sie die Umwandlung von CO₂ in Kohlenwasserstoffe wie CH₄ und CH₃OH beinhaltet. Seit dem ersten Bericht von Inoue und Mitarbeitern^[3] über die photoelektrokatalytische CO₂-Reduktion zu Formaldehyd und Methanol sind verschiedene Metalloxid-, Metallsulfid- und Oxynitrid-Halbleiterphotokatalysatoren für die photokatalytische CO₂-Reduktion zu Brennstoffen entwickelt worden.^[12] Die meisten der bisher untersuchten Systeme betreffen die Halbreaktionen der CO₂-Reduktion, und bei der photokatalytischen CO₂-Reduktionsreaktion wird ein künstlicher Elektronendonator benötigt, was für die photokatalytische CO₂-Reduktion in Solar-

brennstoff-Anwendungen sehr nachteilig ist. Für diesen Fall ist Wasser der ideale Elektronendonator für künftige Studien. Die schnelle Rekombination der photogenerierten Elektronen und Löcher im Photokatalysator bedingt eine geringe Brennstoff-Umwandlungseffizienz, die eine praktische Anwendung der photokatalytischen CO₂-Reduktion beschränkt. Die effizientere Ausnutzung der Sonnenenergie und Verminderung der Rekombination photogenerierter Ladungsträger und/oder ein verstärkter Transfer der photogenerierten Elektronen sind deshalb sehr wünschenswert, um die photokatalytische CO₂-Reduktion effizienter zu gestalten.

2.1. Photokatalysatoren auf Graphenbasis

Die Wirkung des Graphens als effizienter Elektronenakzeptor und -transporter, mit dem der Transfer photogenerierter Elektronen verbessert und die Lebensdauer photogenerierter Ladungsträger verlängert werden kann, ist jüngst demonstriert worden, und Halbleiterphotokatalysatoren auf Graphenbasis wurden häufig für die photokatalytische CO₂-Reduktion eingesetzt.^[43–56] So berichteten Liang et al.^[49] über einen dünnen Nanokompositfilm, der aus mit einem Lösungsmittel exfoliertem Graphen sowie P25-TiO₂ bestand und ein hocheffizienter Photokatalysator für die photokatalytische CO₂-Reduktion unter Anregung mit sichtbarem Licht war. Gegenüber reinem TiO₂ weist der optimierte Graphen/TiO₂-Nanokompositfilm dabei eine um den Faktor 7 verbesserte photokatalytische CO₂-Reduktion auf. Der Grund dafür ist die niedrige Defektdichte im exfolierten Graphen, die zu einer höheren Ladungsträgermobilität und einem besseren Transport der photoangeregten Elektronen an die reaktiven Stellen führt. Insbesondere erweitert der Einbau von Graphen ins P25-TiO₂ die optische Absorption durch TiO₂ in den Bereich längerer Wellenlängen und führt zu photokatalytischer Aktivität im Bereich des sichtbaren Lichts, die mit der TiO-C-Bindungsabbildung im Graphen/P25-Nanokomposit erklärt wurde. Die Carbonat-Strukturfragmente des Graphens mit ihren ungepaarten π -Elektronen können an die Titanatome des TiO₂ binden, und die chemische Bindung zwischen TiO₂ und Graphen kann den Wellenlängenbereich erweitern, in dem Licht absorbiert wird. Für die Entwicklung von Photokatalysatoren, die wegen der Bindung zwischen Carbonat-Strukturfragmenten und Titan mit sichtbarem Licht ansprechbar sind, sind noch weitere Studien nötig. Diese wichtige Arbeit steht im Zusammenhang mit der umfangreichen Forschung über Halbleiterphotokatalysatoren auf Graphenbasis für die photokatalytische CO₂-Reduktion mit sichtbarem Licht. Liang et al.^[50] untersuchten den Einfluss der Dimensionalität des Kohlenstoff-Nanomaterials auf die photokatalytische CO₂-Reduktion, indem sie die zwei Komposite Kohlenstoff-Nanoröhre/Titandioxid-Nanoblatt und Graphen/Titandioxid-Nanoblatt hinsichtlich ihrer photokatalytischen Leistung miteinander verglichen. Aufgrund des zweidimensionalen (2D) Charakters des Graphens zeichnete sich das 2D-2D-Komposit Graphen/Titandioxid-Nanoblatt durch einen stärkeren Grenzflächenkontakt und eine bessere optoelektronische Kopplung mit den Titandioxid-Nanoblättern aus. Im Vergleich mit dem 1D-2D-

Komposit Kohlenstoff-Nanoröhre/Titandioxid-Nanoblatt resultierte daraus eine höhere photokatalytische Aktivität für die CO_2 -Reduktion mit ultravioletem Licht. Die Verwendung von Photokatalysatoren auf der Basis von 2D-Graphenblättern in diesen Studien gibt einen neuen Weg für die Verbesserung der photokatalytischen CO_2 -Reduktion vor.

Die photokatalytische Aktivität von Komposit-Photokatalysatoren auf Graphenbasis kann stark von der Wechselwirkung an der Grenzfläche Photokatalysator/Graphen abhängen. Insbesondere weiß man, dass bei photokatalytischen Reaktionen der Elektronentransfer von einer großen Kontaktfläche und starken Wechselwirkungen der Komponenten begünstigt und die photokatalytische Leistung erhöht werden.^[31,57–61] Tu et al.^[51] entwickelten ein Hohlkugelkomposit aus Titandioxid($\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$)-Nanoblättern und Graphenoxid(GO)-Nanoblättern mit einem molekularskaligen 2D-Kontakt zwischen $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ und GO. Dieser Kontakt sowie die Hohlkugelstruktur des Komposits ermöglichen die Ladungstrennung und erhöhen die Lebensdauer der Ladungsträger, was die photokatalytische Effizienz erhöht. Dieses Graphen/ $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ -Nanokomposit zeigte für die photokatalytische Umwandlung von CO_2 in CO und CH_4 eine neunfache Erhöhung der photokatalytischen Aktivität gegenüber kommerziellem P25- TiO_2 . In einer weiteren Studie wurde ein sandwichartiges 2D-Komposit aus Graphen/ TiO_2 -Hybridnanoblättern mittels In-situ-Reduktion und Hydrolyse in einem binären Ethylen-diamin(En)/ H_2O -Lösungsmittel synthetisiert.^[52] Die Abbildungen 4a und b zeigen eine einheitliche und enge Anordnung vieler TiO_2 -Nanopartikel auf der Oberfläche der Graphenblätter, in deren Folge eine sandwichartige 2D-Struktur

entsteht. Die große Nähe zwischen TiO_2 und Graphen im Hybrid kann den Transfer photogenerierter Elektronen vom TiO_2 in die Graphenblätter begünstigen und somit die Effizienz der Ladungstrennung verbessern. Durch das Vorhandensein zahlreicher Ti^{3+} -Plätze auf der TiO_2 -Oberfläche entsteht weiterhin eine niedrig koordinierte Sauerstoffspezies, was die Anzahl basischer Stellen im TiO_2 erhöht. Bei der CO_2 -Reduktion zeigen letztere photokatalytische Selektivität für die Produkte CH_4 und C_2H_6 . Dies erklärt die im Vergleich zum kommerziellen P25 und zu reinem TiO_2 erhöhte photokatalytische Leistung der Graphen/ TiO_2 -Hybridnanoblätter mit vielen Ti^{3+} -Stellen im TiO_2 für die CO_2 -Reduktion zu CH_4 sowie C_2H_6 . Weiterhin wurde der Einfluss des Graphenanteils der Hybridnanoblätter auf die Umwandlungseffizienz der photokatalytischen CO_2 -Reduktion zu Kohlenwasserstoffen untersucht. Gemäß Abbildung 4c beeinflusst der Graphenanteil die photokatalytische Aktivität stark. Bei Erhöhung des Graphenanteils nimmt die Geschwindigkeit der CH_4 -Bildung langsam ab, während die C_2H_6 -Bildung spürbar schneller wird. Dies wird mit zwei Faktoren erklärt: 1) Die geringere Geschwindigkeit der Umwandlung in CH_4 resultiert daraus, dass die Methylradikale ($\cdot\text{CH}_3$) Reaktionsintermediate sind und mittels π -Konjugation auf der Graphenoberfläche adsorbiert werden können. 2) Die schnellere C_2H_6 -Bildung wird auf die chemischen Bindungswechselwirkungen des G- TiO_2 -Nanokomposits zurückgeführt, die den Transfer angeregter Elektronen zur Graphenoberfläche und deren Reaktion mit dem CO_2 begünstigen. Es existiert allerdings ein optimaler Graphenanteil des Komposits, bei dem die Gesamtgeschwindigkeit der CH_4 - und C_2H_6 -Bildung durch photokatalytische CO_2 -Umwandlung am größten ist.

Außer Graphen/ TiO_2 -Kompositen sind Komposite mit Graphen sowie anderen Photokatalysatoren, z.B. Graphen/ CdS ,^[41] Graphen/ ZnO ,^[53] Graphen/ WO_3 ,^[54] und Graphen/ $\text{NiO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5$,^[55] ebenfalls vielversprechende Photokatalysatoren für die katalytische Umwandlung von CO_2 in Solarbrennstoff. So berichteten Yu und Mitarbeiter^[41] über hochaktive Kompositphotokatalysatoren aus reduziertem Graphenoxid (RGO) und CdS -Nanostäbchen für die photokatalytische CO_2 -Reduktion zu CH_4 mit sichtbarem Licht. Dabei ermöglicht RGO als Elektronenakzeptor und -transporter die Trennung der photogenerierten Ladungsträger und verstärkt die Adsorption und Aktivierung der CO_2 -Moleküle, sodass eine schnellere photokatalytische CO_2 -Reduktion zu CH_4 stattfindet. Diese Arbeit zeigte erstmals, dass RGO ein effektiver Kokatalysator für eine bessere photokatalytische CO_2 -Reduktion zu CH_4 sein kann. Auf der gleichen Strategie mit RGO als einem effektiven Kokatalysator für die photokatalytische CO_2 -Reduktion beruhen auch ZnO/RGO -Nanokomposite,^[53] die eine 75 %ige Effizienzerhöhung für die photokatalytische CO_2 -Reduktion zeigten. Diese Verbesserung wird hauptsächlich auf die Anwesenheit des RGO zurückgeführt, das reduzierende Stellen liefert und mit dem adsorbierten CO_2 reagiert. Trotz der jüngsten Fortschritte bei der Entwicklung von Graphen als Kokatalysator für die photokatalytische CO_2 -Reduktion^[41,53] bleibt hinsichtlich der Verwendung von Graphenblättern als Kokatalysator und Edelmetallersatz bei der photokatalytischen CO_2 -Reduktion noch viel zu erforschen. Eine anderer Ansatz für Photoka-

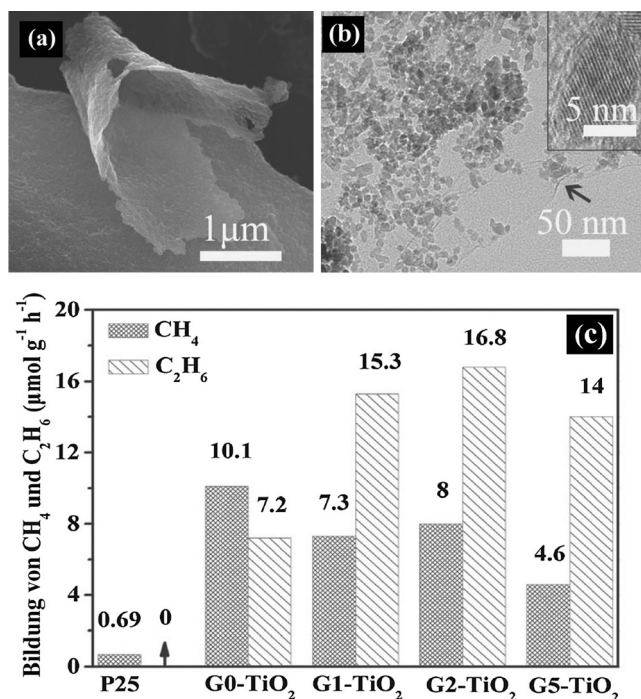


Abbildung 4. a) FESEM- und b) TEM-Bilder eines Graphen/ TiO_2 -Hybrid-Nanoblattkomposits; c) Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten von Gx/TiO_2 -Proben ($x=0, 1, 2, 5$) und P25. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [52]. Copyright 2013, Wiley-VCH.

