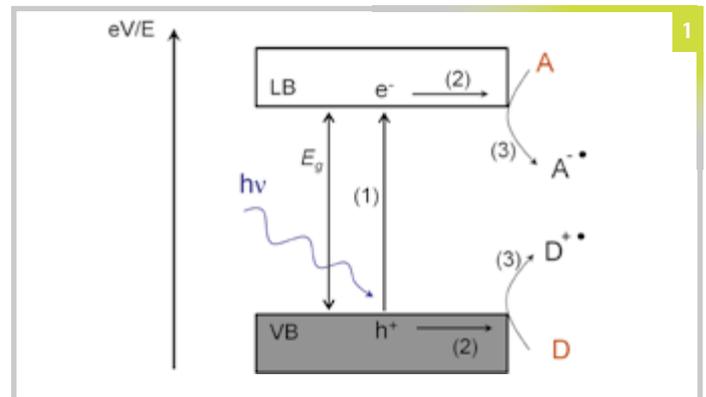


Wasserspaltung und Umweltreinigung

INVERSE OPALE UND SEEIGELFÖRMIGE NANOPARTIKEL ALS SOLARE KATALYSATOREN

In den letzten Jahren ist das wissenschaftliche und technische Interesse an der Anwendung photokatalytischer Systeme stark gewachsen. Die Photokatalyse durch Metalloxide gilt als sehr effizientes Verfahren, mit dem sowohl der Brennstoffmangel als auch die Umweltverschmutzung schon bald beseitigt werden könnte. Wissenschaftler vom Institut für Technische Chemie zeigen, wie die Effizienz von Photokatalysatoren durch neuartige Strukturen verbessert werden kann.

Die Erschließung und Nutzung erneuerbarer Energiequellen ist in Zukunft unerlässlich. Die Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energieträger, wie Wasserstoff, kann Teil einer nachhaltigen Energiewirtschaft werden, die den steigenden globalen Energiebedarf deckt. In einer Stunde erreicht die Erde eine ausreichende Menge an Sonnenenergie, um den gesamten aktuellen globalen Energieverbrauch für ein Jahr zu decken. Gleichzeitig ist die Verschmutzung von Luft und Wasser ein ernstzunehmendes Problem, dem sich unsere Gesellschaft stellen muss. Die Photokatalyse gilt als sehr effizientes Verfahren, um mit Hilfe von Sonnenlicht direkt den Energieträger Wasserstoff durch die photoinduzierte Spaltung von Wasser zu erzeugen, sowie um im Innen- und Außenbereich umweltgefährdende und giftige Umweltschadstoffe abzubauen. Hierbei werden durch Lichtabsorption im halbleitenden Photokatalysatorpartikel reaktive Ladungsträgerpaare erzeugt, die auf der Teilchenoberfläche an geeignete Reaktionspartner übertragen werden und so die beschriebenen Prozesse initiieren. Als Photokatalysatoren dienen partikuläre Halbleiter wie Metalloxide (zum Beispiel TiO_2 , Fe_2O_3 und Bi_2WO_6), welche durch ihre elektronische Struktur in der Lage sind, als Sensi-



bilisatoren für lichtinduzierte Redoxprozesse zu wirken. Eine besonders aussichtsreiche Anwendung photokatalytischer Systeme ist die Bildung von Energieträgern aus organischen Abfallstoffen, also zum Beispiel die Produktion von Wasserstoff unter gleichzeitiger oxidativer Mineralisation organischer Umweltschadstoffe bei der Abwasserbehandlung. Aus Abwasser kann so bei gleichzeitiger Reinigung Energie gewonnen werden.