talysatoren auf Graphenbasis für die photokatalytische CO_2 -Reduktion ist die Verschiebung der Fermi-Energie und/oder des Potentials des Leitungsbandes des Halbleiterphotokatalysators.^[54,56] Wang et al.^[54] berichteten von einem Komposit aus Graphen und WO_3 -Nanobändern, das ein effizienter Photokatalysator für die katalytische CO_2 -Reduktion zu CH_4 war. Zwar begrenzt das Minimum des WO_3 -Leitungsbandes (CB) die photokatalytische CO_2 -Reduktion, doch kann das WO_3 -Leitungsband im Graphen/ WO_3 -Komposit durch eine starke kovalente Bindung zwischen dem Graphen und WO_3 angehoben werden, die bei der Hydrothermalbehandlung von Graphenoxid und WO_3 -Precursor entsteht. In der Hydrothermalreaktion wird das Graphenoxid zu Graphen reduziert, während sich die WO_3 -Nanobänder auf den Graphenblättern verteilen und kovalente Bindungen zwischen dem Graphen und WO_3 entstehen. Dadurch können das Ladungsgleichgewicht und die elektronische Wechselwirkung zwischen Graphen und WO_3 im Graphen/ WO_3 -Komposit bei Anregung eine negative Verschiebung der Fermi-Energie des Komposits verursachen. Das höhere CB-Minimum des Graphen/ WO_3 -Komposits liegt über dem CH_4/CO_2 -Redoxpotential, sodass CO_2 bei der Anregung mit sichtbarem Licht photokatalytisch zu CH_4 reduziert werden kann (siehe Abbildung 5). Diese

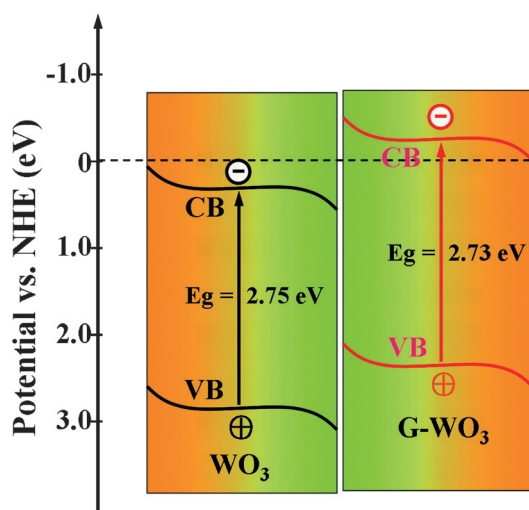


Abbildung 5. Energieniveauschema für reines WO_3 und ein Graphen/ WO_3 -Komposit gegen NHE (pH 7).

Arbeit weist eine neue Richtung für die Anpassung der Photoreaktivität von Photokatalysatoren auf Graphenbasis für die photokatalytische CO_2 -Reduktion. Jüngst wurde von der Synthese eines ternären, mit Graphen modifizierten $\text{NiO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Kompositphotokatalysators für die photokatalytische CO_2 -Reduktion mit H_2O berichtet.^[55] Anisotrope Mehrkomponenten-Nanomaterialien aus Graphen, NiO_x und Ta_2O_5 können die Ladungstrennung auf unterschiedlichen Niveaus im ternären Nanokomposit ermöglichen. Die hervorragenden Eigenschaften des Graphens für das Sammeln und den Transfer von Elektronen begünstigen den anschließenden Mehrelektronenprozess der CO_2 -Reduktion, sodass die photokatalytische Reaktion hohe Methanol- und Wasserstoffausbeuten ergibt.

2.2. Photoelektrokatalysatoren auf Graphenbasis

Die Photoelektrokatalyse ist eine weitere vielversprechende Methode für die CO_2 -Reduktion zu chemischen Brennstoffen. Im Gegensatz zur photokatalytischen CO_2 -Reduktion führt man die Photoelektrokatalyse in einer photoelektrochemischen Zelle mit angelegter elektrischer Vorspannung durch. Die elektrische Vorspannung stellt einen zusätzlichen Energieeintrag in das System dar, der bei technischen Anwendungen unerwünscht ist. Andererseits kann sie die Raumladungsschicht an der Oberfläche vergrößern sowie elektrische Felder verstärken, sodass sich die Lebensdauer der photogenerierten Ladungen verlängert und die photokatalytische Effizienz erhöht.^[8] Das Anlegen einer Anodenvorspannung von 400 mV an die Fe_2O_3 -Photoelektroden einer photoelektrochemischen Zelle erhöht z. B. die Lebensdauer der Ladungsträger um den Faktor 10^3 und verbessert dadurch die katalytische Aktivität.^[62] Katalytische Materialien auf Graphenbasis sind als Photoelektrokatalysatoren für die CO_2 -Reduktion verwendet worden,^[63,64] und Cheng et al.^[63] berichteten über eine photoelektrokatalytische CO_2 -Reduktion zu chemischen Brennstoffen, bei der sie ein mit Pt modifiziertes reduziertes Graphenoxid sowie Pt-modifizierte TiO_2 -Nanoröhren als Kathoden- bzw. Photoanodenkatalysatoren verwendeten. Abbildung 6 zeigt die

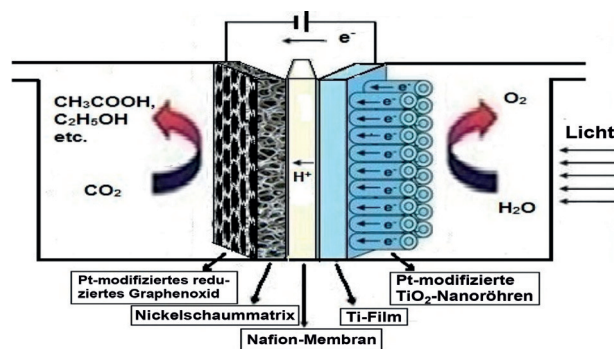


Abbildung 6. SPhotoelektrokatalytisches Reaktionssystem mit Pt-modifiziertem reduziertem Graphenoxid sowie Pt-modifizierten TiO_2 -Nanoröhren als Kathoden- bzw. Photoanodenkatalysatoren. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [63]. Copyright 2014, American Chemical Society.

Aufteilung des photoelektrokatalytischen Reaktorsystems in zwei physikalisch getrennte Bereiche für die Oxidation von Wasser sowie für die CO_2 -Reduktion. An der Anode aus Pt-modifizierten TiO_2 -Nanoröhren entstanden bei angelegtem Vorspannungspotential mittels Wasserelektrolyse durch photogenerierte Löcher gasförmiger Sauerstoff sowie Wasserstoffionen. Ein Potentiostat trieb gleichzeitig die photogenerierten Elektronen zur Kathode, die aus mit Pt modifiziertem reduziertem Graphenoxid bestand, woraufhin die CO_2 -Reduktion zu Kohlenwasserstoffen erfolgte. Durch seine hohe Adsorptionsfähigkeit gegenüber Reaktanten und den effizienten Ladungstransport im Graphen sorgt der verwendete Photokathodenkatalysator für eine effizientere CO_2 -Umwandlung in chemische Brennstoffe. Tripkovic et al.^[64]

untersuchten die katalytische Aktivität von porphyrinartigem Graphen, das mit Metallen funktionalisiert worden war, für die elektrochemische CO_2 - und CO -Reduktion zu Methan oder Methanol. Bemerkenswerterweise ergab die photoelektrokatalytische CO_2 -Umwandlung gewöhnlich hochwertige Flüssigprodukte wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und CH_3COOH , die leicht gelagert und transportiert werden können. Obwohl die Umwandlungseffizienz der photoelektrokatalytischen Reaktionen des CO_2 im Vergleich zur analogen photokatalytischen Reaktion relativ hoch und stabil ist, ist sie für industrielle Anwendungen noch immer klein. Katalytische Materialien auf Graphenbasis müssen noch genauer untersucht werden, damit die Umwandlungseffizienz von photoelektrokatalytischen Reaktionen des CO_2 gesteigert werden kann.

2.3. Biokatalysatoren auf Graphenbasis

Für die Untersuchung von Photokatalysatoren auf Graphenbasis für die katalytische CO_2 -Reduktion wurden gewöhnlich Metalloxidhalbleiter, Übergangsmetallkomplexe usw. verwendet. Aufgrund der geringen Energiedifferenz zwischen den Leitungsbandkanten des Metalloxids und dem Reduktionspotential des Biokatalysators eigneten sich Komposite aus Graphen und Metalloxidhalbleitern jedoch nicht für hocheffektive Photokatalysator/Biokatalysator-Verbundsysteme.^[65] Mit Photokatalysator/Biokatalysator-Verbundsystemen wurden durch CO_2 -Reduktion auch Solarbrennstoffe und -chemikalien erzeugt,^[65,66] z. B. beschrieben Yadav et al.^[65] ein Photokatalysator/Enzym-System für die effiziente künstliche photosynthetische Herstellung von Ameisensäure mittels CO_2 -Umwandlung. Durch die Kupplung von chemisch umgewandeltem Graphen an einen Chromophor (mehrfach mit Anthrachinon substituiertes Porphyrin) entstand ein im sichtbaren Licht aktiver Photokatalysator, und Formiat-Dehydrogenase diente als Enzym für die enzymatische Umwandlung von CO_2 in Ameisensäure. Dieser neue Chromophor-Photokatalysator auf Graphenbasis hat eine höhere Effizienz für die Herstellung von Ameisensäure durch CO_2 -Umwandlung als andere Photokatalysatoren wie $\text{W}_2\text{Fe}_4\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ und mehrfach mit Anthrachinon substituiertes Porphyrin. Der überlegene Mechanismus dieses Systems beruht auf einer extrem hohen Ladungsträgerbeweglichkeit, die die effiziente Übertragung der photoangeregten Elektronen, welche auf dem mehrfach mit Anthrachinon substituierten Porphyrin erzeugt werden, in das Graphen sorgt. Yadav et al.^[66] stellten außerdem Graphen/BODIPY vor, ein im sichtbaren Licht aktiver, effizienter Photokatalysator eines photokatalytisch-biokatalytischen Verbundsystems für die Herstellung von Nicotinamadenindinukleotid (NADH) und Ameisensäure durch CO_2 -Umwandlung. Die hohe NADH-Regeneration und ausschließliche Bildung von Ameisensäure aus CO_2 wurde mit den hervorragenden Lichtsammeleigenschaften des BODIPY-Moleküls im sichtbaren Bereich sowie mit der großen Potentialdifferenz zwischen dem BODIPY-Molekül und Graphen erklärt, die die Erzeugung und den Transfer der photoangeregten Elektronen ermöglichen. Erst kürzlich haben Han und Mitarbeiter^[67] einen aus Graphen und Porphyrin bestehenden Komposit-

photokatalysator für die hocheffiziente Umwandlung von CO_2 in CH_4 und C_2H_2 durch die Anregung mit sichtbarem Licht vorgestellt. Ein klarer Nachteil der hier genannten Biokatalysatoren auf Graphenbasis ist, dass die meisten in den Katalysatoren verwendeten organischen Moleküle aufgrund des photoinduzierten intra- und intermolekularen Elektronentransfers unter Anregung und in wässriger Dispersion normalerweise instabil sind. Die Suche nach hocheffizienten, stabilen organischen Molekülen für Biokatalysatorsysteme auf Graphenbasis ist eine sehr anspruchsvolle Aufgabe. Insgesamt weisen die hier erörterten Studien einen vielversprechenden neuen Weg zu künstlichen Photokatalysator/Biokatalysator-Verbundsystemen mit Graphenmaterialien für die Photosynthese. Die Wirkung des Graphens im Prozess der künstlichen Photosynthese sollte aufgeklärt und für die Produktion von Solarbrennstoffen und Chemikalien mittels CO_2 -Umwandlung ausgenutzt werden.