In der Regel ist der heterogene Photokatalysator ein Halbleiter. Dies bedeutet, dass er eine Bandlücke (E_g) aufweist, die dem energetischen Abstand zwischen der unteren Kante des Leitungsbands (LB) und oberen Kante des Valenzbandes (VB) entspricht. Durch die Absorption von Photonen, deren Energie mindestens der Bandlückenenergie E_g ent-

spricht, können in Halbleitermaterialien Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden; man spricht in diesem Zusammenhang von gebildeten Elektron-Loch-Paaren (e^-/h^+). In der Tat, die lichterzeugten Elektron-Loch-Paare können sich an verschiedenen Reaktionswegen beteiligen:

- Sie können durch strahlende oder nicht-strahlende Rekombination wieder verschwinden;
- sie können an unterschiedlichen Stellen auf der Oberfläche des Halbleiterpartikel eingefangen werden; oder
- sie können mit Molekülen, die an die Halbleiter-Oberfläche adsorbiert sind, reagieren. Die angeregten Elektronen reduzieren dabei adsorbierte Akzeptormoleküle (A), während die Löcher Donormoleküle (D) oxidieren (Abbildung 1).

Bei der Wasserspaltung agieren Protonen (H^+) als Akzeptormoleküle (A), während Hydroxylionen (OH^-) als Donormoleküle (D) fungieren.

Im Falle des photokatalytischen Abbaus von Schadstoffen wird Luftsauerstoff (O_2) durch die lichterzeugten Elektronen reduziert und der Schadstoff durch die Reaktion mit Löchern oxidiert. Die Oxidation des Schadstoffes kann auch auf indirekten Wegen

ist. Dies schränkt die praktische Anwendung von Sonnenlicht stark ein. Außerdem müssen die Rekombinationsreaktionen der durch Lichtabsorption gebildeten Ladungsträger innerhalb des Halbleiters unterdrückt werden, um die photokatalytische Aktivität des Photokatalysators zu erhöhen.

Die Optimierung der strukturellen Eigenschaften von TiO_2 stellt eine Möglichkeit zur er-

streuungs- und Reflektionsverhalten.

Im Arbeitskreis »Photokatalyse und Nanotechnologie« wurden unlängst neue TiO_2 -Nanomaterialien in Form einheitlicher seegelförmiger mesoporöser TiO_2 -Hohlkugeln (SFMH) synthetisiert, die mit eindimensionalen Anatas-Einkristallen in Form von Nanodornen dekoriert sind. Um die Morphologie dieser TiO_2 -Hohlkugeln zu kontrollieren,

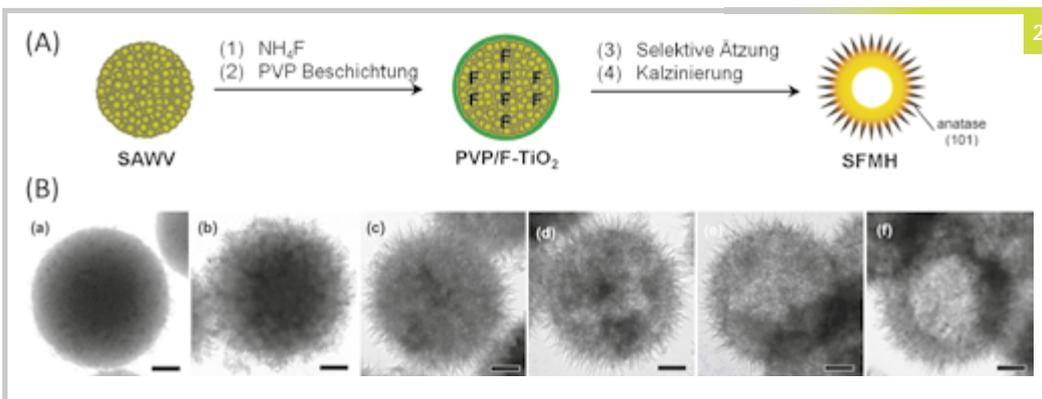


Abbildung 1
Schematische Darstellung des grundlegenden Prinzips der Photokatalyse.
(1) Erzeugung der Ladungsträger (Elektronen und Löcher) durch die Bestrahlung des Halbleiters mit Licht geeigneter Wellenlänge.
(2) Transfer der Ladungsträger zur Oberfläche des Halbleiters.
(3) Elektronentransfer zwischen dem Halbleiter und auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen (Redoxreaktionen).

erfolgen. Hierbei werden zunächst durch die Wasseroxidation so genannte Hydroxylradikale ($\cdot OH$) gebildet, die dann ihrerseits den Schadstoff oxidieren.