2.4. Graphenoxid als Photokatalysator

Neben graphenhaltigen Kompositen kommt auch das Graphenoxid, mit zusätzlichen oxygenierten Komponenten, als ein möglicher Photokatalysator für die katalytische CO_2 -Reduktion zu Methanol in Frage. Hsu et al.^[68] berichteten, dass mit der modifizierten Hummer-Methode hergestellte Graphenoxide unter Anregung mit simuliertem Sonnenlicht eine hohe photokatalytische Umwandlungsgeschwindigkeit von CO_2 zu Methanol erreichten. Die unterschiedlichen optischen Bandlücken der synthetisierten GO-Proben hatten einen signifikanten Einfluss auf die Aktivität der photokatalytischen CO_2 -Reduktion zu Methanol (siehe Abbildung 7a). Die schnellste Umwandlung in Methanol erhielt man mit der GO-3-Probe mit großer Bandlücke, die bei Anregung auch chemisch stabil war. Unter gleichen experimentellen Bedingungen war die Umwandlungsgeschwindigkeit mit der optimierten GO-3-Probe sechsmal so hoch wie mit dem reinen kommerziellen P25-TiO_2 . Eine mögliche Erklärung für diese ungewöhnliche Aktivität für die photokatalytische CO_2 -Reduktion ist die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch die modifizierten Graphenoxide mit oxygenierten funktionellen Gruppen infolge der Anregung. Die photogenerierten Elektronen und Löcher könnten zur Oberfläche des Graphenoxids migrieren und als Stellen für die Reduktion bzw. Oxidation dienen. Aufgrund ihrer passenden Reduktions- und Oxidationspotentiale können die photogenerierten Elektronen und Löcher mit dem adsorbierten CO_2 und H_2O eine Sechselektronenreaktion unter Bildung von Methanol eingehen (siehe Abbildung 7b). Während des photokatalytischen Prozesses bleibt der GO-Photokatalysator in diesem System chemisch stabil. Die Umwandlungseffizienz der photokatalytischen CO_2 -Reduktion auf dem GO-Photokatalysator ist zwar gering und der modifizierte Prozess für die Synthese des GO-Photokatalysators schwierig, doch führt diese Studie das neue Konzept eines kostengünstigen GO-Photokatalysators für die CO_2 -Reduktion ein. Sie demonstriert die interessante Anwendung von Graphenoxid als effizientem Photokatalysator für die katalytische CO_2 -Reduktion zu Kohlenwasserstoffen unter Sonneneinstrahlung.

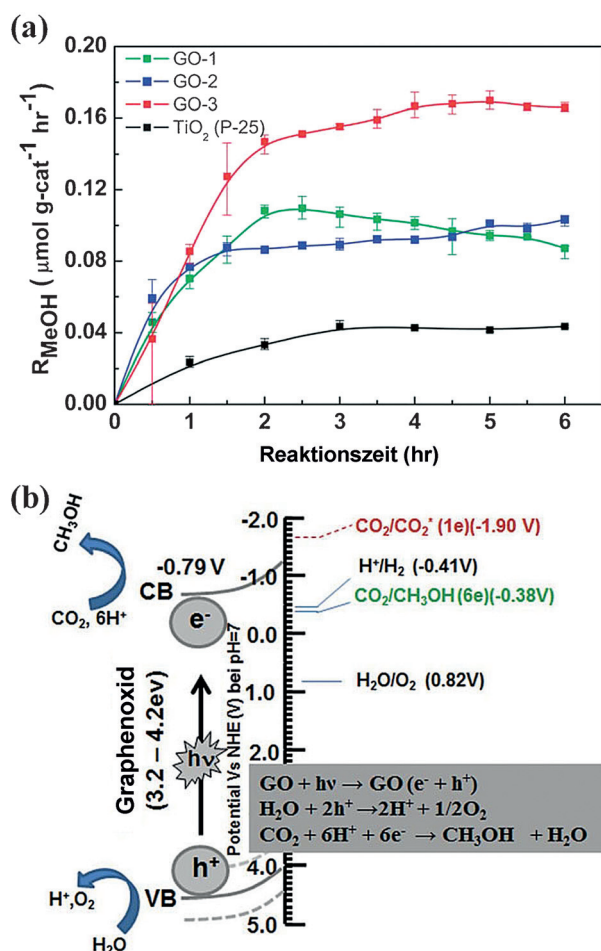


Abbildung 7. a) Vergleich der photocatalytischen Methanolherstellung auf unterschiedlichen Graphenoxidproben (GO-1, GO-2, GO-3) sowie auf P25 bei Anregung mit simuliertem Sonnenlicht. b) Photocatalytischer Reduktionsmechanismus von CO_2 auf Graphenoxid. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [68]. Copyright 2013, Royal Society of Chemistry.

3. Photokatalytische H_2 -Erzeugung

Wasserstoff (H_2) ist ein speicherbarer und sauberer Brennstoff, der aufgrund seiner großen Energiekapazität und Umweltverträglichkeit als idealer Energieträger der Zukunft gilt.^[69–73] Nach der ersten Herstellung von O_2 und H_2 durch photoelektrochemische Wasserspaltung auf TiO_2 - bzw. Pt-Elektrodenoberflächen durch Fujishima und Honda^[2] hat die H_2 -Erzeugung durch solare Wasserspaltung mithilfe von Halbleiterphotokatalysatoren viel Aufmerksamkeit erfahren.^[74–81] Trotz großer Fortschritte bei der photocatalytischen H_2 -Erzeugung ist die derzeit bei der solaren H_2 -Erzeugung auf Halbleiterphotokatalysatoren erreichbare Effizienz der Umwandlung von Solarenergie in Brennstoff für praktische Anwendungen und für die wirtschaftliche Nutzung noch immer gering. Gegenwärtig werden hochaktive Halbleiterphotokatalysatoren für die photocatalytische H_2 -Erzeugung erforscht. Die überlegenen elektrischen Eigenschaften und die einzigartige konjugierte 2D-Struktur des Graphens machen eine Kombination dieses Materials mit Halbleiterphotokatalysatoren interessant. Die H_2 -Erzeugung mit Pho-

tokatalysatoren auf Graphenbasis ist mit Blick auf die Rolle des Graphens für die Verbesserung der photocatalytischen Leistung ausgiebig untersucht worden.^[82–85] Die Vorteile von Photokatalysatoren auf Graphenbasis für die effiziente Umwandlung der Sonnenenergie werden in den folgenden Abschnitten dargestellt, wobei Graphen als Elektronenakzeptor und Elektronentransporter, Kokatalysator, Photosensibilisator, Kuppler und Photokatalysator fungiert.

3.1. Graphen als Elektronenakzeptor

Ein grundlegendes Problem der Photokatalyse ist, wie erwähnt, die schnelle Rekombination photogenerierter Elektron-Loch-Paare in den Photokatalysatoren, deren Unterdrückung für die Verbesserung der photocatalytischen Aktivität wesentlich ist. Zahlreiche Halbleiterphotokatalysatoren wurden mit Graphen kombiniert, mit dem Ziel, die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren zu verhindern und die photocatalytische Aktivität der H_2 -Erzeugung zu erhöhen.^[41, 82, 86–95] Zhang et al.^[86] berichteten z. B. von einer Reihe von TiO_2 /Graphen-Kompositen, deren Herstellung durch ein Sol-Gel-Verfahren erfolgt war, und die effiziente Photokatalysatoren für die photocatalytische H_2 -Erzeugung waren. Die TiO_2 /Graphen-Kompositphotokatalysatoren zeigten bei Anregung mit einer Xe-Lampe eine erhöhte photocatalytische Aktivität für die H_2 -Erzeugung aus einer wässrigen $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung. Speziell ist die photocatalytische Aktivität des optimierten TiO_2 /Graphen-Komposits mehr als 1.9-mal so groß wie jene von P25- TiO_2 . Diese größere Aktivität wird auf das Graphen zurückgeführt, das als Elektronenakzeptor und -transporter fungiert und die photogenerierten Elektron-Loch-Paare in den TiO_2 -Nanopartikeln voneinander trennt. Die Wirkung des Graphens als Elektronenakzeptor hängt allerdings stark von der Grenzflächenwechselwirkung zwischen Graphen und TiO_2 ab. Eine einfache mechanische Mischung aus Graphen und TiO_2 zeigt z. B. wegen der geringen Grenzflächenwechselwirkung zwischen den Komponenten, die den Transfer photoangeregter Elektronen aus dem TiO_2 ins Graphen erschwert, keine erhöhte photocatalytische Aktivität.^[19, 40] Eine starke Grenzflächenwechselwirkung zwischen Graphen und TiO_2 ist somit die Voraussetzung für die Erhöhung des Ladungstransfers an der Grenzfläche und die Steigerung der photocatalytischen Aktivität.

Es wurden auch Kombinationen zwischen Graphen und anderen Halbleiterphotokatalysatoren untersucht, z. B. erzeugten Li et al.^[84] einen Graphen/CdS-Nanokompositphotokatalysator, der im Bereich des sichtbaren Lichts aktiv ist und der für die photocatalytische H_2 -Erzeugung aus wässriger Milchsäurelösung hocheffizient war. In einer anderen Studie wurde ein BiVO_4 /RGO-Kompositfilm untersucht, dessen Herstellung den Einbau von reduziertem Graphenoxid in BiVO_4 beinhaltet.^[42] Die exzellente elektronische Leitfähigkeit des Graphens im BiVO_4 /RGO-Kompositfilm begünstigte den Elektronentransport vom BiVO_4 zur Elektrode. Dadurch wurden die Ladungsrekombination vermindert und die Aktivität für die photoelektrochemische Wasserspaltung erhöht, und zwar um das 10-fache im Vergleich zum reinen

BiVO₄-Film bei 0.8 V Vorspannung und unter Einstrahlung von sichtbarem Licht. Mukherji et al.^[96] berichteten, dass Graphenblätter in Kombination mit Sr₂Ta₂O_{7-x}N als leitfähige „Autobahnen“ für den Elektronentransport fungieren, welche die Migration der Ladungsträger sowie eine gesteigerte photokatalytische H₂-Erzeugung ermöglichen. Als Elektronenakzeptor/-transporter dient das Graphen auch in Graphen/g-C₃N₄-Kompositen, die bei Anregung mit sichtbarem Licht eine hohe H₂-Bildungsgeschwindigkeit ergaben.^[72] Bei gleichen Reaktionsbedingungen war die H₂-Bildungsgeschwindigkeit mit einem Graphen/g-C₃N₄-Komposit mit optimalem Graphengehalt mehr als dreimal so hoch wie jene mit reinem g-C₃N₄. Interessanterweise werden die Farbstoffmoleküle auch als Photokatalysator oder Photosensibilisator in photokatalytischen Graphen/Farbstoff-Systemen für die H₂-Erzeugung verwendet.^[97,98] Die Abbildung 8 zeigt, dass

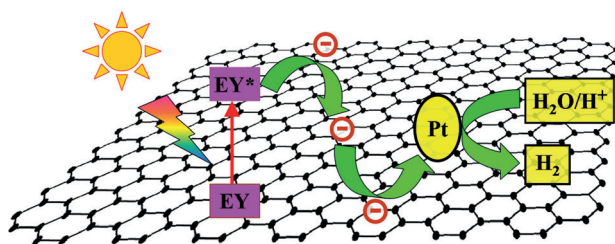


Abbildung 8. Vorgeschlagener Mechanismus für die photokatalytische H₂-Erzeugung auf einem Eosin Y-Graphen/Pt-Photokatalysator durch die Anregung mit sichtbarem Licht.

das sichtbare Licht in so einem System die Farbstoffmoleküle als die Photokatalysatoren zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren anregt. Die photogenerierten Elektronen können aus den angeregten Farbstoffmolekülen über die Graphenblätter auf die Oberfläche des Katalysators (Pt) übertragen werden, was die photokatalytische H₂-Erzeugung ermöglicht.

Um die Rolle des Graphens als Elektronenakzeptor bei der photokatalytischen H₂-Erzeugung besser untersuchen zu können, entwickelten Kim et al.^[99] eine neuartige selbstorganisierte Kern-Schale-Struktur, bestehend aus reduziertem nanoskaligem Graphenoxid (r-NGOs) sowie TiO₂, das ein effizienter Photokatalysator für die H₂-Erzeugung ist. Die Oberfläche der TiO₂-Nanopartikel wurde innerhalb des r-NGOs/TiO₂-Komposits vollständig von r-NGOs umhüllt. In der Kern-Schale-Struktur bilden sich, wie die Abbildung 9 zeigt, ein enger dreidimensionaler Kontakt sowie starke Wechselwirkungen zwischen dem r-NGOs und TiO₂ aus. Dies führt zu einem hocheffizienten Elektronentransfer auf der Oberfläche des r-NGOs, sodass eine erhöhte photokatalytische Aktivität für die Wasserstoff- und Photostromerzeugung beobachtet wurde. Diese Arbeit illustriert, dass die Wirkung des Graphens als Elektronenakzeptor bei der photokatalytischen H₂-Erzeugung von der Kontaktfläche sowie von der Grenzflächenwechselwirkung zwischen dem Graphen und dem Photokatalysator abhängt.

Die Funktion des Graphens als Elektronenakzeptor in Graphen/Halbleiter-Kompositen ist nicht auf den Elektronentransfer beschränkt, sondern zusätzlich wird das Potential des Leitungsbandes des Halbleiters verschoben. Für eine ef-

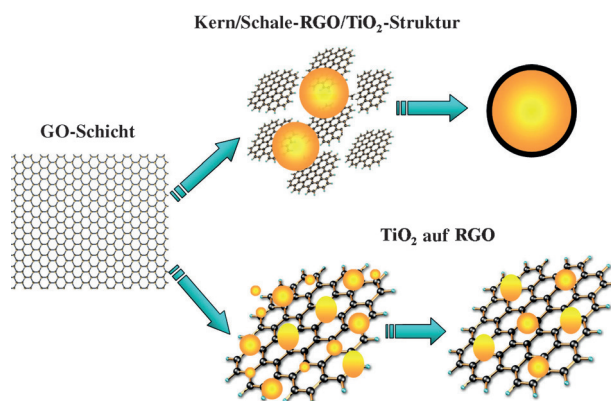


Abbildung 9. SKontaktgrenzflächen, die bei der Beladung mikrometergroßer RGO-Einheiten mit RGO/TiO₂-Kern/Schale-Strukturen sowie mit TiO₂ entstehen.

fektive photokatalytische H₂-Erzeugung sollte das Potential des Leitungsbandes des Halbleiters normalerweise negativer sein als das Reduktionspotential (H⁺/H₂). Bi₂WO₆ ist ein wichtiger Photokatalysator mit einer relativ kleinen Bandlücke, der für die photokatalytische H₂-Erzeugung ungeeignet ist, weil das Potential seines Leitungsbandes weniger negativ ist als H⁺/H₂.^[56,100] Jedoch berichteten Sun et al.^[100] von einem Graphen/Bi₂WO₆-Nanokomposit, das ein hocheffizienter Photokatalysator sowohl für die H₂- als auch für die O₂-Erzeugung im sichtbaren Licht war. Das Graphen des Graphen/Bi₂WO₆-Nanokomposits fungierte dabei einerseits als Elektronenakzeptor, der die Trennung der photogenerierten Elektron-Loch-Paare im Bi₂WO₆ ermöglichte. Durch die W-O-C-Bindungsbildung zwischen den homogen dispergierten Bi₂WO₆-Nanopartikeln und der Graphenoberfläche wurden andererseits die Fermi-Energie angehoben und das Potential des Leitungsbandes des Graphen/Bi₂WO₆-Komposits herabgesetzt. Die starke kovalente Bindung fördert die elektronische Wechselwirkung und das Ladungsgleichgewicht zwischen Graphen und Bi₂WO₆, sodass das Redoxpotential negativer wird als H⁺/H₂, und mit dem Graphen/Bi₂WO₆-Komposit als Photokatalysator wurde eine hohe H₂-Bildungsgeschwindigkeit beobachtet.

Außer als Elektronenakzeptor in Systemen mit Halbleiter-Heterokontakt dient Graphen in einem speziellen photokatalytischen Z-Schema auch als Feststoffmediator für Elektronen für die Wasserspaltung. Die photokatalytische, stöchiometrische Wasserspaltung in einem Z-Schema in H₂ und O₂ wurde zuerst 1997 von Sayama et al. beschrieben,^[101] und das große Anwendungspotential von photokatalytischen Z-Schemas für die effiziente Umwandlung von Sonnenenergie ist seither deutlich geworden.^[102–106] Entscheidend für die Steigerung der Effizienz der photokatalytischen Wasserspaltung ist gewöhnlich ein Elektronen-Shuttle-Mediator zwischen zwei unterschiedlichen Photokatalysatoren, und es wurden viele Anstrengungen unternommen, um einen Elektronenmediator (wie die Paare Fe³⁺/Fe²⁺ und IO₃⁻/I⁻) für ein effektives photokatalytisches Z-Schema zur Wasserspaltung zu entwickeln.^[103] Dank seiner einzigartigen elektronischen Eigenschaften kann Graphen als ein solcher Feststoff-Elektronenmediator dienen. Für ein Z-Schema zur Wasserspal-

tung mit Ru/SrTiO₃:Rh und BiVO₄ als den Photokatalysatoren für die H₂- bzw. O₂-Erzeugung demonstrierten Iwase et al.^[104] z. B., dass RGO als Feststoff-Elektronenmediator die photokatalytische Aktivität erhöht. Die Abbildung 10 zeigt, dass bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht das RGO die

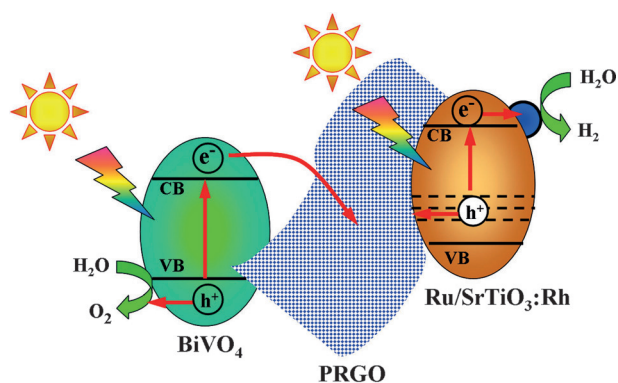


Abbildung 10. Vorgeschlagener Mechanismus der photokatalytischen Wasserspaltung im Z-Schema (Ru/SrTiO₃:Rh)–(PRGO/BiVO₄) bei Anregung mit sichtbarem Licht. PRGO = photoreduziertes Graphenoxid.

photogenerierten Elektronen aus dem BiVO₄-Leitungsband in das Ru-SrTiO₃:Rh übertragen kann. Die im Ru/SrTiO₃:Rh vorhandenen Elektronen ermöglichen es dem Ru als Kokatalysator somit, die Reduktion von Wasser zu H₂ zu katalysieren, während die im BiVO₄-Valenzband verbliebenen Löcher das Wasser zu O₂ oxidieren können, womit ein Zyklus der photokatalytischen Wasserspaltung geschlossen wird. Der Elektronentransfer im Z-Schema hing stark von bestimmten Eigenschaften des GO als Elektronenmediator ab, nämlich vom Grad der Reduktion sowie von der Hydrophobie des GO. Die Geschwindigkeit der photokatalytischen H₂-Bildung des Systems (Ru/SrTiO₃:Rh)–(RGO/BiVO₄) war viel höher die des (Ru/SrTiO₃:Rh)–BiVO₄-Systems ohne RGO, sofern der Grad der GO-Reduktion hinreichend und das GO stark hydrophil waren. Die photokatalytische Aktivität solcher Systeme wird augenscheinlich vom Ausgleich zwischen dem Grad der GO-Reduktion und Hydrophobie beeinflusst. Entscheidend für die Entwicklung eines effektiven Z-Schemas für die Wasserspaltung sind außerdem die Kontaktgrenzfläche sowie starke Wechselwirkungen Photokatalysator–Mediator–Photokatalysator. Die zitierte Arbeit hat demonstriert, dass Graphen in bestimmten photokatalytischen Z-Schemas ein effektiver Feststoff-Elektronenmediator für die Wasserspaltung ist, und dies eröffnet neue Möglichkeiten für das Design und die Entwicklung effizienter photokatalytischer Systeme zur Gesamtwasserspaltung.

3.2. Graphen als Kokatalysator

Das Beladen einer Halbleiteroberfläche mit einem Edelmetall (wie Pt, Au und Pd) ist normalerweise eine gute Strategie, um die Effizienz der photokatalytischen H₂-Erzeugung zu verbessern. Sie beruht darauf, dass die Austrittsarbeit der Edelmetalle höher ist als jene der meisten Halb-

leiter, was den Elektronentransfer vom Halbleiter zum Edelmetall ermöglicht und das Ausmaß der Rekombination von Elektronen und Löcher herabsetzt. Da Edelmetalle teuer und selten sind, strebt man allerdings billigere Kokatalysatoren an.^[107–109] Ein Beispiel dafür ist der Einsatz von N-Graphen als Kokatalysator in N-Graphen/CdS-Kompositen, welches zusätzlich die Photokorrosion von CdS in der Na₂S/Na₂SO₃-Lösung unter Anregung mit sichtbarem Licht verhindern kann.^[109] In Anbetracht der Austrittsarbeit des Graphens und der unterschiedlichen Reduktionspotentiale von Halbleiterphotokatalysatoren, ist es immer noch schwierig, für alle in Frage kommenden Photokatalysatoren Beladungen mit Graphen zu entwickeln, die als Kokatalysatoren für die photokatalytische H₂-Erzeugung wirken können. Zhang et al.^[61] berichten von der hocheffizienten solaren photokatalytischen H₂-Erzeugung über einem Nanokomposit aus reduziertem Graphenoxid (RGO) und Zn_xCd_{1–x}S. Die scheinbare Quantenausbeute (QE) des optimierten RGO/Zn_{0.8}Cd_{0.2}S-Photokatalysators betrug in Abwesenheit eines Edelmetall-Kokatalysators 23.4 % bei 420 nm und war, unter den gleichen experimentellen Bedingungen, bemerkenswerterweise höher als mit Zn_{0.8}Cd_{0.2}S-Photokatalysatoren mit optimierter Pt-Beladung im Komposit. Die Abbildung 11 zeigt, dass das RGO als Kokatalysator die Aktivität für die photokatalytische H₂-Erzeugung auf zweifache Weise erhöht. Durch ihre besonderen elektronischen Eigenschaften ermöglicht die Oberfläche der RGO-Blätter einerseits die

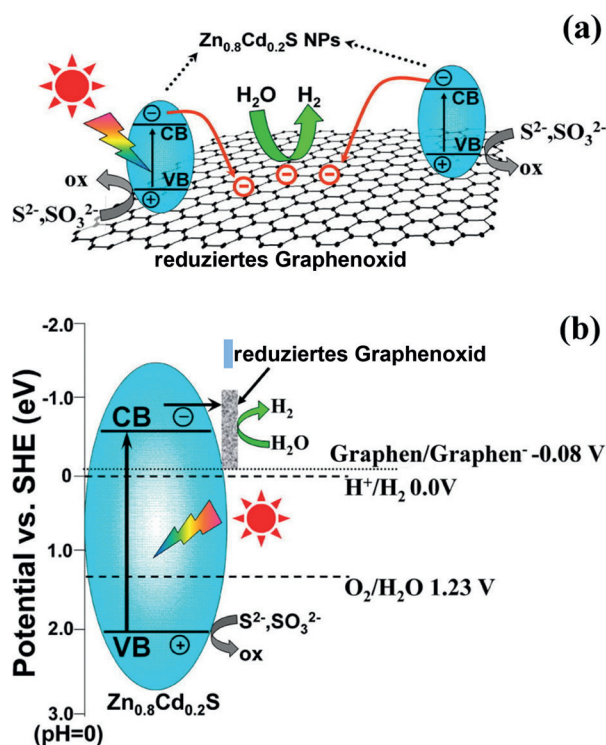


Abbildung 11. a) Ladungstransfer und -trennung im System RGO/Zn_{0.8}Cd_{0.2}S bei Anregung mit simuliertem Sonnenlicht. b) Vorgeschlagener Mechanismus der photokatalytischen Wasserstoffherzeugung im System RGO/Zn_{0.8}Cd_{0.2}S bei Anregung mit simuliertem Sonnenlicht. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [61]. Copyright 2012, American Chemical Society.