Titandioxid gilt derzeit als der vielversprechendste heterogene Photokatalysator, da es ungiftig, langzeitstabil, sowie als Massenchemikalie preiswert in großen Mengen verfügbar ist. Es wird daher allgemein erwartet, dass Titandioxid eine bedeutende Rolle bei der Lösung von Problemen im Energie- und Umweltsektor durch die effiziente Nutzung des Sonnenlichts in technischen Systemen spielen wird. Die Bandlücke (E_g) von TiO_2 Nanopartikeln beträgt etwa 3,2 eV (Elektronenvolt). Das bedeutet, dass die Anregung von Titandioxid nur mit ultraviolett Licht im Wellenlängenbereich unterhalb von 400 nm (Nanometer) möglich

wünschten Effizienzsteigerung dar. Hierzu wurden verschiedene Synthesestrategien entwickelt, um die Kristallstruktur, die Oberfläche, Porosität und die Morphologie von TiO_2 zu optimieren. Der Arbeitskreis »Photokatalyse und Nanotechnologie« des Instituts für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover hat sich in diesem Zusammenhang insbesondere mit dem letztgenannten Forschungsgebiet befasst.

Erfolgsversprechend sind hier beispielsweise Hohlkugeln oder seegelförmige Strukturen, die eine Innovation für die solare Energieumwandlung darstellen. Hervorzuheben sind vor allem ihre außergewöhnlichen Eigenschaften, wie die geringe Dichte, die 3-dimensionale hierarchische Struktur, die große Oberfläche, die monodisperse Natur sowie das ungewöhnliche Licht-

wurden zwei getrennte Verfahren für die Bildung von sphärischem TiO_2 sowie für den Aushöhlungsprozess neu entwickelt.

So werden, wie in *Abbildung 2* dargestellt, zunächst so genannte selbstorganisierte amorphe wasserhaltige TiO_2 -Vollkugeln (SAVV) hergestellt. Im nächsten Schritt erfolgt die selektive Ätzung von selbstorganisierten amorphen wasserhaltigen TiO_2 -Vollkugeln (SAVV) unter Verwendung von Fluoridionen als Ätzmittel und von Polyvinylpyrrolidon (PVP) als Haftmittel (*Abbildung 2*). Durch entsprechende Wahl der experimentellen Parameter gelingt dann im Folgeschritt die Synthese von steuerbaren SFMH mit einstellbaren Kugelgrößen. Auch die Innenräume der Kugeln lassen sich variabel gestalten, das heißt von Voll- und Hohlkugeln bis zu Kern-

Abbildung 2
(A) Schematische Darstellung der Umwandlung von selbstorganisierten amorphen wasserhaltigen TiO_2 Vollkugeln (SAVV) in seegelförmige mesoporöse TiO_2 -Hohlkugeln (SFMH). (B) TEM-Aufnahmen des Übergangs von SAVV zu SFMH beim Ätzen im Zeitintervallen: 1 (a), 2 (b), 3 (c, d), 3.5 (e), 4 (f) Stunden. Die Maßstabsbalken entsprechen jeweils 100 nm.

Quelle: J. H. Pan et al., *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 95–104.

Abbildung 3
Veränderungen der Konzentration von NO, NO₂ und NO_x während der photokatalytischen Tests mit TiO₂ P25 und bzw. mit seeigelförmigem mesoporösen TiO₂ (SFMH).