Sammlung der photogenerierten Elektronen, was zur Trennung von Elektron-Loch-Paaren führt. Kohlenstoffatome auf der Oberfläche der RGO-Blätter können außerdem die Reduktion von H^+ zu H_2 -Molekülen katalysieren, weil wegen des gegenüber H^+/H_2 negativeren Reduktionspotentials mehr photogenerierte Elektronen akkumuliert werden. Nachfolgende photoelektrochemische Messungen haben den Nutzen von RGO für die Steigerung der photokatalytischen Aktivität bestätigt.

3.3. Graphen als Photosensibilisator

Graphen ist ein oft verwendetes Trägermaterial für Photokatalysatoren, das die photogenerierten Elektronen aufnimmt und ihren Transport ermöglicht.^[38,110–120] Die Entwicklung von Photokatalysatoren, die im Bereich des sichtbaren Lichts aktiv sind und Graphen als Photosensibilisator enthalten, hat zuletzt viel Interesse erfahren.^[121–130] Zeng et al.^[122] berichteten z.B. über ein hydrothermal hergestelltes GO/TiO_2 -Nanokomposit mit GO als Photosensibilisator und hoher Aktivität für die photokatalytische H_2 -Erzeugung mit sichtbarem Licht. Als Mechanismus wurde die Bildung von Elektron-Loch-Paaren infolge der Photoanregung des GO als Photosensibilisator vorgeschlagen. Die angeregten Elektronen werden in das TiO_2 -Leitungsband überführt und anschließend an aktive Stellen des GO/TiO_2 -Nanokomposits für die Reduktion von Wassermolekülen oder Protonen für die H_2 -Erzeugung übertragen. Zuletzt stellten Li et al.^[128] ternäre Hybride her, welche aus CdS, reduziertem Graphenoxid und Feldern aus TiO_2 -Nanoröhren aufgebaut waren. Das reduzierte Graphenoxid in der mittleren Schicht fungierte dabei nicht nur als Elektronenakzeptor, sondern auch als ein Photosensibilisator. Dieses Experiment zeigte, dass das Graphen als Photosensibilisator die Erweiterung des photoresponsiven Spektralbereichs von Halbleitern mit großer Bandlücke in den sichtbaren Bereich ermöglicht. Theoretischen Studien zufolge kann Graphen auch in bestimmten Kompositen als Photosensibilisator wirken, die aus einem Halbleiter mit großer Bandlücke und Graphen bestehen.^[26,130] Von Du et al.^[26] durchgeführte großskalige Dichtefunktionalrechnungen für den Grenzflächenladungstransfer zwischen Graphen und Rutil- TiO_2 zeigten, dass Elektronen durch Anregung mit sichtbarem Licht aus dem oberen Valenzband des Graphens direkt in das TiO_2 -Leitungsband gehoben werden können, was mit der experimentellen wellenlängenabhängigen Erzeugung von Photostrom in der Graphen/ TiO_2 -Photoanode im Einklang war. Somit wurde demonstriert, dass im Graphen photoinduzierte Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters gehoben werden können, sodass Aktivität im Bereich des sichtbaren Lichts entsteht.

3.4. Ternäre Komposite durch die Kombination von Graphen mit mehreren Photokatalysatoren

Binäre Photokatalysator-Komposite auf Graphenbasis besitzen für die photokatalytische H_2 -Erzeugung viele Vorteile gegenüber einem einzelnen Photokatalysator, und auch

ternäre Komposit-Photokatalysatoren auf Graphenbasis erfahren seit kurzem größere Aufmerksamkeit.^[19,131–139] Durch die Verwendung echter Heterostrukturkomponenten besitzt das ternäre Komposit auf Graphenbasis eine vorteilhafte Bandanordnung, die die effiziente Ladungsträgertrennung ermöglicht und zu einer gegenüber dem binären Äquivalent erhöhten Aktivität für die photokatalytische H_2 -Erzeugung führt. Einige ternäre Systeme auf Graphenbasis, z.B. $TiO_2/MoS_2/Graphen$,^[19] $TiO_2/Pt/Graphen$,^[131] $Cu/TiO_2/Graphen$,^[132] $ZnS/MoS_2/Graphen$,^[133] $CdS/TaON/RGO$,^[134] $ZnO/CdS/RGO$,^[135] $CdS/MoS_2/Graphen$,^[136,137] $g-C_3N_4/MoS_2/Graphen$ ^[138] und $NiS/Zn_xCd_{1-x}S/RGO$ ^[139] sind für eine signifikante Steigerung der photokatalytischen H_2 -Erzeugung bekannt. Jia et al.^[137] berichteten z.B. von einem effizienten Photokatalysator für die solare H_2 -Erzeugung durch Wasserspaltung, der auf Graphenblättern dispergierte CdS- und MoS_2 -Nanokristalle enthielt. Der Einsatz von Graphen und MoS_2 als Kokatalysatoren bewirkte eine wesentliche Effizienzverbesserung der photokatalytischen H_2 -Erzeugung des CdS. Die H_2 -Bildungsgeschwindigkeit mit dem ternären CdS/ $MoS_2/Graphen$ -Komposit übertraf jene binärer CdS/ MoS_2 - und CdS/Graphen-Komposite um das 2- bzw. 14,7-fache. Der vorgeschlagene Mechanismus für die Erhöhung der photokatalytischen Aktivität beruht auf dem Transfer der photogenerierten Elektronen vom CdS zum MoS_2 über das zweidimensionale Kohlenstoffnetz des Graphens, welches die effektive Trennung der Elektron-Loch-Paare bewirkt. Photogenerierte Elektronen wandern zu MoS_2 -Kantenplätzen, über denen die katalytische Reduktion von H^+ zu H_2 stattfinden kann. Um eine Bestätigung für diesen Mechanismus zu erhalten, wurden die Ladungstransfereigenschaften an der Grenzfläche des CdS/ $MoS_2/Graphen$ -Komposits mit zeitauflösenden Photolumineszenzmethoden untersucht. Tatsächlich lässt sich die photokatalytische Leistung steigern, indem man Photokatalysatoren mit Graphen zu einem ternären Komposit kombiniert.^[131–139] Entscheidend für gute photokatalytische Eigenschaften eines Komposits sind die Wahl des geeigneten Photokatalysators sowie starke Grenzflächenwechselwirkung zwischen den Komponenten, damit eine günstige Bandanordnung entsteht, die eine effiziente Ladungsträgertrennung auf unterschiedlichen Niveaus ermöglicht.

Jüngst berichteten Zhang et al.^[139] von ternären $NiS/Zn_xCd_{1-x}S/RGO$ -Nanokompositen mit erhöhter Aktivität für die photokatalytische H_2 -Erzeugung. Die Aktivität für die photokatalytische Wasserspaltung kann durch eine Beladung der $Zn_xCd_{1-x}S$ -Oberfläche mit zwei Kokatalysatoren für die Wasserreduktion bzw. -oxidation signifikant verbessert werden. Im ternären Komposit ermöglichte das RGO gemäß Abbildung 12 als Elektronenakzeptor und -transporter die Trennung der photogenerierten Elektron-Loch-Paare im $Zn_xCd_{1-x}S$, und ein effizienter Kokatalysator für die Wasserreduktion lieferte aktiven Stellen für die H_2 -Erzeugung. Mit NiS als der oxidationsaktiven Komponente im ternären Komposit ist über die Wirkung nanoskaliger p-n-Übergänge zwischen NiS und $Zn_xCd_{1-x}S$ die Akkumulation photogenerierter Löcher im $Zn_xCd_{1-x}S$ möglich, und deren Abbau erfolgt mit Opferreagentien. Die Messung elektrochemischer Impedanzspektren und des transienten Photostromsignals haben den vorgeschlagenen Mechanismus bestätigt. Unter

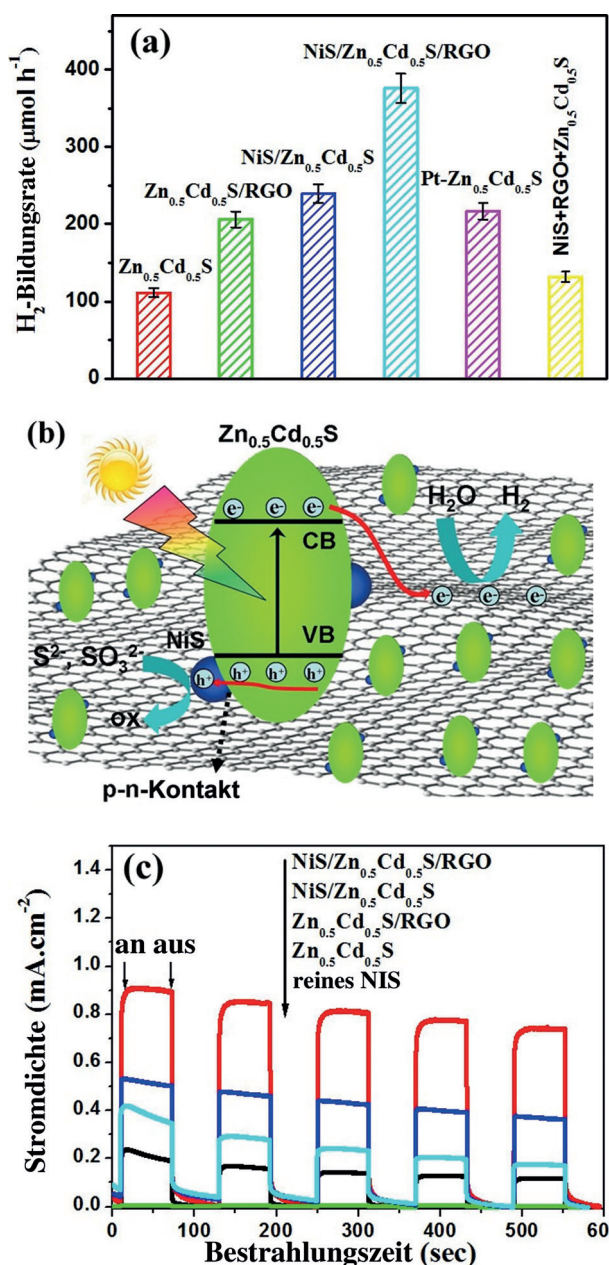


Abbildung 12. a) Vergleich der photocatalytischen Aktivitäten von $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ -, $NiS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ -, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/RGO$ - und $NiS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/RGO$ -Proben für die H_2 -Erzeugung bei Anregung mit simuliertem Sonnenlicht. b) Vorgeschlagener Mechanismus der gesteigerten photocatalytischen H_2 -Erzeugung auf dem $NiS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/RGO$ -Komposit bei Anregung mit simuliertem Sonnenlicht. c) Transientes Photoström-signal von reinem NiS sowie $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ -, $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/RGO$ -, $NiS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ - und $NiS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/RGO$ -Proben bei Anregung mit simuliertem Sonnenlicht. Genehmigte Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [139]. Copyright 2014, Wiley-VCH.

gleichen Messbedingungen war die Geschwindigkeit der solaren photocatalytischen H_2 -Erzeugung mit $NiS/Zn_xCd_{1-x}S/RGO$ -Nanokompositen höher als mit den binären Kompositen $NiS/Zn_xCd_{1-x}S$ und $Zn_xCd_{1-x}S/RGO$. Mit einer H_2 -Bildungsgeschwindigkeit von $375.7 \mu\text{mol h}^{-1}$ bei 420 nm und effektiven Quantenausbeute von 31.1% ist der ternäre $NiS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/RGO$ -Nanokompositphotokatalysator einer

der aktivsten Metallsulfid-Photokatalysatoren ohne Edelmetall-Kokatalysator. Die festgestellte H_2 -Bildungsgeschwindigkeit übertrefft die der optimierten $Pt-Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ -Probe unter gleichen Reaktionsbedingungen. Diese Studie zeigte, dass die gleichzeitige Beladung eines Halbleiters mit Kokatalysatoren für die Wasserreduktion und -oxidation eine wirksame Strategie zur Verbesserung der Aktivität für die photocatalytische H_2 -Erzeugung sein kann. Daraus ergeben sich neue physikochemische Erkenntnisse für das Design und die Entwicklung von Mehrkomponenten-Photokatalysatoren auf Graphenbasis für solare Umwandlungen.

Eine weitere Strategie basiert auf der Erweiterung der Anregung vom UV- in den sichtbaren und nahen Infrarotbereich des Lichts mithilfe geeigneter Komponenten in ternären Kompositen auf Graphenbasis. Da 45 % bzw. 50 % der Sonnenenergie auf den sichtbaren und nahen Infrarotbereich entfallen, ist die Entwicklung responsiver photocatalytischer Systeme für diese Bereiche sehr wünschenswert. Die Ergebnisse mit ternären Kompositen auf Graphenbasis lassen erwarten, dass dafür neue Mehrkomponentenkomposite mit einem im nahen Infrarotbereich responsiven Photokatalysator sowie einem im sichtbaren Bereich aktiven Halbleiter in Frage kommen. Bis zur Entwicklung von Mehrkomponentenkompositen auf Graphenbasis, die das gesamte Sonnenspektrum für die photocatalytische H_2 -Erzeugung nutzen können, ist es aber noch ein weiter Weg.

3.5. Graphen als p- oder n-Halbleiter in p-n-Heterokontakten

Die Verwendung von p-n-Heterokontakten in Solarzellen wurde für die Trennung von lichtinduzierten Elektronen und Löchern in Betracht gezogen. In einem p-n-Heterokontakt mit einer Raumladungszone werden Elektronen und Löcher vom inneren elektrischen Feld in entgegengesetzte Richtungen getrieben, was zur effektiven Trennung der Elektron-Loch-Paare führt. Es wurde berichtet, dass Halbleiterkomposite mit p-n-Heterokontakt für die räumliche Trennung der photogenerierten Elektronen und Löcher im Nanoraum sorgen, wodurch sich die photocatalytische Effizienz erhöht.^[140,141] Graphenoxid kann als p- oder n-Halbleiter vorliegen, da sich seine Struktur und elektronischen Eigenschaften durch die Manipulation der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen verändern lassen.^[142–145] So kann der Ersatz sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen mit elektronenabgebenden Stickstoff-Funktionen das Graphenoxid in einen n-Halbleiter verwandeln. Da Sauerstoffatome eine höhere Elektronegativität haben als Kohlenstoffatome, kann das Graphenoxid andererseits auch zum p-Material werden. Graphenoxid mit p- oder n-Halbleitereigenschaften ist ein interessantes Material für Halbleiterphotokatalysatoren für die photocatalytische H_2 -Erzeugung bzw. Wasseroxidation. Kürzlich wurde ein GO/TiO_2 -Kompositphotokatalysator mit p-n-Heterokontakt untersucht, der im Bereich des sichtbaren Lichts aktiv war, und dessen GO entweder als p- oder n-Halbleiter fungierte.^[142] Je nach der GO-Konzentration in der Ausgangslösung für die Synthese zeigte das GO im Komposit entweder p- oder n-Halbleitereigenschaften für die wellenlängenabhängige photoelektrische Umwandlung. Zeigte das GO im GO/TiO_2 -

Komposit p-Halbleiterverhalten, dann entstand ein p-n-Heterokontakt im Komposit, was die Trennung der photogenerierten Ladungsträger im GO/TiO₂-Komposit und die Erhöhung der photokatalytischen Aktivität bewirkte.

Wu und Mitarbeiter^[144] berichteten kürzlich von einem aus MoS₂ (p-Typ) und RGO (n-Typ) bestehenden Photokatalysator mit einem nanoskaligen p-n-Kontakt. Entscheidend für die signifikante Verbesserung der photokatalytischen Aktivität für die H₂-Erzeugung war dabei der Kontakt p-MoS₂/n-RGO. Den für den p-n-Kontakt bei der photokatalytischen Aktivität vorgeschlagenen Mechanismus zeigt die Abbildung 13. Bestrahlung mit sichtbarem Licht regte das p-

Rolle von RGO als einem p- oder n-Halbleiter in p-n-Heterokontakten für die Umwandlung von Solarenergie hin.

3.6. Graphen als Photokatalysator

Neben dem Einsatz in Kompositen kommt das Graphenoxid auch selbst als Photokatalysator für die H₂-Erzeugung durch Wasserspaltung in Frage.^[27,143,146] Abhängig vom Oxidationsgrad kann Graphenoxid als p- oder n-Halbleiter auftreten,^[143] und potentiell kann man die Variation des Oxidationsgrades für die Entwicklung von Photokatalysatoren nutzen. Wegen der zurzeit nicht beherrschbaren Oberflächenstruktur des Graphenoxids ist die Entwicklung von Graphenoxid als Photokatalysator für die H₂-Erzeugung allerdings schwierig. Yeh et al.^[27] berichteten von einem GO-Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.4–4.3 eV, der bei Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe ein Photokatalysator für die H₂-Erzeugung aus einer wässrigen Methanollösung war. Selbst in Abwesenheit eines Pt-Kokatalysators wurde über der GO-Probe ständig H₂ erzeugt. Dies wurde damit erklärt, dass bei einem bestimmten Oxidationsgrad die Leitungsbandkante des GO über dem H⁺/H₂-Redoxpotential lag. Bei Bestrahlung haben die Protonen Zugang zu den Kohlenstoffatomen und nehmen photogenerierte Elektronen von diesen auf, sodass die Umwandlung in H₂ erfolgt. Ein neuer Bericht aus der gleichen Gruppe^[143] beschäftigt sich mit Quantenpunkten, die mit Stickstoff dotiert waren (NGO-QDs), als einem effizienten Photokatalysator für die stöchiometrische Wasserspaltung in H₂ und O₂ unter Sonneneinstrahlung. Der NGO-QDs-Photokatalysator mit einer Bandlücke von 2.2 eV bestand aus AB-Stapeln stickstoffdotierter Graphenschichten mit äußeren sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. Diese Struktur ergab photochemische p-n-Dioden und führte zu Ansprechverhalten auf sichtbares Licht. Diese neuen NGO-QDs mit p- und n-Leitfähigkeit können bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht die H₂- bzw. O₂-Erzeugung aus der Wasserspaltung katalysieren. Da der NGO-QDs-Photokatalysator beim photokatalytischen Prozess chemisch stabil bleibt, ist die photokatalytische H₂-Erzeugung mit einem Graphenoxid-Photokatalysator nachhaltig und umweltfreundlich. Die elektronischen Eigenschaften des Graphenoxids hängen von seinem Oxidationsgrad ab, und man kann erwarten, dass die geeignete Einstellung des Oxidationsgrades zur Aktivitätserhöhung für die photokatalytische H₂-Erzeugung beiträgt. Die Steuerung des Oxidationsgrads ist angesichts des komplizierten Prozesses allerdings sehr schwierig. Die Herstellung von qualitativ hochwertigen Graphenoxidblättern, deren Oxidationsgrad steuerbar ist, muss daher noch weiter erforscht werden. Die diskutierten Beispiele zeigen jedoch, dass Graphenspezies als metallfreie, kostengünstige und umweltfreundliche Materialien erfolgversprechende Photokatalysatoren für die Gesamtwasserspaltung durch Sonnenlicht sind.

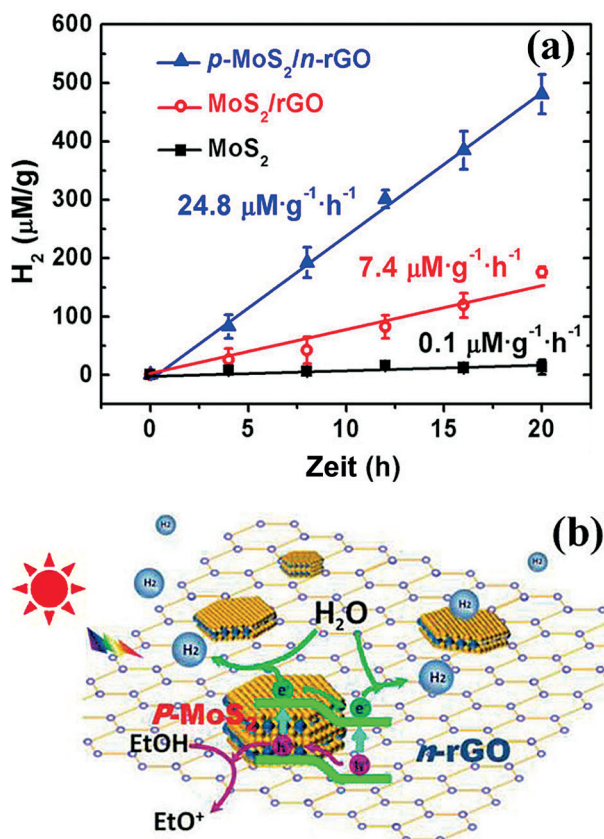


Abbildung 13. a) Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten für die H₂-Erzeugung auf drei Arten von partikulären Photokatalysatoren: MoS₂ einzeln, MoS₂/rGO-Komposit und p-MoS₂/n-rGO-Kontakt. b) Ladungstransfer und -trennung in p-MoS₂/n-rGO-Photokatalysatoren bei Anregung mit simuliertem Sonnenlicht. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [144]. Copyright 2013, American Chemical Society.