Quelle: J. H. Pan et al., Adv. Funct. Mater. 24 (2014) 95–104.

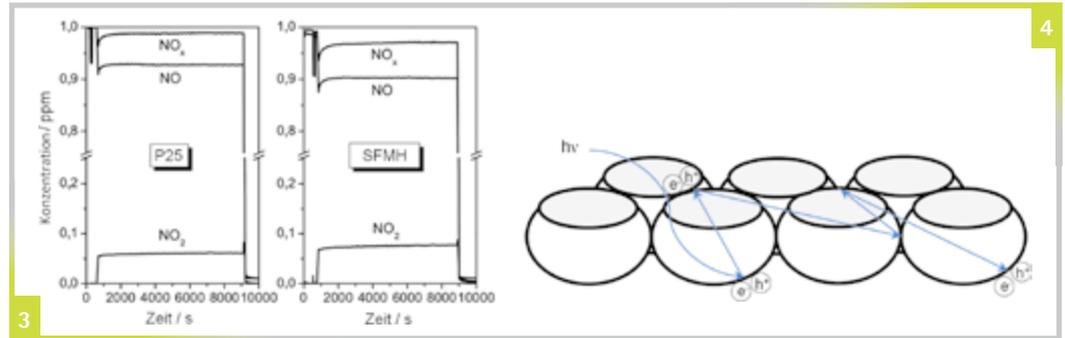


Abbildung 4
Erhöhung der Effektivität des Lichtwegs im Photokatalysator durch die inverse Opal-Konfiguration.

Schale Strukturen ist alles möglich. Die so synthetisierten SFMH haben große Oberflächen von bis zu 128,6 m² g⁻¹ (Quadratmeter pro Gramm Material).

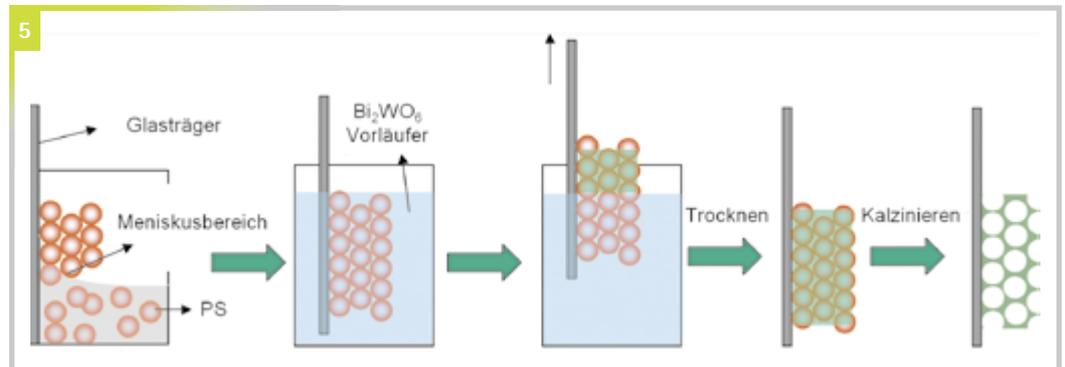
Die so synthetisierten seeigelförmigen mesoporösen TiO₂-Strukturen zeigen hervorragende Effizienzen beispielsweise bei der photokatalytischen Oxidation von Stickstoffmonoxid (NO). Hier wird im Vergleich zum kommerziell erhältlichen Aeroxide TiO₂ P25 eine nahezu doppelt so hohe

- 3) Erzeugung von mehr Ladungsträgern durch die effektive Lichtstreuung im Inneren sowie durch die entsprechende Orientierung der Nanodornen, und
- 4) Erleichterung der Ladungsträgertrennung in den eindimensionalen Anatas-Einkristallnanodornen. Die Konzentrationsabnahme von NO und NO_x sowie die Konzentrationszunahme von NO₂ während eines photokatalytischen Tests für SFMH und P25 sind in *Abbildung 3* dargestellt.

kontinuierlichen Porenkanäle, die sich in der inversen Opalstruktur befinden, den Transport der Edukte zu den aktiven Stellen im Material.

Eine der Schwierigkeiten bei der Herstellung von inversen Opal-Strukturen ist ihre thermische Stabilität. Hohe Temperaturen sind normalerweise für die Kristallisation von Metalloxiden notwendig. Jedoch kann die poröse Struktur der inversen Opale bei einer solchen Hochtemperaturbehandlung zerstört werden.

Abbildung 5
Schematische Darstellung der Herstellung von inversen Bi₂WO₆ Opalen auf Glasträgern.
Quelle: L. Zhang et al., Small 7 (2011) 2714–2720.



Ausbeute erreicht. Diese verbesserte photokatalytische Aktivität von seeigelförmigem mesoporösen TiO₂ kann auf dessen überlegenen strukturellen Eigenschaften zurückgeführt werden. Diese sind:

- 1) Erhöhung der Anzahl an Reaktionsstellen für die Photokatalyse durch die vergrößerte spezifische Oberfläche,
- 2) effizienter Massentransport aufgrund der hierarchischen Architektur,

Inverse Opale bilden eine weitere Struktur, bei der eine Verbesserung der Lichtenergieumwandlungseffizienz des photokatalytischen Prozesses erreicht wird. Diese Effizienzsteigerung kann in diesem Fall durch die verbesserte Wechselwirkung von Licht mit dem Metalloxid, durch eine erhöhte Lichtsammelleffizienz, sowie durch die Wirkung der Mehrfachstreuung in den inversen Opalstrukturen erklärt werden (*Abbildung 4*). Zudem erleichtern die

Im Arbeitskreis »Photokatalyse und Nanotechnologie« des Instituts für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover wurde zum ersten Mal ein einfacher Weg zur Herstellung von inversen Bismuthwolfram-Opalen (Bi₂WO₆), als Beispiel eines ternären Metalloxids, ausgearbeitet. Inverse Bi₂WO₆ Opale wurden unter Verwendung von komplexen amorphen Vorläufern und mit Hilfe der so genannten verdampfungs-

induzierten Selbstorganisationsmethode erhalten. Als Ausgangspunkt dieser Synthese wurden Polystyrolkugeln (PS), die in einer Opal Struktur angeordnet sind, verwendet.

Auf diese Art gelingt es, kristallisiertes Bi_2WO_6 in reiner Phase bei relativ niedriger Temperatur ($450\text{ }^\circ\text{C}$) zu erhalten. Dadurch wird Zerstörung der inversen Opalstruktur ver-

und Salizylsäure unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht untersucht. Die neu synthetisierten inversen Opale weisen höhere photokatalytische Aktivitäten sowohl für den Abbau von Methylenblau als auch von Salizylsäure unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht im Vergleich zu herkömmlichen Bi_2WO_6 Filmen ($n\text{-Bi}_2\text{WO}_6$) auf, die als Referenz hergestellt wurden. Der

Opalstrukturen, die auf Fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO), das heißt auf leitfähigen Glassubstraten abgeschieden wurden, unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht untersucht. Dieses Material zeigte eine etwa dreimal so hohe Aktivität wie normale Bi_2WO_6 Sol/Gel-Filme. Beispielhaft wurde unter Verwendung von inversen Bi_2WO_6 Opalen als Photoanode eine Wasserstoffentwicklungsrate von $1,1\text{ }\mu\text{mol h}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ (das entspricht einem Volumen von einem Viertelliter Wasserstoff, das pro Stunde auf einer von Sonnenlicht bestrahlten Fläche von einem Quadratmeter erzeugt wird) beobachtet (siehe *Abbildung 8*). Besonders fällt auf, dass bei der hier betrachteten photoelektrochemischen Wasserspaltung das Verhältnis vom gebildetem Sauerstoff zu gebildetem Sauerstoff zu dem stöchiometrischen Wert von 2 abweicht. Die geringere Menge an gebildetem Sauerstoff ist auf die höhere Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser und auf die Sauerstoffadsorption auf der Elektrodenoberfläche zurückzuführen.

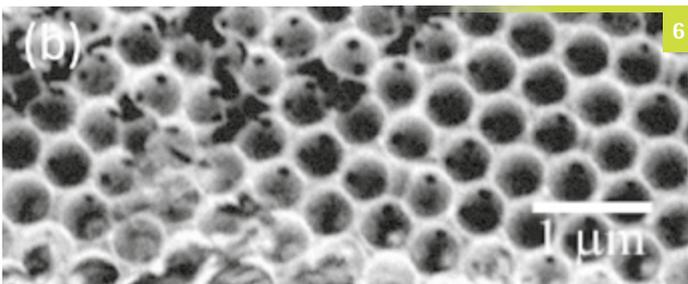
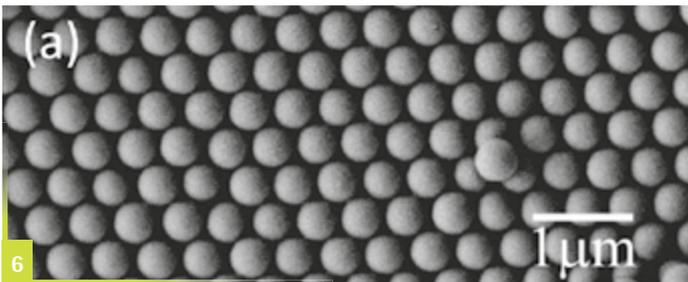


Abbildung 6
TEM-Aufnahmen von: (a) Polystyrolkugeln (PS) als Opal Vorlage, und (b) inversen Bi_2WO_6 Opalen hergestellt bei $450\text{ }^\circ\text{C}$.
Quelle: L. Zhang et al., *Small* 7 (2011) 2714–2720.

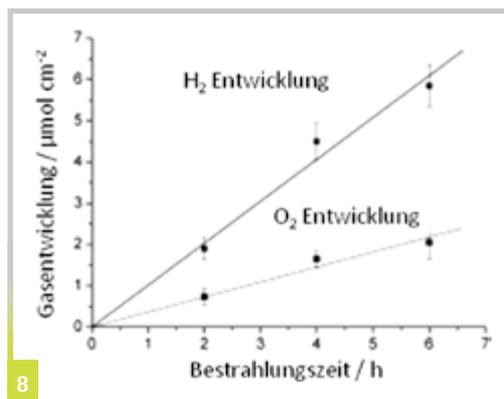
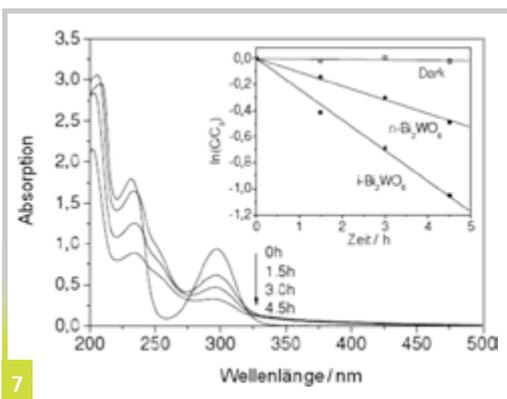


Abbildung 7
UV-vis-Absorptionsspektren von Salizylsäure während des photokatalytischen Abbaus. Die kleine Abbildung zeigt die Abnahme der Salizylsäurekonzentration als Funktion der Bestrahlungszeit ($i\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ ist der inverse Opal, $n\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ ist die Referenz).
Quelle: L. Zhang et al., *Small* 7 (2011) 2714–2720.

mieden. Die Erhöhung der Herstellungstemperatur auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ führt bereits dazu, dass einige Teile der inversen Bi_2WO_6 Opale zerstört werden.

Der Effekt der inversen Opalstruktur auf die photokatalytische Aktivität wurde anhand des Abbaus von Methylenblau

Abbau von Salizylsäure während der Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 400\text{ nm}$) in Anwesenheit von inversen Bi_2WO_6 Opalen ist in *Abbildung 7* gezeigt.

Weiterhin wurde die photoelektrochemische Wasserspaltung an inversen Bi_2WO_6

Solche Verbesserungen der photokatalytischen und photoelektrochemischen Aktivitäten sind durch die verbesserten Lichtsammelleigenschaften sowie durch die kontinuierliche poröse Struktur der inversen Opale zu erklären.

Abbildung 8
Wasserstoffentwicklung an $2\text{D-Bi}_2\text{WO}_6$ als Photoanode bei einer Spannung von $0,4\text{ V}$ gegen Ag/AgCl .
Quelle: L. Zhang et al., *ChemSusChem* 6 (2013) 283–290.



**Prof. Dr. rer. nat. habil.
Detlef Bahnemann**

Jahrgang 1953, ist seit 2002 Arbeitskreisleiter am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover. Seine Arbeitsschwerpunkte sind die Photokatalyse, die Photoelektrochemie, die Nanotechnologie sowie die Mechanismen photochemischer Prozesse. Kontakt: bahnemann@iftc.uni-hannover.de



Dr. Amer Hakki

Jahrgang 1978, ist seit 2007 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis »Photokatalyse und Nanotechnologie« am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover. Seine Arbeitsschwerpunkte sind Anwendungen von photokatalytischen Systemen für Organische Synthesen sowie für den Abbau Organischer Schadstoffe. Kontakt: amerhakki@iftc.uni-hannover.de

Die im Arbeitskreis »Photokatalyse und Nanotechnologie« entwickelten neuartigen Strategien für die Synthese von Strukturen wie seeigelförmigen und mesoporösen Metalloxiden, oder inversen Opalen stellen eine Möglich-



M. Sc. Jenny Schneider

Jahrgang 1985, ist seit 2011 wissenschaftliche Mitarbeiterin im Arbeitskreis »Photokatalyse und Nanotechnologie« am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover. Ihre Arbeitsschwerpunkte sind die Kinetik schneller photokatalytischer Prozesse sowie die Theorie der Photokatalyse. Kontakt: schneid@iftc.uni-hannover.de

keit dar, Photokatalysatoren mit erhöhter Aktivität sowie zur Nutzung von sichtbarem Licht zu erzeugen. Dies ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu effizienteren Systemen für die Solarenergieumwandlung.

**Weiterführende
Literatur**

- M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- T. Ochiai, A. Fujishima, Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Photocatalyst and its Applications for Environmental Purification. *J. Photochem. Photobiol. C* 13 (2012) 247–262.
- J. H. Pan, Qing Wang, D. W. Bahnemann, Hydrous TiO₂ spheres: An Excellent Platform for the Rational Design of Mesoporous Anatase Spheres for Photoelectrochemical Applications. *Catal. Today* (im Druck).
- J. H. Pan, X. Z. Wang, Q. Huang, C. Shen, Z. Y. Koh, Q. Wang, A. Engel, D. W. Bahnemann, Large-scale Synthesis of Urchin-like Mesoporous TiO₂ Hollow Spheres by Targeted Etching and Their Photoelectrochemical Properties. *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 95–104.
- L. Zhang, C. Baumanis, L. Robben, T. Kandiel, D. W. Bahnemann, Bi₂WO₆ Inverse Opals: Facile Fabrication and Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic and Photoelectrochemical Water-Splitting Activity. *Small* 7 (2011) 2714–2720.
- L. Zhang, D. W. Bahnemann, Synthesis of Nanovoid Bi₂WO₆ 2D Ordered Arrays as Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting. *ChemSusChem* 6 (2013) 283–290.