MoS₂ und das n-RGO zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren an. Photogenerierte Elektronen mit höheren Energiezuständen werden vom p-MoS₂-Nanoplättchen zum n-RGO transportiert, während im n-RGO vorhandene photogenerierte Löcher vom inneren elektrischen Feld des p-n-Kontakts zum p-MoS₂ getrieben werden, dessen Valenzband höher liegt. Hier trennt der p-n-Kontakt zwischen MoS₂ und RGO die photogenerierten Elektron-Loch-Paare effektiv, woraus eine höhere photokatalytische Effizienz der H₂-Erzeugung resultiert. Die vorgestellten Ergebnisse weisen auf die mögliche

4. Fazit und Ausblick

Auf dem Gebiet der graphenbasierten Photokatalysatoren für die Herstellung von Solarbrennstoffen wurden in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt. Wir haben hier die neuesten Entwicklungen bei effizienten Photokatalysatoren auf Graphenbasis für die photokatalytische CO_2 -Reduktion zu Kohlenwasserstoffen und für die photokatalytische H_2 -Erzeugung durch Wasserspaltung zusammengefasst. Basierend auf der speziellen 2D-Struktur und den günstigen elektronischen Eigenschaften des Graphens, welche die Trennung/Migration photogenerierter Elektronen und Löcher verbessern und den Absorptionsbereich des Lichts vergrößern können, kann der Einbau von Graphen in Halbleiterphotokatalysatoren zu einer effizienteren CO_2 -Umwandlung und schnelleren H_2 -Erzeugung führen. Weiterhin kann das Graphen auch selbst die H_2 -Erzeugung katalysieren und auf diese Weise Edelmetalle ersetzen. Der Nutzung hochaktiver Photokatalysatoren auf Graphenbasis für die Produktion von Solarbrennstoffen stehen trotz beachtlicher Fortschritte noch viele Probleme im Weg.

Erstens sind die Zusammensetzung und Morphologie der Photokatalysatoren auf Graphenbasis für die photokatalytische Leistung entscheidend, doch ihre Herstellung in einer gleichmäßig hohen Qualität im großen Maßstab ist immer noch kompliziert. Deshalb sind Photokatalysatoren auf Graphenbasis von Interesse, deren Morphologien und Zusammensetzungen man auch steuern kann. So ermöglicht die genau definierte 2D-Struktur in einer Fläche-an-Fläche-Anordnung den sehr engen Kontakt zwischen flächigen Photokatalysatoren und Graphenblättern, der die Trennung der photogenerierten Ladungsträger ermöglicht und dadurch die photokatalytische Aktivität für die Produktion von Solarbrennstoffen erhöht.^[147] Die 3D-Nanostruktur von Photokatalysatoren auf Graphenbasis kann die Wechselwirkung zwischen den beiden Kompositen maximieren und einen starken Anstieg der Umwandlungseffizienz für Solarenergie bewirken. Bei Mehrkomponenten-Photokatalysatoren auf Graphenbasis ist zudem durch die Wahl eines Materials mit geeigneter Bandlücke die Ladungstrennung bei unterschiedlichen Niveaus möglich. Für die Leistungsverbesserung bei Photokatalysatoren auf Graphenbasis sind somit effiziente Synthesestrategien für die Erzeugung gut definierter Morphologien und Zusammensetzungen nötig.

Zweitens ist die Herstellung von Solarbrennstoffen mit Photokatalysatoren auf Graphenbasis den meisten anderen photokatalytischen Systemen hinsichtlich ihrer Effizienz noch unterlegen. Bei der photokatalytischen CO_2 -Umwandlung wird zurzeit eine Umwandlungseffizienz für die gekoppelte Wasseroxidation und CO_2 -Reduktion von 1 % erreicht,^[8] was vor allem am Fehlen geeigneter Photokatalysatoren mit idealen Bandlückeneigenschaften zurückzuführen ist. Demgegenüber ist die Effizienz der photokatalytischen H_2 -Erzeugung mit Photokatalysatoren auf Graphenbasis relativ hoch. Die Effizienz der H_2 -Erzeugung durch Gesamtwasserspaltung in reinem Wasser ist allerdings noch weit vom theoretischen Maximum entfernt. Die Wirkungsweise der meisten Photokatalysatoren auf Graphenbasis für die H_2 -Erzeugung beruht auf wasserspaltenden Halbreaktionen mit

Opferreagentien, und es sind nur wenige Beispiele für die Gesamtwasserspaltung bekannt. Das von Amal et al.^[104] entwickelte Z-Schema ($\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$)-(RGO/ BiVO_4) für die Gesamtwasserspaltung durch Anregung mit sichtbarem Licht kann Wasser zu H_2 reduzieren sowie zu O_2 oxidieren. Für eine effizientere photokatalytische H_2 -Erzeugung durch Gesamtwasserspaltung in reinem Wasser ist die Entwicklung von photokatalytischen Z-Schemas auf Graphenbasis erstrebenswert.

Drittens ist der Mechanismus, der die höhere photokatalytische Aktivität der Photokatalysatoren auf Graphenbasis für die Herstellung von Solarbrennstoffen bewirkt, noch nicht ausreichend aufgeklärt. Insbesondere beinhaltet die photokatalytische CO_2 -Reduktion zu Brennstoffen Mehrelektronentransferprozesse und unterschiedliche Redoxpotentiale. In Abhängigkeit von den Redoxpotentialen der photogenerierten Träger können bei der photokatalytischen CO_2 -Umwandlung deshalb viele verschiedene Produkte entstehen, und die Produktselektivität ist mit den chemischen Pfaden der CO_2 -Reduktion verbunden. Um die Selektivität für einen spezifischen Brennstoff verbessern zu können, sollte daher die Funktion des Graphens bei der photokatalytischen CO_2 -Umwandlung genauer erforscht werden. Außerdem sollte die Funktion des Graphens bei der photokatalytischen CO_2 -Umwandlung sorgfältig mit jener bei der photokatalytischen H_2 -Erzeugung durch Wasserspaltung, die bereits umfassend untersucht wurde, verglichen werden. Graphen wurde zuletzt häufig zur Verbesserung der photokatalytischen Leistung für die H_2 -Erzeugung eingesetzt, und seine Funktion in diesem Prozess ist gut dokumentiert. Die Erforschung von Photokatalysatoren auf Graphenbasis für die CO_2 -Reduktion ist demgegenüber erst im Anfangsstadium, und über wesentliche Funktionen des Graphens für die Verbesserung der photokatalytischen CO_2 -Umwandlung herrscht noch Unklarheit. Ein Vergleich der Funktion des Graphens bei der photokatalytischen CO_2 -Umwandlung und bei der H_2 -Erzeugung wird zum besseren Verständnis seines spezifischen Anteils an der Erhöhung der photokatalytischen Aktivität für die Herstellung solarer Brennstoffe beitragen. Weiterhin bedarf der Mechanismus, auf dem die Photokatalysatorwirkung des Graphens und seiner Spezies für die CO_2 -Reduktion zu Methanol und die H_2 -Erzeugung durch Wasserspaltung beruht, weiterer Untersuchungen. Elektrochemische Studien haben bereits gezeigt, dass Graphen und seine Spezies je nach ihrem Oxidationsgrad p- oder n-Leitfähigkeit aufweisen können. Theoretische Studien könnten die Eigenschaften der elektronischen Struktur von Graphen und seinen Spezies perfekt simulieren und tiefere Einblicke in ihre Halbleitereigenschaften gewähren. Ein besseres mechanistisches Verständnis könnte zu wesentlichen Fortschritten bei der Produktion von Solarbrennstoffen mithilfe von Photokatalysatoren auf der Basis von Graphen führen.

Diese Arbeit wurde durch das 973 Programm (2013CB632402), die NSFC (21403079, 51272199, 51320105001, 21433007 und 21177100) und das Deanship of Scientific Research (DSR) of King Abdulaziz University (90-130-35-HiCi) unterstützt.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11350–11366
Angew. Chem. **2015**, *127*, 11508–11524

- [1] P. D. Tran, L. H. Wong, J. Barber, J. S. C. Loo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5902.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [3] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature* **1979**, *277*, 637.
- [4] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253.
- [5] X. B. Chen, S. H. Shen, L. J. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503.
- [6] W. Q. Fan, Q. H. Zhang, Y. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2632.
- [7] P. V. Kamat, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14873.
- [8] A. J. Cowan, J. R. Durrant, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2281.
- [9] K. F. Li, X. Q. An, K. H. Park, M. Khraisheh, J. W. Tang, *Catal. Today* **2014**, *224*, 3.
- [10] M. R. Hoffmann, J. A. Moss, M. M. Baum, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5151.
- [11] A. J. Morris, G. J. Meyer, E. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1983.
- [12] H. Q. Sun, S. B. Wang, *Energy Fuels* **2014**, *28*, 22.
- [13] X. Nie, M. R. Esopi, M. J. Janik, A. Asthagiri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2459; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2519.
- [14] A. D. Handoko, J. W. Tang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 13017.
- [15] S. Rawalekar, T. Mokari, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 12.
- [16] I. V. Lightcap, T. H. Kosel, P. V. Kamat, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 577.
- [17] G. Williams, B. Seger, P. V. Kamat, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1487.
- [18] H. Zhang, X. J. Lv, Y. M. Li, Y. Wang, J. H. Li, *ACS Nano* **2010**, *4*, 380.
- [19] Q. J. Xiang, J. G. Yu, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6575.
- [20] Q. J. Xiang, J. G. Yu, M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 782.
- [21] G. C. Xie, K. Zhang, B. D. Guo, Q. Liu, L. Fang, J. R. Gong, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3820.
- [22] I. V. Lightcap, P. V. Kamat, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2235.
- [23] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666.
- [24] T. N. Lambert, C. A. Chavez, N. S. Bell, C. M. Washburn, D. R. Wheeler, M. T. Brumbach, *Nanoscale* **2011**, *3*, 188.
- [25] Y. H. Ng, A. Iwase, N. J. Bell, A. Kudo, R. Amal, *Catal. Today* **2011**, *164*, 353.
- [26] A. J. Du, Y. H. Ng, N. J. Bell, Z. H. Zhu, R. Amal, S. C. Smith, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 894.
- [27] T. F. Yeh, J. M. Syu, C. Cheng, T. H. Chang, H. S. Teng, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2255.
- [28] X. Q. An, J. C. Yu, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1426.
- [29] L. Han, P. Wang, S. J. Dong, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5814.
- [30] N. Zhang, Y. H. Zhang, Y. J. Xu, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5792.
- [31] Q. J. Xiang, J. G. Yu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 753.
- [32] Y. H. Ng, S. Ikeda, M. Matsumura, R. Amal, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9307.
- [33] H. X. Chang, H. K. Wu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3483.
- [34] D. Chen, H. Zhang, Y. Liu, J. H. Li, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1362.
- [35] N. J. Bell, H. N. Yun, A. J. Du, H. Coster, S. C. Smith, R. Amal, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6004.
- [36] Q. J. Xiang, D. Lang, T. T. Shen, F. Liu, *Appl. Catal. B* **2015**, *162*, 196.
- [37] Y. H. Zhang, Z. R. Tang, X. Z. Fu, Y. J. Xu, *ACS Nano* **2010**, *4*, 7303.
- [38] S. D. Perera, R. G. Mariano, K. Vu, N. Nour, O. Seitz, Y. Chabal, K. J. Balkus, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 949.
- [39] O. Akhavan, E. Ghaderi, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20214.
- [40] Q. J. Xiang, J. G. Yu, M. Jaroniec, *Nanoscale* **2011**, *3*, 3670.
- [41] J. G. Yu, J. Jin, B. Cheng, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3407.
- [42] Y. H. Ng, A. Iwase, A. Kudo, R. Amal, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2607.
- [43] W. G. Tu, Y. Zhou, Z. G. Zou, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4996.
- [44] F. Fresno, R. Portela, S. Suarez, J. M. Coronado, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 2863.
- [45] Y. Izumi, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 171.
- [46] J. G. Yu, J. X. Low, W. Xiao, P. Zhou, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8839.
- [47] L. L. Tan, W. J. Ong, S. P. Chai, A. R. Mohamed, *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 465.
- [48] W. J. Ong, M. M. Gui, S. P. Chai, A. R. Mohamed, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 4505.
- [49] Y. T. Liang, B. K. Vijayan, K. A. Gray, M. C. Hersam, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2865.
- [50] Y. T. Liang, B. K. Vijayan, O. Lyandres, K. A. Gray, M. C. Hersam, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1760.
- [51] W. G. Tu, Y. Zhou, Q. Liu, Z. P. Tian, J. Gao, X. Y. Chen, H. T. Zhang, J. G. Liu, Z. G. Zou, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1215.
- [52] W. G. Tu, Y. Zhou, Q. Liu, S. C. Yan, S. S. Bao, X. Y. Wang, M. Xiao, Z. G. Zou, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1743.
- [53] X. S. Li, Q. A. Wang, Y. B. Zhao, W. Wu, J. F. Chen, H. Meng, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *411*, 69.
- [54] P. Q. Wang, Y. Bai, P. Y. Luo, J. Y. Liu, *Catal. Commun.* **2013**, *38*, 82.
- [55] X. J. Lv, W. F. Fu, C. Y. Hu, Y. Chen, W. B. Zhou, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1753.
- [56] E. P. Gao, W. Z. Wang, M. Shang, J. H. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2887.
- [57] S. W. Liu, J. G. Yu, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4085.
- [58] S. W. Liu, J. G. Yu, B. Cheng, M. Jaroniec, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, *173*, 35.
- [59] J. Zhang, J. G. Yu, Y. M. Zhang, Q. Li, J. R. Gong, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4774.
- [60] S. W. Cao, J. G. Yu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2101.
- [61] J. Zhang, J. G. Yu, M. Jaroniec, J. R. Gong, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4584.
- [62] S. R. Pendlebury, A. J. Cowan, M. Barroso, K. Sivula, J. Ye, M. Grätzel, D. R. Klug, J. Tang, J. R. Durrant, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6304.
- [63] J. Cheng, M. Zhang, G. Wu, X. Wang, J. H. Zhou, K. F. Cen, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 7076.
- [64] V. Tripkovic, M. Vanin, M. Karamad, M. E. Bjorketun, K. W. Jacobsen, K. S. Thygesen, J. Rossmeisl, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9187.
- [65] R. K. Yadav, J. O. Baeg, G. H. Oh, N. J. Park, K. J. Kong, J. Kim, D. W. Hwang, S. K. Biswas, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11455.
- [66] R. K. Yadav, J. O. Baeg, A. Kumar, K. J. Kong, G. H. Oh, N. J. Park, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5068.
- [67] T. S. Wu, L. Y. Zou, D. X. Han, F. H. Li, Q. X. Zhang, L. Niu, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2142.
- [68] H. C. Hsu, I. Shown, H. Y. Wei, Y. C. Chang, H. Y. Du, Y. G. Lin, C. A. Tseng, C. H. Wang, L. C. Chen, Y. C. Lin, K. H. Chen, *Nanoscale* **2013**, *5*, 262.
- [69] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- [70] Q. J. Xiang, B. Cheng, J. G. Yu, *Appl. Catal. B* **2013**, *138*, 299.
- [71] D. Lang, Q. J. Xiang, G. H. Qiu, X. H. Feng, F. Liu, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7245.
- [72] Q. J. Xiang, J. G. Yu, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7355.
- [73] P. Zhou, J. G. Yu, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4920.
- [74] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 242.
- [75] P. Cheng, Z. Yang, H. Wang, W. Cheng, M. X. Chen, W. F. Shangguan, G. F. Ding, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 2224.

- [76] X. Y. Zhang, Y. J. Sun, X. L. Cui, Z. Y. Jiang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 811.
- [77] Z. Khan, T. R. Chetia, A. K. Vardhaman, D. Barpuzary, C. V. Sastri, M. Qureshi, *RSC Adv.* **2012**, 2, 12122.
- [78] J. G. Yu, L. F. Qi, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 13118.
- [79] J. G. Yu, Y. Hai, M. Jaroniec, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 357, 223.
- [80] J. G. Yu, W. G. Wang, B. Cheng, B. L. Su, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6743.
- [81] J. G. Yu, J. Zhang, M. Jaroniec, *Green Chem.* **2010**, 12, 1611.
- [82] W. Q. Fan, Q. H. Lai, Q. H. Zhang, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 10694.
- [83] N. Li, G. Liu, C. Zhen, F. Li, L. L. Zhang, H. M. Cheng, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 1717.
- [84] Q. Li, B. D. Guo, J. G. Yu, J. R. Ran, B. H. Zhang, H. J. Yan, J. R. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10878.
- [85] Q. Li, H. Meng, J. G. Yu, W. Xiao, Y. Q. Zheng, J. Wang, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 1176.
- [86] X. Y. Zhang, H. P. Li, X. L. Cui, Y. H. Lin, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2801.
- [87] L. Jia, D. H. Wang, Y. X. Huang, A. W. Xu, H. Q. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 11466.
- [88] X. J. Lv, W. F. Fu, H. X. Chang, H. Zhang, J. S. Cheng, G. J. Zhang, Y. Song, C. Y. Hu, J. H. Li, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 1539.
- [89] P. Gao, J. C. Liu, S. Lee, T. Zhang, D. D. Sun, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 2292.
- [90] S. X. Min, G. X. Lu, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 25415.
- [91] J. J. Ding, W. H. Yan, W. Xie, S. Sun, J. Bao, C. Gao, *Nanoscale* **2014**, 6, 2299.
- [92] X. R. Cao, G. H. Tian, Y. J. Chen, J. Zhou, W. Zhou, C. G. Tian, H. G. Fu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 4366.
- [93] Y. K. Kim, H. Park, *Appl. Catal. B* **2012**, 125, 530.
- [94] N. Zhang, Y. H. Zhang, X. Y. Pan, M. Q. Yang, Y. J. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 18023.
- [95] J. Zhang, W. T. Zhao, Y. Xu, H. L. Xu, B. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 702.
- [96] A. Mukherji, B. Seger, G. Q. Lu, L. Z. Wang, *ACS Nano* **2011**, 5, 3483.
- [97] S. X. Min, G. X. Lu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37, 10564.
- [98] S. X. Min, G. X. Lu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 13938.
- [99] H. I. Kim, G. H. Moon, D. Monllor-Satoca, Y. Park, W. Choi, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 1535.
- [100] Z. H. Sun, J. J. Guo, S. M. Zhu, L. Mao, J. Ma, D. Zhang, *Nanoscale* **2014**, 6, 2186.
- [101] K. Sayama, R. Yoshida, H. Kusama, K. Okabe, Y. Abe, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 277, 387.
- [102] H. Kato, M. Hori, R. Kenta, Y. Shimodaira, A. Kudo, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1348.
- [103] K. Maeda, *ACS Catal.* **2013**, 3, 1486.
- [104] A. Iwase, Y. H. Ng, Y. Ishiguro, A. Kudo, R. Amal, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11054.
- [105] Y. Sasaki, H. Nemoto, K. Saito, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 17536.
- [106] X. W. Wang, G. Liu, Z. G. Chen, F. Li, L. Z. Wang, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *Chem. Commun.* **2009**, 3452.
- [107] T. Y. Peng, K. Li, P. Zeng, Q. G. Zhang, X. G. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 22720.
- [108] P. Zeng, Q. G. Zhang, T. Y. Peng, X. H. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 21496.
- [109] M. Q. Yang, Y. H. Zhang, N. Zhang, Z. R. Tang, Y. J. Xu, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 3314.
- [110] C. Lavorato, A. Primo, R. Molinari, H. Garcia, *ACS Catal.* **2014**, 4, 497.
- [111] H. I. Kim, S. Kim, J. K. Kang, W. Choi, *J. Catal.* **2014**, 309, 49.
- [112] P. Gao, D. D. Sun, *Appl. Catal. B* **2014**, 147, 888.
- [113] P. D. Tran, S. K. Batabyal, S. S. Pramana, J. Barber, L. H. Wong, S. C. J. Loo, *Nanoscale* **2012**, 4, 3875.
- [114] J. C. Liu, H. W. Bai, Y. J. Wang, Z. Y. Liu, X. W. Zhang, D. D. Sun, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 4175.
- [115] J. Hong, K. Char, B. S. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 3442.
- [116] J. S. Lee, K. H. You, C. B. Park, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 1084.
- [117] H. F. Dang, X. F. Dong, Y. C. Dong, J. S. Huang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 9178.
- [118] X. K. Kong, C. L. Chen, Q. W. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 2841.
- [119] S. P. Lonkar, A. A. Abdala, *J. Thermodyn. Catal.* **2014**, 5, 132.
- [120] M. Pumera, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 668.
- [121] P. Song, X. Y. Zhang, M. X. Sun, X. L. Cui, Y. H. Lin, *Nanoscale* **2012**, 4, 1800.
- [122] P. Zeng, Q. G. Zhang, X. G. Zhang, T. Y. Peng, *J. Alloys Compd.* **2012**, 516, 85.
- [123] Y. G. Lin, C. K. Lin, J. T. Miller, Y. K. Hsu, Y. C. Chen, L. C. Chen, K. H. Chen, *RSC Adv.* **2012**, 2, 11258.
- [124] C. H. Kim, B. H. Kim, K. S. Yang, *Carbon* **2012**, 50, 2472.
- [125] X. J. Bai, L. Wang, Y. F. Zhu, *ACS Catal.* **2012**, 2, 2769.
- [126] Y. H. Zhang, N. Zhang, Z. R. Tang, Y. J. Xu, *ACS Nano* **2012**, 6, 9777.
- [127] A. J. Du, S. Sanvito, Z. Li, D. W. Wang, Y. Jiao, T. Liao, Q. Sun, Y. H. Ng, Z. H. Zhu, R. Amal, S. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4393.
- [128] H. Li, Z. Xia, J. Chen, L. Lei, J. Xing, *Appl. Catal. B* **2015**, 168–169, 105.
- [129] M. Q. Yang, Y. J. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 21724.
- [130] R. Long, N. J. English, O. V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14238.
- [131] L. Zhang, Z. H. Xi, M. Y. Xing, J. L. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 9169.
- [132] X. J. Lv, S. X. Zhou, C. Zhang, H. X. Chang, Y. Chen, W. F. Fu, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 18542.
- [133] B. L. Zhu, B. Z. Lin, Y. Zhou, P. Sun, Q. R. Yao, Y. L. Chen, B. F. Gao, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 3819.
- [134] J. G. Hou, Z. Wang, W. B. Kan, S. Q. Jiao, H. M. Zhu, R. V. Kumar, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 7291.
- [135] X. W. Wang, L. C. Yin, G. Liu, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 3460.
- [136] K. Chang, Z. W. Mei, T. Wang, Q. Kang, S. X. Ouyang, J. H. Ye, *ACS Nano* **2014**, 8, 7078.
- [137] T. T. Jia, A. Kolpin, C. S. Ma, R. C. T. Chan, W. M. Kwok, S. C. E. Tsang, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1185.
- [138] Y. Hou, Z. H. Wen, S. M. Cui, X. R. Guo, J. H. Chen, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 6291.
- [139] J. Zhang, L. F. Qi, J. Ran, J. G. Yu, S. Z. Qiao, *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1301925.
- [140] Y. S. Chen, J. C. Crittenden, S. Hackney, L. Sutter, D. W. Hand, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 1201.
- [141] J. G. Yu, W. G. Wang, B. Cheng, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 2499.
- [142] C. Chen, W. M. Cai, M. C. Long, B. X. Zhou, Y. H. Wu, D. Y. Wu, Y. J. Feng, *ACS Nano* **2010**, 4, 6425.
- [143] T. F. Yeh, C. Y. Teng, S. J. Chen, H. S. Teng, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3297.
- [144] F. K. Meng, J. T. Li, S. K. Cushing, M. J. Zhi, N. Q. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10286.
- [145] Y. Z. Chen, C. Y. Zhang, X. J. Zhang, X. M. Ou, X. H. Zhang, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9200.
- [146] T. F. Yeh, F. F. Chan, C. T. Hsieh, H. S. Teng, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 22587.
- [147] J. X. Low, S. W. Cao, J. G. Yu, S. Wageh, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10768.

Eingegangen am 15. November 2014

Online veröffentlicht am 16. Juni 2015

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck