

# **Entwicklung von Zinkoxid-Photokatalysatoren für den Abbau von Luftschadstoffen**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

**Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation

von

**M.Sc. Jonathan Zacharias Bloh**

geboren am 17.09.1983 in Vesbeck

2012

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Detlef W. Bahnemann  
Koreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 12. Oktober 2012

## **Erklärung zur Dissertation**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation „Entwicklung von Zinkoxid-Photokatalysatoren für den Abbau von Luftschadstoffen“ während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht bereits als Diplom-, Master- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, 12. Oktober 2012

Jonathan Zacharias Bloh



# Kurzzusammenfassung

Aufgrund der Verwendung von Verbrennungsmotoren im Straßenverkehr und Emissionen der Industrie ist die Luft, insbesondere in urbanen Regionen, häufig sehr stark durch gesundheitsgefährdende Verbindungen wie Stickoxide belastet. Die Verbesserung der Luftqualität durch die Vermeidung oder den Abbau dieser Schadstoffe ist daher von elementarer Bedeutung für die Lebensqualität und Gesundheit der Bevölkerung. Der Abbau von Luftschadstoffen kann beispielsweise durch Halbleiter-Photokatalyse erfolgen. Bisher entwickelte Photokatalysatoren zeigen allerdings unter Verwendung von Sonnenlicht oder Innenraumbelichtung nur geringe Effizienzen. Daher ist die Entwicklung von verbesserten Materialien für die Photokatalyse ein wichtiges Forschungsgebiet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Zinkoxide synthetisiert, die mit acht verschiedenen Übergangsmetallen (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ru, Ti, Zr) in je mindestens drei Konzentrationen (0,01, 0,1 und 1 at%) modifiziert wurden. Anschließend wurde die photokatalytische Aktivität dieser Proben mithilfe von zwei standardisierten Testverfahren (ISO 22197-1 und 2) untersucht. Die modifizierten Materialien zeigten eine deutlich erhöhte photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit UV-Licht bei fast allen verwendeten Übergangsmetallen. Auf diesem Wege konnte die UV-Aktivität der Proben bis zu einem Faktor von 3,6 gesteigert werden und erreichte somit die selbe Größenordnung wie die verwendeten Titandioxid-Standards.

Bei der Betrachtung dieser Ergebnisse zeigte sich zudem, dass die Aktivität bei der Zugabe einer geringen Menge an Fremdionen zunächst steigt und bei höheren Konzentrationen wieder sinkt. Die daraus resultierende optimale Konzentration betrug je nach verwendetem Element 0,002 bis 0,1 at%. Zur Erklärung dieser Beobachtung wurde ein komplexes Modell entwickelt, das einen Zusammenhang zwischen Aktivität, Dotiergrad und Partikelgröße herstellt. Durch dieses Modell werden nicht nur die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Messwerte, sondern auch die von anderen Autoren veröffentlichten Daten sehr gut beschrieben.

Zusätzlich wurde auch die Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht untersucht. Dabei zeigte sich, dass nur die Ruthenium- und Mangan-modifizierte Zinkoxide auch mit sichtbarer Strahlung aktiviert werden können. Insbesondere die Zinkoxide mit Ruthenium-Modifikation zeigten eine sehr hohe VIS-Aktivität und übertrafen damit alle verwendeten Referenzmaterialien um mindestens 17%. Diese Proben wurden anschließend umfangreich hinsichtlich ihrer chemischen, optischen, elektrochemischen und physikalischen Eigenschaften charakterisiert, um die ablaufenden Prozesse während der Photokatalyse zu verstehen. Mithilfe dieser Erkenntnisse wurden schließlich zwei unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen, um die VIS-Aktivität der Ruthenium- und Mangan-modifizierten Zinkoxide zu erklären.

**Stichworte:** Zinkoxid, Photokatalyse, Luftschadstoffe, sichtbares Licht, ISO 22197-1, ISO 22197-2, Modellierung.



# Abstract

Due to the use of combustion engines in traffic and the emission of industrial facilities, the urban air is often contaminated with harmful compounds such as nitrogen oxides. The improvement of the air quality by prevention or removal of these pollutants is thus of paramount importance for both the living quality and the health of the population. One way to remove air pollutants is to utilize semiconductor photocatalysis. However, current photocatalysts only exhibit rather low efficiencies when employed under solar light or indoor lighting conditions, respectively. The development of improved and more efficient materials for photocatalysis is therefore an important research field.

Within the scope of this work, zinc oxide powders modified with eight different transition metals (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ru, Ti, Zr) in at least three concentrations each (0.01, 0.1 and 1 at%) were synthesized. Subsequently, the photocatalytic activities of these samples were studied using two standardized test methods (ISO 22197-1 and 2). As compared with pure ZnO, the modified materials showed an increased photocatalytic activity under irradiation with UV-light employing almost all of the studied transition metals. With this approach, the UV-activity of the samples could be increased by a factor of 3.6 attaining the same order of magnitude as standard titanium dioxide photocatalysts.

The results also show that the addition of small amounts of foreign ions increases the photocatalytic activity while higher concentrations rather lead to a decline. The resulting optimal concentrations were found to be between 0.002 and 0.1 at%, depending on the employed modification element. To explain these findings, a complex model was developed describing the relationship between photocatalytic activity, doping rate and particle size. This model is not only able to explain the results obtained in this work, but also previously published data by other authors.

Additionally, the photocatalytic activity under irradiation with visible light was investigated. Out of all studied materials, only the ruthenium- and the manganese-modified zinc oxides are capable of utilizing visible light for photocatalysis. Especially, the zinc oxides with ruthenium-modification showed a very high VIS-activity surpassing all of the employed reference materials by at least 17%. These samples have subsequently been characterized concerning their chemical, optical, electrochemical, and physical properties to elucidate the mechanisms responsible for the observed activity. Based on the results of this characterization, two different mechanisms were proposed to explain the VIS-activity of the ruthenium- and the manganese-modified zinc oxides powders, respectively.

**Keywords:** zinc oxide, photocatalysis, air pollutants, visible light, ISO 22197-1, ISO 22197-2, modelling.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>III</b>
<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Zinkoxid . . . . .	3
2.2. Halbleiter-Photokatalyse . . . . .	5
2.3. Strategien zur Nutzung von sichtbarem Licht und Stand der Technik . . . . .	9
<b>3. Experimenteller Teil und Methoden</b>	<b>14</b>
3.1. Synthese . . . . .	14
3.2. Bestrahlungssysteme . . . . .	15
3.3. Acetaldehyd-Abbau . . . . .	16
3.4. Stickstoffmonoxid-Abbau . . . . .	17
3.5. Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	18
3.6. Röntgendiffraktometrie . . . . .	19
3.7. Brunauer-Emmett-Teller-Messung (BET) . . . . .	20
3.8. Diffuse Reflexion . . . . .	20
3.9. Elektrodenpräparation . . . . .	21
3.10. Impedanzspektroskopie und Mott-Schottky-Plots . . . . .	23
3.11. Photostrom . . . . .	24
3.12. Sauerstoff-Reduktionsstrom . . . . .	24
3.13. Suspensionspräparation . . . . .	25
3.14. Hydroxylradikalbestimmung . . . . .	25
3.15. Wasserstoffperoxid-Bestimmung . . . . .	26
<b>4. Ergebnisse</b>	<b>28</b>
4.1. Morphologie und Aussehen . . . . .	28
4.2. Photokatalytischer Abbau von Acetaldehyd . . . . .	29
4.3. Photokatalytische Aktivität beim der Oxidation von Stickstoffmonoxid	33
4.3.1. NO-Oxidation unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht . . . . .	33
4.3.2. NO-Oxidation unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht . . . . .	36
4.4. Röntgendiffraktometrie . . . . .	39
4.5. BET-Oberfläche . . . . .	42
4.6. Optische Eigenschaften . . . . .	44
4.7. Elektrochemische Eigenschaften . . . . .	46
4.7.1. Impedanzspektroskopie . . . . .	46
4.7.2. Photostrom . . . . .	51

4.7.3. Sauerstoffreduktionsstrom . . . . .	55
4.8. Bestimmung der reaktiven Spezies . . . . .	58
4.8.1. Bestimmung der Hydroxylradikalbildung . . . . .	58
4.8.2. Bestimmung der Wasserstoffperoxidbildung . . . . .	62
<b>5. Diskussion</b>	<b>64</b>
5.1. Photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit UV-Licht . . . . .	64
5.1.1. Der optimale Dotiergrad . . . . .	65
5.1.2. Einfluss der Partikelgröße auf den optimalen Dotiergrad . . . . .	69
5.2. Zinkoxid mit Ruthenium-Modifikation . . . . .	73
5.2.1. Die Lokalisation des Rutheniums . . . . .	74
5.2.2. Der Mechanismus der Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht . . . . .	77
5.3. Zinkoxid mit Mangan-Modifikation . . . . .	81
5.3.1. Die Lokalisation des Mangans . . . . .	82
5.3.2. Der Mechanismus der Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht . . . . .	85
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>89</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>94</b>
<b>Anhang</b>	<b>109</b>
A. Verwendete Chemikalien . . . . .	109
B. Bestimmung des Photonenflusses durch Aktinometrie . . . . .	110
C. REM-Bilder . . . . .	112
D. Kalibrationsgeraden . . . . .	114
E. Tauc-Plots . . . . .	115
F. Williamson-Hall-Plots . . . . .	119
G. Strom-Spannungs-Kennlinien . . . . .	123
<b>Publikationsliste</b>	<b>126</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>128</b>

# Abkürzungsverzeichnis

at%	Atomprozent
C	Kondensator (engl. <i>capacitor</i> )
CPE	konstantes Phasenelement (engl. <i>constant phase element</i> )
ITO	Indiumzinnoxid (engl. <i>indium tin oxide</i> )
KC7001	KronoClean 7001
LB	Leitungsband
PMMA	Polymethylmethacrylat
R	Widerstand (engl. <i>resistor</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskop
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (engl. <i>reversible hydrogen electrode</i> )
UV	Ultraviolettes Licht ( $315 \text{ nm} \leq \lambda < 380 \text{ nm}$ )
VB	Valenzband
VIS	Sichtbares Licht ( $380 \text{ nm} \leq \lambda < 760 \text{ nm}$ )
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>x-ray diffraction</i> )

## Physikalische Konstanten<sup>[1]</sup>

$c_0$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ( $299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$ )
$e$	Elementarladung ( $1,602\,176\,487 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )
$F$	Faraday-Konstante ( $96\,485,3399 \text{ C mol}^{-1}$ )
$h$	Plancksches Wirkungsquantum ( $6,626\,068\,96 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ )
$k_B$	Boltzmann-Konstante ( $1,380\,650\,4 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )
$m_e$	Elektronenmasse ( $9,109\,382\,15 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ )
$N_A$	Avogadrozahl ( $6,022\,141\,79 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
$R$	allgemeine Gaskonstante ( $8,314\,472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante ( $8,854\,187\,817 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ )

## Formelzeichen

$a$	Gitterkonstante $a$ ( $\text{\AA}$ )
$A$	Fläche ( $\text{m}^2$ )
$B$	Halbwertsbreite (rad)
$c$	Konzentration ( $\text{mol L}^{-1}$ )
$c$	Gitterkonstante $c$ ( $\text{\AA}$ )
$C$	Kapazität ( $\text{F cm}^{-2}$ )
$C_{SC}$	Raumladungskapazität ( $\text{F cm}^{-2}$ )
$d$	Schichtdicke (cm)

$d$	Partikeldurchmesser (nm)
$d_{hkl}$	Abstand der Netzebenen (Å)
$E_0$	Standardpotential (V vs. RHE)
$E_{BG}$	Bandlückenenergie (eV)
$f$	Verdünnungsfaktor
$f_a$	Agglomerationsfaktor
$I$	Lichtintensität ( $\text{W m}^{-2}$ )
$I(\lambda)$	Lampenspektrum ( $\text{W nm}^{-1} \text{m}^{-2}$ )
$I_{O_2}$	Sauerstoffreduktionsstrom ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
$I_{ph}$	Photostrom ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )
$K_s$	Scherrer-Formfaktor
$m$	Steigung ( $\text{cm}^4 \text{F}^{-2} \text{V}^{-1}$ )
$m_e^*$	Effektive Masse der Elektronen (kg)
$n$	Übergangskoeffizient
$n$	Anzahl der Netzebenen
$M$	molare Masse ( $\text{g mol}^{-1}$ )
$n_d$	Anzahl der Dotieratome pro Partikel
$N_D$	Donordichte ( $\text{cm}^{-3}$ )
$N_{LB}$	Zustandsdichte im Leitungsband ( $\text{cm}^{-3}$ )
$p$	Druck (Pa)
$P(0)$	Wahrscheinlichkeit für ein Partikel ohne Dotieratom
$Q$	CPE-Scheinkapazität ( $\text{F s}^{1-\alpha}$ )
$r_d$	Dotiergrad
$r_{Fe}$	Rate an gebildetem Eisen(II) ( $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ )
$R_\infty$	diffuse Reflexion
$S$	Selektivität
$S_{BET}$	BET-Oberfläche ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$S_{XRD}$	Oberfläche auf Basis der Kristallitgröße ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$t$	Zeit (s)
$T$	Temperatur (K)
$T(\lambda)$	Transmissionspektrum
$U$	angelegtes Elektrodenpotential (V vs. RHE)
$U_{O_2}$	Einsatz des Sauerstoffreduktionsstroms (V vs. RHE)
$U_{ph}$	Einsatz des Photostroms (V vs. RHE)
$U_{LB}$	Leitungsbandpotential (V vs. RHE)
$U_F$	Ferminiveau (V vs. RHE)
$U_{FB}$	Flachbandpotential (V vs. RHE)
$U_{VB}$	Valenzbandpotential (V vs. RHE)
$V$	Volumen (L)
$V_{EZ}$	Volumen einer Einheitszelle (Å <sup>3</sup> )
$\dot{V}$	Volumenstrom ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )
$\alpha$	CPE-Koeffizient
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\epsilon_{Ferrouin}$	molarer Extinktionskoeffizient des Ferrouin-Komplexes ( $11\,371 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
$\epsilon_{def}$	Gitterdeformation

$\lambda$	Wellenlänge (nm)
$\bar{\lambda}$	durchschnittliche Wellenlänge (nm)
$\nu$	Frequenz = $c_0/\lambda$ ( $s^{-1}$ )
$\Phi$	Photonenfluss ( $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ )
$\phi$	Volumenanteil
$\phi(\lambda)$	wellenlängenabhängige Quanteneffizienz
$\sigma$	Standardabweichung
$\rho$	Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )
$\theta$	Beugungswinkel (rad)
$\xi$	Photoneneffizienz



# 1. Einleitung und Zielsetzung

Unsere Atemluft ist eine der grundlegendsten und bedeutendsten Ressourcen der Menschheit und die Luftqualität ist somit von entscheidender Bedeutung für die Lebensqualität und die Gesundheit der Bevölkerung. Insbesondere die durch Verbrennungsprozesse in der Industrie und im Straßenverkehr gebildeten Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) stellen jedoch zunehmend eine Gefahr für die Luftqualität und dadurch ein gesundheitliches Risiko dar. Dementsprechend gelten seit dem 1.1.2010 verbindliche Grenzwerte für die Stickoxid-Belastung<sup>[2]</sup>, die die Kommunen und Städte dazu zwingen, die Konzentration dieser Schadstoffe zu reduzieren. Dies kann beispielsweise durch präventive Maßnahmen geschehen, wie die Reduzierung des Verkehrsaufkommens oder die Einrichtung von Umweltzonen. Alternativ können die Schadstoffe auch aktiv aus der Luft entfernt werden. Ein Verfahren für diese Vorgehensweise ist die Halbleiter-Photokatalyse. Durch die Nutzung von Licht- bzw. Sonnenenergie können photokatalytisch modifizierte Oberflächen (z.B. Fassaden, Plastersteine oder Lärmschutzwände) reaktive Sauerstoffspezies bilden und dadurch Luftschadstoffe abbauen. Im Gegensatz zu vielen anderen Methoden stellt die Photokatalyse dabei eine einfache, wartungsarme und saubere Methode dar, Schadstoffe nachhaltig aus der Luft zu entfernen.

Auch in Innen- und Wohnräumen stellen Luftschadstoffe häufig ein gesundheitliches Risiko dar. Dabei handelt es sich in der Regel um flüchtige organische Substanzen wie beispielsweise Formaldehyd, die unter anderem als Ausgasungen von Kunststoffen und Holzprodukten entstehen. Auch diese Luftschadstoffe können photokatalytisch abgebaut werden. Hier bietet sich beispielsweise die Integration eines Photokatalysators in eine Wandfarbe an.<sup>[3]</sup>

Typische Photokatalysatoren wie Titandioxid und Zinkoxid können allerdings aufgrund ihrer großen Bandlücke nur ultraviolettes Licht für die Photokatalyse nutzen. Dieser Umstand schränkt die Verwendung dieser Materialien stark ein, da Innenraumbeleuchtung in der Regel gar kein und Sonnenlicht nur einen sehr geringen Teil UV-Licht enthält. Daher stand in den letzten Jahren die Entwicklung von Photokatalysatoren, die auch sichtbares Licht nutzen können, im Mittelpunkt von intensiven Forschungs- und Entwicklungsarbeiten.

Der überwiegende Anteil dieser Forschung konzentrierte sich dabei auf Titandioxid, da es eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften und eine hohe photokatalytische Aktivität aufweist. Diese Arbeiten haben schließlich auch zu der Entwicklung von einigen kommerziellen Photokatalysatoren geführt, die sichtbares Licht nutzen können. Dazu wurde das Titandioxid mit Stickstoff, Kohlenstoff oder Schwefel dotiert oder mit Übergangsmetallkationen wie  $\text{Fe}^{3+}$  modifiziert. Unglücklicherweise sind die photokatalytischen Aktivitäten dieser Materialien unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht aber noch sehr gering, sodass auf diesem Gebiet immer noch Verbesserungen notwendig sind.

Da Titandioxid jedoch schon so intensiv untersucht wurde, konzentrieren sich viele Arbeitsgruppen zunehmend auf andere Materialien, die hinsichtlich ihrer photokatalytischen Eigenschaften bislang wenig untersucht wurden und daher noch unentdecktes Potential besitzen können. Aus diesem Grund beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit Zinkoxid als Photokatalysator. In Hinblick auf die Modifizierung zur Nutzung von sichtbarem Licht in der Photokatalyse ist Zinkoxid bisher relativ unerforscht. Es gibt einige Arbeiten zur Dotierung von Zinkoxid mit Stickstoff<sup>[4]</sup> oder Kohlenstoff<sup>[5]</sup> sowie mit Übergangsmetallen wie Cobalt<sup>[6]</sup>, Kupfer<sup>[7]</sup>, Mangan<sup>[8]</sup> und Nickel<sup>[9]</sup>. Diese Arbeiten berichten alle eine Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht, allerdings macht die Verwendung von unterschiedlichen Testverfahren und das Fehlen von geeigneten Referenzmaterialien einen Vergleich mit den bereits bekannten Photokatalysatoren und eine entsprechende Bewertung unmöglich.

Das Thema der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetall-modifizierten Zinkoxiden mit dem Ziel, einen Photokatalysator zu entwickeln, der Luftschadstoffe möglichst effizient abbauen kann. Dafür werden Zinkoxide mit acht verschiedenen Übergangsmetallen (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ru, Ti, Zr) in unterschiedlichen Konzentrationen modifiziert, um die Aktivität unter Bestrahlung mit UV-Licht zu verbessern oder im optimalen Fall sogar eine Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu erreichen.

Mit zwei verschiedenen Verfahren wird direkt untersucht, ob sich die synthetisierten Materialien zum Abbau von Luftschadstoffen eignen. Zum einen wird der Abbau von Acetaldehyd untersucht, das als Modellsubstanz für flüchtige organische Verbindungen dient, die häufig in Innenraumluft auftreten. Zusätzlich wird die Oxidation von Stickstoffmonoxid analysiert. Diese Verbindung stellt einen der problematischsten Luftschadstoffe in der Außenluft dar, insbesondere in urbanen Regionen. Um einen Vergleich mit den Daten anderer Studien zu ermöglichen, wird in beiden Fällen eine standardisierte, gut dokumentierte Messmethode verwendet und es werden mehrere kommerziell verfügbare Photokatalysatoren als Referenzmaterial eingesetzt. Dabei ist sowohl eine verbesserte Abbaueffizienz unter Verwendung von UV-Licht von Interesse, als auch die Entwicklung eines Photokatalysators, der auch sichtbares Licht nutzen kann.

Anschließend wird ein theoretisches Modell entwickelt, um die experimentellen Ergebnisse dieses Aktivitätstests zu beschreiben. Zudem wird versucht, auch die publizierten Daten von anderen Autoren in das Modell zu integrieren und so einen allgemeinen Zusammenhang zwischen Aktivität und Eigenschaften eines Photokatalysators herzustellen.

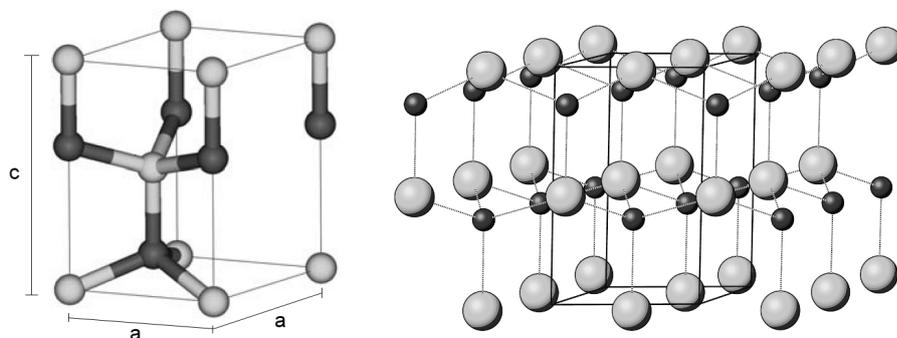
Neben der photokatalytischen Aktivität ist zudem auch das Verständnis der ablaufenden Prozesse im Halbleiter während der Photokatalyse von Interesse. Das Verständnis dieser Mechanismen kann helfen, in der Zukunft noch effizientere, maßgeschneiderte Photokatalysatoren zu entwickeln. Dazu werden die synthetisierten Materialien hinsichtlich ihrer optischen, chemischen, elektrochemischen und physikalischen Eigenschaften charakterisiert, um Informationen über die ablaufenden Prozesse während der Photokatalyse zu erlangen und schließlich Modelle und Mechanismen vorzuschlagen, um diese Ergebnisse zu erklären.

## 2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit vorgestellt. Dabei wird zunächst im ersten Abschnitt auf Zinkoxid als Material eingegangen und die chemischen und physikalischen Eigenschaften erläutert. In Abschnitt 2.2 wird anschließend das Prinzip und die Anwendungen der Halbleiter-Photokatalyse dargestellt. Schließlich wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels erläutert, welche Strategien es gibt, um auch sichtbares Licht für die Photokatalyse zu nutzen und es wird der aktuelle Stand der Technik erarbeitet.

### 2.1. Zinkoxid

Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) ist eine binäre chemische Verbindung aus Zink und Sauerstoff, die in der Natur ausschließlich in Form des Minerals Zinkit vorkommt. Aufgrund von Mangan- und Eisenverunreinigungen ist dieses Mineral aber in der Regel gelblich oder rötlich verfärbt und wird daher auch häufig als  $(\text{Zn},\text{Mn},\text{Fe})\text{O}$  angegeben.<sup>[10]</sup> Industriell wird Zinkoxid dagegen aus metallischem Zink oder anderen Zinkerzen wie Sphalerit ( $\text{ZnS}$ ) oder Smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ) gewonnen. Mit einem Massenanteil von etwa 70 ppm in der Kontinentalkruste ist Zink ein relativ häufiges Element.<sup>[11]</sup>



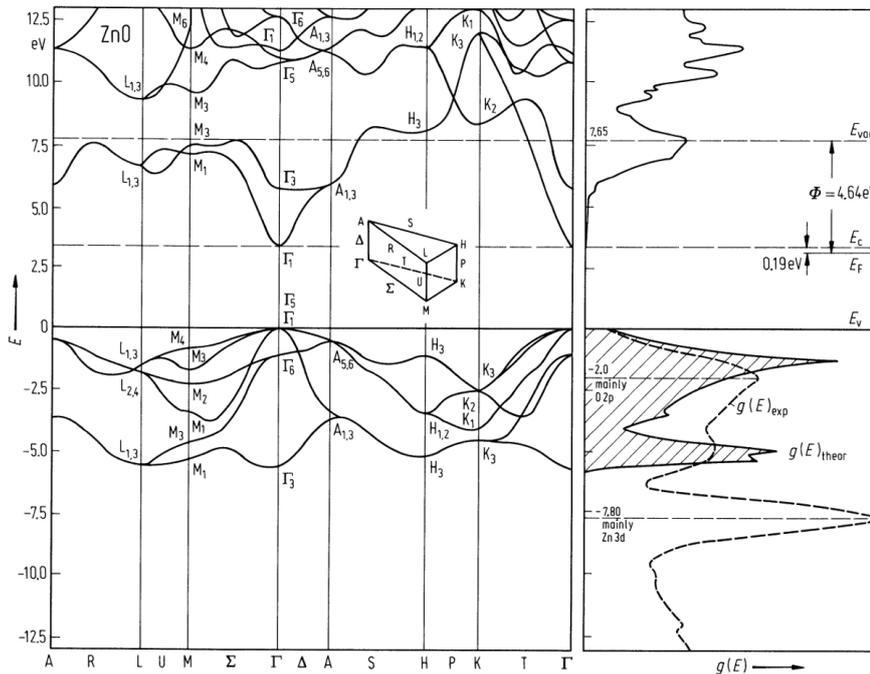
**Abbildung 2.1.:** Die Einheitszelle (links) und ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur (rechts) von Zinkoxid in der Wurtzit-Struktur. Sauerstoffatome sind grau und Zinkatome schwarz gekennzeichnet. Auszug aus KLING-SHIRN et al.<sup>[10]</sup>, Copyright WILEY-VCH (2007).

Zwar kann Zinkoxid durch Wachstum auf einem geeigneten Substrat auch in der kubischen Zinkblende-Struktur vorliegen oder unter hohem Druck in der kubischen Steinsalz-Struktur stabilisiert werden, aber in der Regel und mit großer Präferenz kristallisiert Zinkoxid in der hexagonalen Wurtzit-Struktur. In dieser in Abbildung 2.1 dargestellten Struktur ist jedes Zinkkation jeweils von vier Sauerstoffanionen umgeben

und umgekehrt. Entlang der  $c$ -Achse wechseln sich Lagen aus Zink- und Sauerstoffionen in hexagonal dichtesten Kugelpackungen ab. Dadurch bestehen die Stirnflächen entweder exklusiv aus  $\text{Zn}^{2+}$ - oder  $\text{O}^{2-}$ -Ionen und sind entsprechend stark polar. Im Gegensatz zu vielen anderen Materialien ist dieser Zustand relativ stabil und es findet keine Oberflächenrestrukturierung statt. An den Seitenflächen wechseln sich Zink- und Sauerstoffionen dagegen ab und diese Flächen sind entsprechend unpolar.<sup>[12]</sup> Die Zn-O-Bindung hat einen teilweise ionischen Charakter und eine Länge von 193 pm<sup>[13]</sup>. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 3,250 \text{ \AA}$  und  $c = 5,207 \text{ \AA}$  und damit ist das Verhältnis  $a/c = 1,60$  sehr nah am idealen Wert von  $\sqrt{8/3} \approx 1,63$ .<sup>[10,14]</sup>

Die Punktgruppe entspricht je nach Notation  $6mm$  oder  $C_{6v}$  und die Raumgruppe  $P6_3mc$  oder  $C_{6v}^4$ . Aus der fehlenden Inversionssymmetrie resultiert, dass Zinkoxid piezo- und pyroelektrisch ist. Diese Eigenschaft wird beispielsweise bei Nanoaktuatoren und Sensoren genutzt.

Zinkoxid ist thermisch stabil und es finden auch keine Phasenumwandlungen wie beispielsweise beim Titandioxid statt, da die Wurtzit-Struktur unter normalen Druckbedingungen über den gesamten Temperaturbereich die thermodynamisch günstigste Phase ist.<sup>[10]</sup> Es ist oxidationsbeständig und als amphoterer Oxid praktisch unlöslich in Wasser, löst sich allerdings in Säuren und Basen unter Bildung von Zinkionen und Zinkatkomplexen. Die höchste chemische Stabilität in wässriger Lösung weist Zinkoxid bei einem pH-Wert von 10,3 auf.<sup>[15]</sup>



**Abbildung 2.2.:** Die berechnete Bandstruktur und Zustandsdichte von Zinkoxid. Auszug aus BLOOM et al.<sup>[16]</sup> und GOPEL et al.<sup>[17]</sup>, Copyright WILEY-VCH (1973) und Elsevier B.V. (1980).

Zinkoxid ist ein Halbleiter, dessen Bandstruktur in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Wie dort zu erkennen ist, handelt es sich um einen direkten Halbleiter mit einer Bandlücke

von 3,2 eV<sup>[18]</sup>. Dabei wird die Leitungsbandkante durch die 4s-Orbitale der Zn<sup>2+</sup>-Ionen und die Valenzbandkante aus den 2p-Orbitalen der O<sup>2-</sup>-Ionen gebildet. Das Valenzband ist zusätzlich das hexagonale Kristallfeld und durch Spin-Bahn-Wechselwirkung in die drei Subbänder A, B und C aufgespalten, deren Energiedifferenz allerdings klein gegenüber der Bandlücke ist.<sup>[10]</sup>

Infolge seiner großen Bandlücke und der voll besetzten *d*-Orbitale ist kristallines Zinkoxid farblos und transparent.<sup>[10]</sup> Pulverförmiges Zinkoxid ist dagegen weiß und besitzt einen hohen Brechungsindex und stellt daher neben Titandioxid eines der wichtigsten Weißpigmente dar.<sup>[19]</sup> Die Bandlückenenergie entspricht mit 3,2 eV UV-Licht mit einer Wellenlänge von etwa 390 nm, daher ist Zinkoxid ein exzellenter UV-Absorber und wird aus diesem Grund unter anderem in Sonnenschutzmitteln eingesetzt.<sup>[20]</sup>

Zinkoxid ist ein natürlicher n-Halbleiter, dessen Überschuss an Elektronen durch Sauerstofffehlstellen hervorgerufen wird.<sup>[10]</sup> Die Anzahl der Sauerstofffehlstellen und damit der Grad der n-Dotierung ist dabei unter anderem abhängig vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur während der Synthese. Die n-Dotierung kann darüber hinaus relativ leicht durch Dotierung mit Elektronendonatoren wie beispielsweise Aluminium gesteigert werden. So können transparente, leitfähige Schichten präpariert werden, die eine preislich günstigere Alternative zum häufig verwendeten Indiumzinnoxid (ITO) darstellen. Eine p-Dotierung von Zinkoxid ist dagegen nicht so einfach zu erreichen und Gegenstand aktueller Forschung, da dies eine Voraussetzung für viele elektronische Anwendungen ist.<sup>[21]</sup>

Aufgrund seiner halbleitenden Eigenschaften kann Zinkoxid unter anderem als Photokatalysator verwendet werden, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird.

## 2.2. Halbleiter-Photokatalyse

Das fundamentale Prinzip der Halbleiter-Photokatalyse ist die Eigenschaft der verwendeten Materialien, Photonen zu absorbieren und dabei reaktive Elektron-Loch-Paare zu bilden, die in der Lage sind, die meisten organischen und anorganischen Verbindungen zu mineralisieren. Dieses Phänomen ist die Grundlage für eine Vielzahl von aktuellen und geplanten Anwendungen in unterschiedlichen Bereichen, unter anderem in der Oberflächentechnik, in der Dekontamination von Luft und Abwasser und in der Medizin.

Wenn ein Halbleiter ein Photon mit einer Energie gleich oder größer seiner Bandlücke absorbiert, wird ein Elektron aus dem Valenz- in das Leitungsband angehoben. Zeitgleich entsteht eine positiv geladene Elektronenfehlstelle, ein Loch ( $h_{vb}^+$ ), im Valenzband.<sup>[22]</sup> Die Rekombination dieser beiden Ladungsträger führt zur Entstehung von Wärme oder zur Reemission eines Photons. Gelangen dieses Spezies jedoch an die Oberfläche, so können sie eine Reihe von Reaktionen mit an der Oberfläche adsorbierten Molekülen eingehen. Die bedeutendste dieser Reaktionen ist die Oxidationsreaktion, da das durch Lichtabsorption generierte Loch im Valenzband ein ausreichend hohes Redoxpotential ( $\approx 3,0$  V vs. RHE bei TiO<sub>2</sub>, ZnO<sup>[23]</sup>) besitzt, um die meisten organischen Verbindungen zu oxidieren. Diese Oxidation kann entweder direkt an der Halbleiteroberfläche mit den Löchern ablaufen<sup>[24]</sup> oder durch verschiedene aktive

Sauerstoffspezies vermittelt werden, die durch Reaktion der Löcher mit Wasser entstehen. Zu diesen aktiven Spezies gehören unter anderem Hydroxylradikale ( $\bullet\text{OH}$ ), Singulett-Sauerstoff und Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).<sup>[25-29]</sup> Um die Elektroneutralität zu wahren, ist für die Oxidation auch immer eine Reduktion notwendig. Allerdings sind die Leitungsbandelektronen ( $e_{cb}$ ) mit einem Redoxpotential von  $\approx -0,3\text{V}$  vs. RHE (bei  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$ <sup>[18,23]</sup>) bestenfalls milde Reduktionsmittel. Daher bleibt in Abwesenheit eines alternativen Oxidationsmittels nur molekularer Sauerstoff als Elektronenakzeptor. Dieser bildet durch Reaktion mit den Leitungsbandelektronen allerdings seinerseits wieder Oxidationsmittel wie Superoxidradikale ( $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$ ) und Wasserstoffperoxid.<sup>[22]</sup> Daher ist die Photokatalyse in Bezug auf organische Verbindungen hauptsächlich ein oxidativer Prozess, reduziert wird in der Regel lediglich der molekulare Sauerstoff. Die wichtigsten Redoxprozesse, die bei der Photokatalyse stattfinden, sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Neben den dort aufgelisteten Reaktionen sind noch viele weitere Reaktionen möglich, allerdings ist allgemein akzeptiert, dass Hydroxylradikale das Hauptprodukt der Oxidation und Superoxidradikale und Wasserstoffperoxid die Hauptprodukte der Reduktion sind.<sup>[23,29,30]</sup>

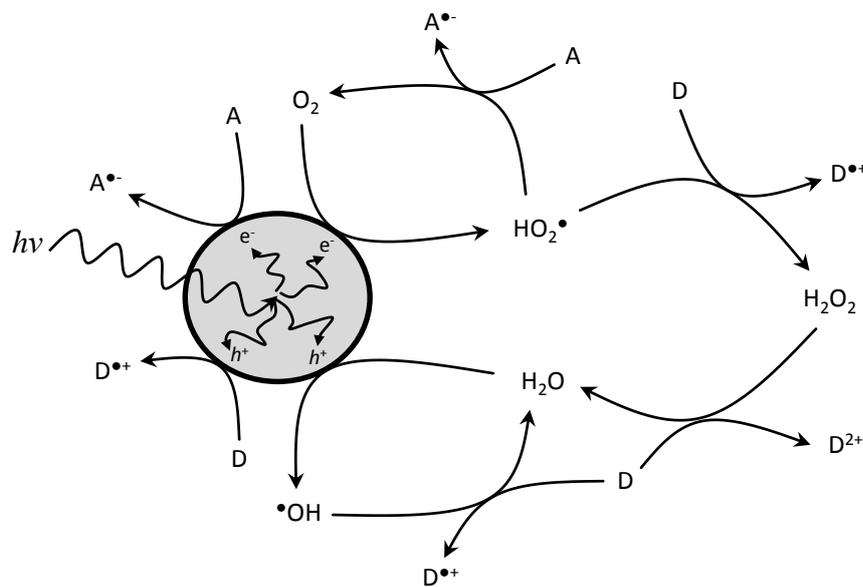
**Tabelle 2.1.:** Eine Übersicht über die wichtigsten Reaktionen, die bei der Photokatalyse stattfinden. A = Elektronenakzeptor, D = Elektronendonator, Hl = Halbleiter.

Bildung von Elektron-Loch-Paaren	$h\nu$ ( $E \geq E_{BG}$ )	$\xrightarrow{\text{Hl}}$	$e_{cb}^- + h_{vb}^+$
Reduktion eines Akzeptors A	$A + e_{cb}^-$	$\longrightarrow$	$A \cdot^-$
Oxidation eines Donors D	$D + h_{vb}^+$	$\longrightarrow$	$D \cdot^+$
Rekombination	$e_{cb}^- + h_{vb}^+$	$\longrightarrow$	$h\nu$ oder $\Delta$
	$A \cdot^- + h_{vb}^+$	$\longrightarrow$	$A + \Delta$
	$D \cdot^+ + e_{cb}^-$	$\longrightarrow$	$D + \Delta$
Bildung von Hydroxylradikalen	$\text{H}_2\text{O} + h_{vb}^+$	$\longrightarrow$	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+$
Bildung von Superoxidradikalen	$\text{O}_2 + e_{cb}^-$	$\longrightarrow$	$\text{O}_2\cdot^-$
Protonierung von Superoxidradikalen	$\text{O}_2\cdot^- + \text{H}^+$	$\rightleftharpoons$	$\text{HO}_2\cdot$
Bildung von Singulett-Sauerstoff	$\text{O}_2\cdot^- + h_{vb}^+$	$\longrightarrow$	$^1\text{O}_2$ oder $\text{O}_2$
Bildung von Wasserstoffperoxid	$\text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ + e_{cb}^-$	$\longrightarrow$	$\text{H}_2\text{O}_2$

Weiterhin ist es möglich, dass ein Molekül zunächst durch Löcher oxidiert und anschließend durch Leitungsbandelektronen wieder reduziert wird. Dies wäre ein Sonderfall der Rekombination, der unter anderem auch zur Entstehung von Singulett-Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ) führen kann.<sup>[28,29]</sup> Die Rekombination von Ladungsträgern, sowohl innerhalb des Halbleiters als auch an der Oberfläche durch adsorbierte Moleküle, ist eines der größten Hindernisse für eine effektive Nutzung der Photokatalyse. Die Fixierung von Ladungsträgern durch Elektronen- oder Lochfangstellen (engl. *traps*) kann die Rekombinationshäufigkeit reduzieren. In einigen Fällen wird zudem versucht, durch die Zugabe eines Kokatalysators, wie z.B. Platin, die Ladungstrennung weiter zu verbessern. Trotzdem sind die in der Praxis erreichten Quantenausbeuten in der Regel sehr gering und erreichen von Sonderfällen abgesehen nur den einstelligen Prozentbereich. Das bedeutet, dass die überwiegende Mehrzahl an absorbierten Photonen entweder reemittiert oder in Wärme umgewandelt wird. Diese freiwerdende Energie kann unter anderem zur Deaggregation der Partikel führen. Was letztlich genau mit diesen 90

bis 99 % der eingestrahlten Energie passiert, ist allerdings noch nicht abschließend aufgeklärt.<sup>[31]</sup>

Durch die Bildung von aktiven Sauerstoffspezies ist das Oxidationspotential von Photokatalysatoren nicht nur auf ihre Oberfläche beschränkt. Reaktive Spezies können bis zu einige Millimeter weit von der Oberfläche wegdiffundieren und Reaktionen im umgebenden Medium auslösen. Dieser Effekt wird auch *remote photocatalysis* genannt und wahrscheinlich durch Wasserstoffperoxid und Singulett-Sauerstoff ausgelöst.<sup>[22,32-45]</sup> Die Reaktionsgeschwindigkeit und somit auch die Ausbeute ist in diesem Fall jedoch in der Regel ein bis zwei Größenordnungen geringer als bei Reaktionen direkt an der Oberfläche des Halbleiters. Die Bildung und die Reaktionen der wichtigsten aktiven Spezies sind in Abbildung 2.3 dargestellt.



**Abbildung 2.3.:** Schematische Präsentation der bei der Photokatalyse ablaufenden Redoxprozesse. Wie dargestellt sind die Reaktionen nicht nur direkt an der Oberfläche möglich, sondern können auch über aktive Sauerstoffspezies vermittelt, im umgebenden Medium stattfinden. A = Elektronenakzeptor, D = Elektronendonor.

Da am Ort der Reaktion in der Regel nur einzelne Elektronen oder Löcher zur Verfügung stehen, sind photokatalytische Reaktionen Ein-Elektron-Übertragungen. Multi-Elektronen-Reaktionen laufen entweder gar nicht oder nur sehr langsam ab. Durch den Einsatz eines Kokatalysators, z.B. Platin, der als Elektronenspeicher dient, kann diese Limitierung allerdings überwunden werden. Dies ist besonders von Bedeutung, wenn, wie bei  $\text{WO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , das Leitungsband des verwendeten Halbleiters nicht negativ genug ist, um eine Ein-Elektron-Reduktion von Sauerstoff zu ermöglichen.<sup>[46,47]</sup>

In vielen Fällen wird nur die Initialreaktion durch den Photokatalysator ausgelöst. In diesem Schritt wird ein reaktives Radikal gebildet, das anschließend in einer radikalischen Kettenreaktion autokatalytisch mit molekularem Sauerstoff zu Kohlendioxid abreagiert.<sup>[48]</sup> So sind beispielsweise für die photokatalytische Oxidation von Acetaldehyd zu  $\text{CO}_2$  und Wasser nur 3-4 Photonen notwendig, obwohl bei der Reaktion

insgesamt zehn Elektronen übertragen werden.<sup>[49,50]</sup>

Neben diesen exergonischen Reaktionssequenzen bietet auch die photokatalytische Rohstoffsynthese, z.B. die Spaltung von Wasser in molekularen Sauerstoff und Wasserstoff, eine interessante Anwendung für die Photokatalyse, die aktuell sehr viel Aufmerksamkeit erhält und Gegenstand vieler Diskussionen ist.<sup>[51–53]</sup>

Da die Photokatalyse ein Oberflächenprozess ist, führt eine große Oberfläche häufig auch zu einer hohen Aktivität.<sup>[54]</sup> Außerdem werden die Lichtstreuungseigenschaften der Partikel vernachlässigbar gering, wenn sie ausreichend klein sind, und Lösungen oder Beschichtungen aus diesen Partikeln erscheinen optisch transparent.<sup>[55]</sup> Diese Eigenschaft ist in vielen Bereichen, beispielsweise der Oberflächentechnik, sehr wichtig. Aus diesen Gründen werden bevorzugt Materialien angewendet, die eine sehr hohe spezifische Oberfläche aufweisen, insbesondere Nanopartikel und nanostrukturierte Materialien.<sup>[56]</sup>

Obwohl gelegentlich auch nicht-oxidische Verbindungen (CdSe, ZnS, GaP) als Photokatalysatoren verwendet werden, wird ihr Einsatz durch ihre Instabilität in wässrigen Systemen und ihre Neigung zur Photokorrosion stark eingeschränkt.<sup>[23,57–59]</sup> Daher werden in den meisten Anwendungen die stabileren Oxide TiO<sub>2</sub>, ZnO, und in einigen Fällen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub>, eingesetzt. Unglücklicherweise reduziert der Einsatz von TiO<sub>2</sub> und ZnO, bedingt durch ihre große Bandlücke ( $E_{BG}=3,2\text{ eV}$ <sup>[18]</sup>), das Spektrum an nutzbarem Licht auf den ultravioletten Bereich. Ultraviolettes Licht macht jedoch nur einen kleinen Anteil (3 bis 5 %) des auf der Erdoberfläche auftreffenden Sonnenlichtes aus.<sup>[60]</sup> Aus diesem Grund werden die Katalysatoren häufig durch Dotierung, z.B. durch den Einbau von N, C oder S, oder durch Oberflächenmodifikation, z.B. die Deposition von Edelmetallinseln als Elektronentransferkatalysatoren, verändert, um eine höhere photokatalytische Aktivität und/oder Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu erreichen.<sup>[30,61]</sup>

Die Photokatalyse wird bereits in einer Reihe von Anwendungsgebieten erprobt oder verwendet. Die beiden wichtigsten Anwendungsbereiche sind zur Zeit die Oberflächentechnik und die Wasseraufbereitung.<sup>[22,62]</sup> In der Oberflächentechnik werden Oberflächen mit photokatalytischem Material beschichtet um verschiedene Eigenschaften zu erzeugen. Eine dieser Eigenschaften ist der sogenannte Selbstreinigungseffekt: organische Verunreinigungen werden auf der modifizierten Oberfläche photokatalytisch abgebaut solange eine ausreichende Menge an ultravioletter Strahlung zur Verfügung steht. Aus diesem Grund wird diese Technik bei Glasoberflächen<sup>[63,64]</sup>, Gebäudefassaden<sup>[65]</sup> und Dachziegeln, Keramiken, Plastiken und sogar Textilgeweben<sup>[66]</sup> und Wolle<sup>[67]</sup> angewendet. Da die Oberfläche nicht nur von organischen Verunreinigungen befreit sondern auch desinfiziert wird, kann dieses Verfahren auch für medizinische Geräte und Oberflächen in medizinischen Einrichtungen angewendet werden.<sup>[68–70]</sup>

Eine weitere wichtige Anwendung für photokatalytische Oberflächen ist die Dekontamination, Geruchsbeseitigung und Desinfektion von Innenraumlufte. Innenräume sind häufig mit übelriechenden Verbindungen belastet, die die Lebensqualität der Bewohner negativ beeinflussen. Zusätzlich emittieren Baustoffe und Möbel nicht selten flüchtige organische Substanzen (engl. *volatile organic compounds*, *VOCs*) in niedrigen Konzentrationen. Diese *VOCs* können gesundheitsschädigend für die Bewohner sein und Krankheiten wie das *Sick-Building-Syndrom* auslösen. Da so gut wie alle

Luftschadstoffe durch den Photokatalyse-Prozess abgebaut werden, ist diese Technik eine zuverlässigere und weniger wartungsintensive Alternative zu konventionellen, filter-basierenden Luftreinigungssystemen. [3,71–73] Weiterhin kann sie auch helfen, Infektionen in Krankenhäusern und anderen medizinischen Einrichtungen zu bekämpfen, da Bakterien, Pilzsporen und Viren ebenfalls photokatalytisch abgebaut und so aus der Luft entfernt werden. [74]

Gleichermaßen kann diese Methode auch für die Reinigung von Außenluft verwendet werden. Allerdings ist die Absicht hierbei hauptsächlich, die Konzentration an Umweltschadstoffen wie z.B. Stickoxiden zu reduzieren. Sinkende Grenzwerte zwingen viele Städte dazu, nach neuen Möglichkeiten zu suchen, die Konzentration dieser Schadstoffe zu senken. Dabei stellt die photokatalytische Funktionalisierung von Oberflächen eine Alternative zu einschränkenden Maßnahmen wie einer Umweltzone dar.

Weiterhin denkbar ist auch der Einsatz von Photokatalyse in der Abwasserwirtschaft. Der Vorteil bei der Verwendung von Photokatalyse zur Wasserbehandlung ist, dass, im Gegensatz zu anderen *advanced oxidation techniques*, keine zusätzlichen Reagenzien (wie z.B. Ozon oder Wasserstoffperoxid) für die Reaktion benötigt werden. Allein der Photokatalysator, im Idealfall immobilisiert, und ultraviolettes Licht bzw. Sonnenlicht sind ausreichend, um einen Abbau der Schadstoffe zu erreichen. Das macht Photokatalyse zu einer möglicherweise billigeren und einfacher zu handhabeneren Alternative zu konventionellen *advanced oxidation techniques* für die Reinigung von Abwässern. Durch die Unabhängigkeit von einem zusätzlichen Reagenz ist die Photokatalyse insbesondere für die Verwendung in dezentralen und entlegenden Standorten geeignet. [30,58,75–77] Allerdings ist neben der Entwicklung von passenden Reaktoren die größte Herausforderung, die einer flächendeckenden Anwendung von Photokatalyse zur Abwasserreinigung entgegensteht, die Entwicklung des geeigneten Photokatalysators. Dieser muss eine ausreichende und lang anhaltende Aktivität und/oder Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht aufweisen.

### 2.3. Strategien zur Nutzung von sichtbarem Licht und Stand der Technik

Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben ist es für viele Anwendungen unerlässlich, einen Photokatalysator zu verwenden, der nicht nur ultraviolettes, sondern auch sichtbares Licht nutzen kann. Da reines Titandioxid oder Zinkoxid dazu allerdings nicht in der Lage ist, muss es modifiziert werden, um dieser Anforderung gerecht zu werden. Grundsätzlich gibt es sehr viele verschiedene Strategien zur Modifizierung dieser Materialien, um eine photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu erreichen. [61]

Der überwiegende Anteil der Forschung konzentriert sich dabei auf Titandioxid als Basismaterial. An diesem Material wurde mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Strategien experimentiert, um eine Nutzung von sichtbarem Licht zu ermöglichen. Eine dieser Strategien ist die Kombination von Titandioxid mit einem anderen lichtabsorbierenden System. Dazu kann beispielsweise ein Farbstoff verwendet werden, welcher durch Lichtabsorption in einen angeregten Zustand übergeht (engl. *dye sensitiation*).

Dieser Farbstoff kann anschließend ein Elektron in das Leitungsband des Titandioxides injizieren und so zur photokatalytischen Aktivität beitragen. Ein Beispiel für diesen Mechanismus ist die Funktionalisierung von Titandioxid mit dem Farbstoff Eosin Y.<sup>[78]</sup> Ein großer Nachteil dieses Vorgehens ist, dass auch der Farbstoff durch die photokatalytisch gebildeten oxidativen Spezies abgebaut werden kann und das System dadurch nur eine geringe Lebensdauer hat.

Neben einem Farbstoff kann auch ein anderer Halbleiter verwendet werden. Dazu sind insbesondere Halbleiter geeignet, die eine kleinere Bandlücke aufweisen und entsprechend im sichtbaren Bereich des Lichtes absorbieren. Verwendung finden hier beispielsweise CdS, CdSe oder  $V_2O_5$ .<sup>[61,79,80]</sup> Das Prinzip dieser Halbleiter-Kombination ist ähnlich wie bei der Modifikation mit Farbstoffen. Das vom zusätzlichen Halbleiter absorbierte sichtbare Licht erzeugt zunächst Elektron-Loch-Paare. Liegt das Leitungsband dieses Halbleiters oberhalb dessen von Titandioxid, so kann das photogenerierte Elektron ins Titandioxid injiziert werden. Neben der Nutzung von sichtbarem Licht haben diese Systeme den Vorteil, dass die Ladungen auf die beiden Halbleiter verteilt werden und dadurch die Rekombinationsrate verringert wird.<sup>[61]</sup>

Eine weitere Strategie zur Nutzung von sichtbarem Licht ist die Dotierung des Halbleiters. Bei der Dotierung gibt es grundsätzlich zwei Effekte, die zu einer VIS-Aktivität führen können. Zum einen können durch die eingebrachten Fremdionen Defektniveaus innerhalb der Bandlücke entstehen. Die Anregung von Elektronen vom Valenzband des Halbleiters auf dieses Defektniveau oder von diesem auf das Leitungsband entspricht einem niedrigeren Energiebetrag als der Energie der Bandlücke und dementsprechend meist sichtbarem Licht. Liegen diese zusätzlichen Energieniveaus jedoch sehr nahe am Valenz- oder Leitungsband des Halbleiters, so kann es passieren, dass sie mit dem Band überlappen und so die Bandlücke des Halbleiters reduzieren. Durch die verkleinerte Bandlücke kann anschließend Licht mit einer höheren Wellenlänge absorbiert werden. Wenn diese Verschiebung groß genug ist, kann dadurch sogar sichtbares Licht genutzt werden.<sup>[61]</sup>

Grundsätzlich kann zwischen zwei unterschiedlichen Dotierstrategien unterschieden werden, der Anionen- und Kationenionendotierung. Bei der Anionendotierung werden Sauerstoffionen durch andere Anionen ersetzt. Dafür werden beispielsweise Kohlenstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, oder Fluoridionen verwendet.<sup>[81–84]</sup>

Bei der Kationendotierung werden Titanionen durch andere Kationen ersetzt. In der Regel werden dazu andere Übergangsmetallionen verwendet. Durch die  $d-d$ -Übergänge dieser Übergangsmetallionen zeigen diese dotierten Materialien häufig eine gelbe Färbung und entsprechende Absorption von blauem Licht. Ein prominentes Beispiel für eine kationische Dotierung stellt  $Fe^{3+}$ -dotiertes Titandioxid dar.<sup>[85–87]</sup>

Neben der Dotierung können Fremdatome auch auf andere Weise in das Material integriert werden. In diesem Fall wird häufig einfach von Modifizierung gesprochen. Dabei liegen die Fremdionen nicht auf den entsprechenden Gitterplätzen im Wirtsmaterial vor, sondern beispielsweise auf Zwischengitterplätzen oder sie sind auf der Oberfläche adsorbiert. Falls die Fremdionen auf der Oberfläche adsorbiert sind, können sie einen direkten Grenzflächen-Ladungstransfer auslösen. Dabei wird durch die Absorption eines Photons ein Elektron direkt vom Valenzband des Halbleiters auf ein auf der Oberfläche adsorbiertes Metallion übertragen. Dieser Mechanismus wurde von IRIE

et al. vorgeschlagen und bereits bei Cu(II)-modifiziertem  $\text{WO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  und bei Fe(III)-modifiziertem  $\text{TiO}_2$  beobachtet.<sup>[88-90]</sup>

Diese Forschungsanstrengungen haben schließlich auch zu der Entwicklung von mehreren kommerziellen VIS-Photokatalysatoren geführt. Dazu zählen unter anderem auch die beiden im Rahmen dieser Arbeit als Standards verwendeten Photokatalysatoren, Kronos KronoClean 7001 (Kohlenstoff-modifiziertes Titandioxid) und Toho PP10 (Schwefel- und Eisen(III)-modifiziertes Titandioxid). Diese Materialien können allerdings auch nur blaues Licht nutzen und damit bleibt der größte Teil des Sonnenlichts weiterhin ungenutzt. Auch die photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ist deutlich geringer als bei der Verwendung von UV-Licht und damit für viele Anwendungen nicht ausreichend hoch.<sup>[61]</sup>

Daher ist die Weiterentwicklung der Photokatalysatoren für eine effizientere Sonnenlichtnutzung weiterhin ein wichtiges Forschungsgebiet. Titandioxid wurde allerdings schon nahezu erschöpfend untersucht, wobei schon sehr viele unterschiedliche Strategien erfolglos an diesem Material erprobt wurden. Daher beschäftigen sich einige Arbeitsgruppen zunehmend mit anderen, bisher kaum untersuchten Materialien, die noch unentdecktes Potential besitzen könnten. Aus diesem Grund befasst sich auch die vorliegende Arbeit mit Zinkoxid als Photokatalysator. Dieses Material ist prinzipiell in seinen Eigenschaften Titandioxid sehr ähnlich, wurde aber im Bereich der Photokatalyse mit sichtbarem Licht bisher kaum untersucht. Der folgende Abschnitt liefert einen Überblick über die wenigen bisher publizierten Forschungsergebnisse zu modifiziertem Zinkoxid für die VIS-Photokatalyse.

Ähnlich wie bereits für Titandioxid beschrieben, wurde auch bei Zinkoxid versucht, eine anionische Dotierung zu erreichen. LI und HANEDA gelang es 2003, Stickstoff-dotiertes Zinkoxid zu präparieren. Dieses Material zeigt eine Absorption von blauem Licht und eine entsprechende gelbe Färbung. Unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht konnte zudem eine photokatalytische Aktivität beim Abbau von Acetaldehyd nachgewiesen werden.<sup>[4]</sup> Diese Ergebnisse konnten zwei Jahre später von LIN et al. bestätigt werden, die auch Stickstoff-dotiertes Zinkoxid präparierten und eine VIS-Aktivität nachweisen konnten.<sup>[91]</sup>

Diese Strategie wurde schließlich auch noch durch die Kombination mit einem anderen Halbleiter erweitert. So konnten stickstoffhaltige  $\text{MO}_x$ -ZnO-Kompositmaterialien mit ( $M = \text{W}, \text{V}, \text{Fe}$ ) präpariert werden, die die reinen Stickstoff-dotierten Zinkoxide in ihrer photokatalytischen Aktivität beim Abbau von Acetaldehyd unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht noch übertrafen.<sup>[92]</sup> Auch durch die Kombination von GaN mit Zinkoxid konnte die Nutzung von sichtbarem Licht ermöglicht werden. Hier wurde als Nachweisreaktion jedoch die photoelektrochemische Wasserspaltung verwendet.<sup>[93]</sup>

Auch die anionische Dotierung mit Kohlenstoff wurde bereits erfolgreich durchgeführt. Das so erhaltenen C-ZnO weist Kohlenstoff als Carbide auf Sauerstoffplätzen im Zinkoxidgitter auf und zeigt die fünffache Aktivität beim photokatalytischen Abbau des Farbstoffes Orange II unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht.<sup>[5]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, mit Zinkoxiden auch sichtbares Licht zu nutzen, ist die Dotierung mit Übergangsmetallen. Diese Metallionen ersetzen Zinkionen im Zinkoxidgitter und liegen dort entsprechend in tetragonaler Koordination vor. Durch die geringere Ligandenfeldaufspaltung ( $\Delta_t = 4/9\Delta_o$ ) im tetraedrischen Ligandenfeld sind

die benötigten Energien für  $d-d$ -Übergänge im Allgemeinen deutlich geringer als beim oktaedrischen Ligandenfeld, wie es beim Titandioxid vorliegt. Dies führt dazu, dass Übergangsmetall-dotierte Zinkoxide in der Regel deutlich langwelligeres Licht absorbieren als entsprechend dotierte Titandioxide. So kann durch die Dotierung mit Nickel oder Cobalt sogar grünes oder türkises Zinkoxid erhalten werden, während die meisten dotierten Titandioxide nur eine gelbe Farbe zeigen.<sup>[13]</sup> Auf diesem Weg kann ein deutlich größeres Spektrum des sichtbaren Lichtes genutzt und potentiell für die Photokatalyse verwendet werden. Zinkoxid ist daher als Wirtsmaterial für die Dotierung mit Übergangsmetallen deutlich interessanter als Titandioxid. Dieser Überlegung entsprechend wurde auch schon mehrfach versucht, Zinkoxid mit Übergangsmetallen zu modifizieren, um einen VIS-Photokatalysator zu erhalten.

So gelang es beispielsweise XIAO et al., mit einer Hydrothermalsynthese türkises, Cobalt-dotiertes Zinkoxid zu präparieren. Diese Materialien zeigten neben der für tetragonal koordiniertes Cobalt charakteristischen Absorption bei 650 nm auch eine Reduktion der Bandlücke und entsprechende Absorption von blauem Licht. Unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zeigten diese Proben zudem eine photokatalytische Aktivität beim Abbau von Methylenblau. Dabei war die VIS-Aktivität gegenüber unmodifiziertem Zinkoxid um den Faktor 7,5 erhöht. Die für die Aktivität optimale Cobalt-Konzentration wurde mit 3 at% bestimmt.<sup>[6]</sup>

Auch durch die Dotierung mit Mangan stellten ULLAH et al. Zinkoxide her, die eine photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zeigten. Dabei zeigten die dotierten Materialien eine braune Farbe und eine 50-fach erhöhte Aktivität beim Abbau von Methylenblau unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Für dieses Material wurde der optimale Dotiergrad bei 1 at% festgestellt.<sup>[8]</sup> Diese Ergebnisse wurden zudem von ZHANG bestätigt. Hier wurde allerdings eine optimale Mangan-Konzentration von 6 at% gefunden und die photokatalytische Aktivität durch den Abbau von Rhodamin B bestimmt.<sup>[94]</sup>

Kupfer ist ein weiteres Element, dass durch Dotierung erfolgreich in Zinkoxid integriert werden konnte. Dabei wurde die photokatalytische Aktivität der Proben durch die Wasserstoffentwicklung aus Schwefelwasserstoff bestimmt. Diese war bei der optimalen Kupfer-Konzentration (1,5 at%) um den Faktor 2,5 gegenüber reinem Zinkoxid erhöht.<sup>[7]</sup>

Weiterhin gelang es EKAMBARAM et al., Zinkoxid mit Cobalt, Nickel und Mangan zu dotieren. Dabei verwendeten sie sehr hohe Konzentrationen an Fremdionen (5 bis 10 at%) und bestimmten die photokatalytische Aktivität bei der Bildung von molekularem Wasserstoff aus Methanol bzw. von molekularem Sauerstoff aus Silbernitrat. Die dotierten Proben zeigten dabei im Gegensatz zum undotierten Zinkoxid eine deutliche Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Außerdem wurde beobachtet, dass die Bandlücke der Proben stark reduziert wurde und nur noch 2,2 bis 2,7 eV betrug.<sup>[9]</sup>

Wie hier erwähnt, wurde Zinkoxid bereits mit N, C, Co, Mn, Cu und Ni dotiert, um eine photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu erreichen. Alle diese Untersuchungen haben jedoch gemeinsam, dass ihnen ein geeigneter Standard in Form eines kommerziell verfügbaren VIS-Photokatalysators fehlt. Zusätzlich wurde jeweils eine andere, nicht-standardisierte Methode zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität verwendet. Das macht es unmöglich, diese Studien korrekt zu

vergleichen und eine Aussage darüber zu treffen, wie hoch die absolute VIS-Aktivität dieser Proben ist und ob sie eine Verbesserung gegenüber den Titandioxid-basierten Systemen darstellen.

## 3. Experimenteller Teil und Methoden

Dieses Kapitel widmet sich der genauen Beschreibung der verwendeten Methoden und der Vorgehensweise bei der Durchführung der Experimente. Falls es sich dabei nicht um ein Standardverfahren handelt, wird zudem die der Messung zugrunde liegende Theorie kurz erläutert.

Zunächst wird beschrieben wie die Pulverproben synthetisiert und anschließend auf ihre photokatalytische Aktivität untersucht wurden. Auch die physikalischen Charakterisierungsverfahren wurden an den Pulvern durchgeführt.

Im zweiten Teil wird dann geschildert, wie aus den modifizierten Zinkoxiden Elektroden präpariert wurden. An diesen Elektroden wurden dann die elektrochemischen Untersuchungen durchgeführt, die anschließend erläutert werden.

Im letzten Teil wird schließlich beschrieben, wie aus den Pulvern Suspensionen präpariert wurden, die für die Bestimmung der oxidativen Spezies erforderlich waren.

Die Reinheit und die Hersteller der verwendeten Chemikalien sind separat im Anhang (Abschnitt A auf Seite 109) zu finden.

### 3.1. Synthese

In einer typischen Synthese wurden zunächst 60 mmol Zinkacetat-Dihydrat in 200 mL Ethanol suspendiert. Um die Suspension zu stabilisieren, wurden 20 mL einer Komplexierlösung, bestehend aus 3 M Diethanolamin und 3 M Wasser in Ethanol, zugetropft. Die resultierende klare Lösung wurde für 24 h unter Umgebungsbedingungen gealtert und das entstandene Gel anschließend zur Kalzination in einen Ofen überführt. Die Kalzination wurde in einer Luftatmosphäre durchgeführt und das folgende Temperaturprogramm verwendet (siehe Tabelle 3.1): Aufheizen bis 100 °C mit 2 K min<sup>-1</sup>, halten bei 100 °C für 60 min, aufheizen bis 500 °C mit 2 K min<sup>-1</sup>, halten bei 500 °C für 300 min und anschließend abkühlen auf Raumtemperatur mit 2 K min<sup>-1</sup>. Die so erhaltenen Pulver wurden schließlich in einem Achatmörser gemahlen.

**Tabelle 3.1.:** Das verwendete Temperaturprogramm zur Kalzination der synthetisierten Sol-Gel-Ansätze.

Starttemperatur	Endtemperatur	Dauer	Rate
24 °C	100 °C	38 min	2 K min <sup>-1</sup>
100 °C	100 °C	60 min	0 K min <sup>-1</sup>
100 °C	500 °C	200 min	2 K min <sup>-1</sup>
500 °C	500 °C	300 min	0 K min <sup>-1</sup>
500 °C	24 °C	238 min	2 K min <sup>-1</sup>

Für die Präparation von modifiziertem Zinkoxid wurde ein Teil des Zinkacetat-Dihydrats durch ein Übergangsmetallsalz ersetzt. Welches Salz für das entsprechende Übergangsmetall verwendet wurde, ist Tabelle 3.2 zu entnehmen.

**Tabelle 3.2.:** Die für die Modifikation des Zinkoxides verwendeten Verbindungen.

Element	Kürzel	Verwendete Verbindung
Eisen	Fe	Eisen(II)-acetat
Kobalt	Co	Kobalt(II)-acetat-Tetrahydrat
Kupfer	Cu	Kupfer(II)-acetat-Monohydrat
Mangan	Mn	Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat
Nickel	Ni	Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat
Ruthenium	Ru	Ruthenium(III)-acetylacetonat
Titan	Ti	Titan(IV)-isopropoxid
Zirkonium	Zr	Zirkonium(IV)-acetat

## 3.2. Bestrahlungssysteme

Gemäß der ISO/DIS Norm 21348<sup>[95]</sup> ist UVA-Licht (Ultraviolett A) der Wellenlängenbereich von 315 bis 400 nm und sichtbares Licht der Bereich von 380 bis 760 nm. Da sich diese beiden Wellenlängenbereiche überlappen, ist es unmöglich, mit diesen Definitionen zwischen UV- und VIS-Photokatalyse zu unterscheiden. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit UV-Licht als der Wellenlängenbereich von 315 bis 380 nm und VIS-Licht als der Wellenlängenbereich von 380 bis 760 nm definiert.

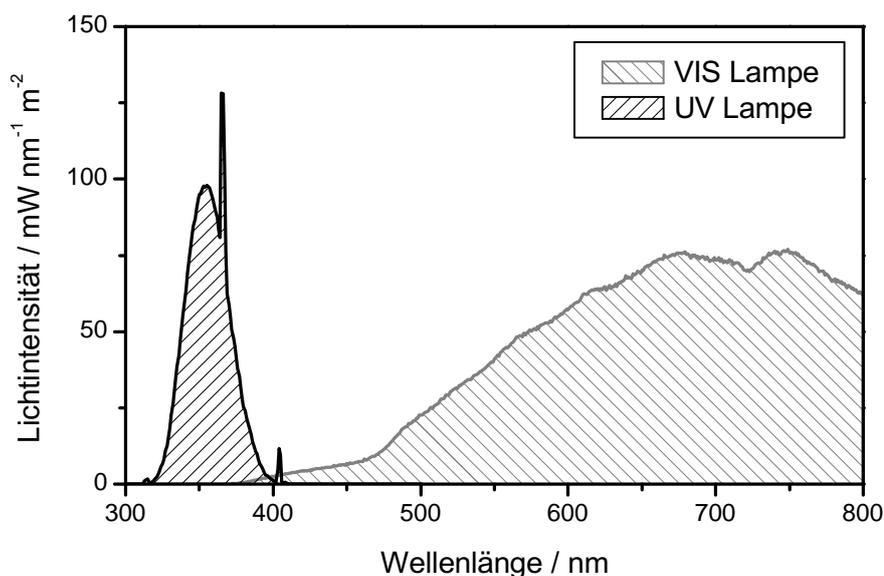
**Tabelle 3.3.:** Photonenfluss ( $\Phi$ ), Lichtintensität ( $I$ ) und durchschnittliche Wellenlänge ( $\bar{\lambda}$ ) der verwendeten Bestrahlungssysteme für ultraviolettes (UV) und sichtbares (VIS) Licht.

	$\Phi / \text{mols}^{-1} \text{m}^{-2}$	$I / \text{W m}^{-2}$	$\bar{\lambda} / \text{nm}$
UV-Licht	$1,121 \cdot 10^{-5}$	3,758	357
VIS-Licht	$8,609 \cdot 10^{-5}$	19,045	659

Für alle Messungen mit UV-Licht wurde eine *Philips Cleo Compact* Lampe verwendet. Trotz der Verwendung eines 360 nm Bandpassfilters (LC-HU02, *Laser Components, Deutschland*) hat diese Lampe noch eine Restleistung im sichtbaren Bereich ( $\lambda \geq 380$  nm) von 6,4 % der Gesamtleistung. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist dies berücksichtigt worden, da VIS-aktive Photokatalysatoren dadurch eine scheinbar erhöhte UV-Aktivität aufweisen können.

Die Restleistung der als VIS-Lampe verwendeten 500 W Halogenlampe bei Wellenlängen unterhalb von 380 nm konnte durch die Verwendung eines 420 nm Cutoff-Filters (LC-Y420, *Laser Components, Deutschland*) auf < 0,1 % der Gesamtleistung reduziert werden. Daher kann dieses Bestrahlungssystem als exklusiv sichtbares Licht emittierendes System betrachtet werden.

Die Emissionsspektren der beiden Bestrahlungssysteme sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Sie sind den Herstellerangaben entnommen und unter Berücksichtigung der



**Abbildung 3.1.:** Die Spektralverteilung der Lichtintensität der Lampe für ultraviolettes und sichtbares Licht unter Berücksichtigung der verwendeten Filter.

verwendeten Filter auf die entsprechende Lichtintensität umgerechnet worden.

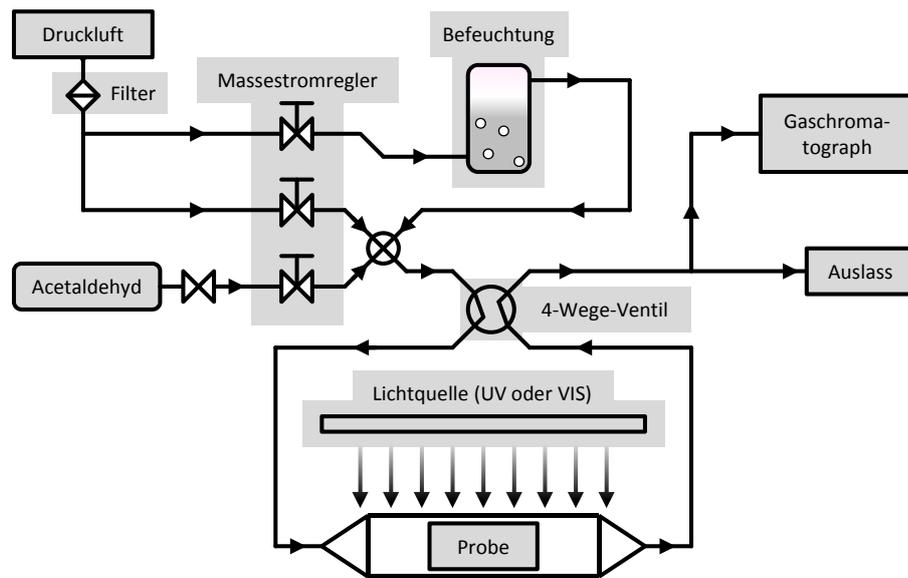
Der Photonenfluss wurde mittels Ferrioxalat-Aktinometrie bestimmt (siehe Anhang, Abschnitt B auf Seite 110) und ist zusammen mit durchschnittlicher Wellenlänge und entsprechender Lichtintensität in Tabelle 3.3 aufgelistet.

### 3.3. Acetaldehyd-Abbau

Die Messungen der photokatalytischen Aktivität wurden auf der Basis der ISO Norm 22197-2<sup>[96]</sup> durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit mit Daten aus anderen Quellen zu gewährleisten.

Dazu wurden die Pulverproben in eine  $5 \times 10 \text{ cm}^2$  Form aus Polymethylmethacrylat (PMMA) gepresst. Die resultierende gleichmäßige und planare Oberfläche hatte eine Fläche ( $A$ ) von  $3,926 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ . Diese Formen wurden anschließend in einen Reaktor aus PMMA überführt. In diesem Reaktor wurden sie von einem laminaren Volumenstrom ( $\dot{V}$ ) von  $1,675 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  überströmt. Dieser Volumenstrom setzt sich aus feuchter und trockener Luft sowie einem Gemisch aus Acetaldehyd in Stickstoff zusammen und wurde mit Massestromreglern auf eine relative Luftfeuchtigkeit von 50 % und einen AcetaldehydVolumenanteil ( $\phi$ ) von 1 ppm eingestellt. Für die Bestrahlung wurden die in Abschnitt 3.2 beschriebenen Systeme verwendet. Die Acetaldehyd-Konzentration im Auslass wurde mit einem Spectras GC955 Gaschromatographen (*Synspec, Niederlande*) mit einem Photoionisationsdetektor (PID) verfolgt. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau des Systems.

Jede Probe wurde zunächst unter Lichtausschluss vermessen, bis die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes beobachtet wurde. Anschließend wurden zur Minimierung



**Abbildung 3.2.:** Schematischer Aufbau der Anlage zur Messung des Acetaldehyd-Abbaus auf Basis der ISO/DIS Norm 22197-2.<sup>[96]</sup>

des Signalrauschens mindestens zehn Werte aufgenommen und als  $\phi_{Dunkel}$  gemittelt. Danach wurde die Probe entweder mit UV- oder VIS-Licht bestrahlt und entsprechend die Gleichgewichtskonzentration unter Bestrahlung ( $\phi_{Bestrahlung}$ ) bestimmt. Die Differenz

$$\Delta\phi = \phi_{Dunkel} - \phi_{Bestrahlung} \quad (3.1)$$

dieser beiden Messungen wurde anschließend verwendet, um die Photoneneffizienz ( $\xi$ ) nach folgender Formel zu berechnen:

$$\xi = \frac{\Delta\phi \cdot \dot{V} \cdot p}{\Phi \cdot A \cdot R \cdot T} \quad (3.2)$$

Dabei entspricht  $p$  dem Druck (101 325 Pa),  $T$  der absoluten Temperatur (298,13 K) und  $\Phi$  dem Photonfluss (siehe Tabelle 3.3 auf Seite 15). Die Photoneneffizienz spiegelt das Verhältnis zwischen abgebauten Molekülen zu eingestrahlt Photonen wieder. Weiterhin wurde die Standardabweichung ( $\sigma$ ) der Photoneneffizienz aus den Standardabweichungen der gemittelten Volumenanteile ( $\phi$ ) durch Fehlerfortpflanzung berechnet:

$$\sigma(\xi) = \frac{\xi}{\Delta\phi} \cdot (\sigma(\phi_{Dunkel}) + \sigma(\phi_{Bestrahlung})) \quad (3.3)$$

### 3.4. Stickstoffmonoxid-Abbau

Als weitere Methode zur Quantifizierung der photokatalytischen Aktivität wurde der Stickstoffmonoxid-Abbau nach der ISO-Norm 22197-1<sup>[97]</sup> gewählt. Versuchsaufbau und Durchführung sind weitestgehend identisch mit dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Acetaldehyd-Abbau.

Die Pulverproben wurden in eine  $5 \times 10 \text{ cm}^2$  Form aus PMMA gepresst. Die resultierende gleichmäßige und planare Oberfläche hatte eine Fläche ( $A$ ) von  $3,926 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ . Diese Formen wurden anschließend in einen Reaktor aus PMMA überführt. In diesem Reaktor wurden sie von einem laminaren Volumenstrom ( $\dot{V}$ ) von  $5,114 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  überströmt. Dieser Volumenstrom setzt sich aus feuchter und trockener Luft sowie einem Gemisch aus Stickstoffmonoxid in Stickstoff zusammen und wurde mit Massestromreglern auf eine relative Luftfeuchtigkeit von 50 % und einen Stickstoffmonoxid Volumenanteil ( $\phi$ ) von 1 ppm eingestellt. Für die Bestrahlung wurden die in Abschnitt 3.2 auf Seite 15 beschriebenen Systeme verwendet. Der Austrittsvolumenstrom wurde schließlich mit einem APNA-360 Ambient Monitor (*Horiba, Japan*) analysiert. Der Aufbau des Setups ist bis auf die Verwendung von Stickstoffmonoxid statt Acetaldehyd und dem Ambient Monitor statt einem Gaschromatographen mit dem in Abbildung 3.2 identisch.

Prinzipiell erfolgt die Oxidation von Stickstoffmonoxid zur Salpetersäure in insgesamt drei Schritten, über die Zwischenprodukte salpetrige Säure und Stickstoffdioxid:



Dabei können immer nur ein oder maximal zwei Schritte in einer Reaktion bewältigt werden. Eine direkte Oxidation ohne Zwischenprodukte ist nicht möglich. So wäre beispielsweise die stöchiometrisch mögliche Reaktion von Superoxidradikalen ( $\text{HO}_2\cdot$ ) mit Stickstoffmonoxid eine elegante Möglichkeit, ohne Zwischenprodukte zur Salpetersäure zu oxidieren:



Leider läuft diese Reaktion so nicht ab, stattdessen werden dabei Stickstoffdioxid und Hydroxylradikale ( $\cdot\text{OH}$ ) gebildet.<sup>[98]</sup>

Da eine direkte photokatalytische Oxidation ohne Zwischenprodukte nicht möglich ist, wird in dieser Untersuchungsmethode nicht nur die Konzentration des Eduktes (NO), sondern auch die Konzentration an gesamten oxidierbaren Stickstoff-Spezies ( $\text{N}_2\text{O}$ , NO,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , etc., im Folgenden als  $\text{NO}_x$  bezeichnet) verfolgt. Als vollständige Oxidation bzw. Mineralisation kann lediglich die Bildung von Nitrat bzw. Salpetersäure betrachtet werden. Dies spiegelt sich in der Abnahme der  $\text{NO}_x$ -Konzentration wieder, während die Differenz aus NO- und  $\text{NO}_x$ -Wert die Konzentration der Zwischenprodukte (hauptsächlich  $\text{NO}_2$ ) beschreibt.

Auch hier wird als Kenngröße des Abbaus die Photoneneffizienz über die Gleichung (3.2) bestimmt. Dabei wird zwischen NO-Abbau-,  $\text{NO}_x$ -Abbau und  $\text{NO}_2$ -Bildungs-Photoneneffizienz unterschieden.

### 3.5. Rasterelektronenmikroskopie

Die Partikel wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht, um ihre Morphologie und Struktur zu bestimmen. Im REM werden in der Regel nur wenige Partikel untersucht, so dass eine Verallgemeinerung auf die gesamte Probe nicht unbedingt möglich ist. Daher wird diese Methode nur dazu verwendet, um einen

groben Eindruck über die Morphologie und Größe der Partikel zu erhalten und die Ergebnisse immer mit einer anderen, unabhängigen Methode überprüft.

Für die Messungen wurde ein JSM-6700F (*JEOL, Japan*) Rasterelektronenmikroskop verwendet. Der Elektronenstrahl wurde mit Hilfe einer Kaltkathoden-Elektronenkanone und einer Beschleunigungsspannung von 2,0 kV erzeugt. Für Aufnahmen in Hochofflösung wurde ein SEI-Detektor (*secondary electron image*) und für die Aufnahmen in niedrigerer Auflösung ein LEI-Detektor (*lower secondary electron image*) verwendet. Die Bilder wurden in einem Arbeitsabstand von 3 bis 8 mm aufgenommen. Vor der Messung wurde die Pulverproben auf einen leitfähigen Graphitträger aufgebracht.

### 3.6. Röntgendiffraktometrie

Mithilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) können Informationen über die Kristallinität und Struktur der Proben gewonnen werden. Dabei werden monochromatische Röntgenstrahlen auf die Probe gelenkt und dort gebeugt. Das Verhalten von Beugungswinkel ( $\theta$ ), Abstand der Netzebenen ( $d_{hkl}$ ), Anzahl der Netzebenen ( $n$ ) und Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ( $\lambda$ ) zueinander wird durch die BRAGG-Gleichung<sup>[99]</sup> beschrieben:

$$2 \cdot \sin(\theta) \cdot d_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (3.6)$$

Durch Variation des Beugungswinkels über einen bestimmten Bereich wird ein Diffraktogramm erhalten, das die verschiedenen Reflexe unterschiedlicher Intensität des vermessenen Stoffes zeigt. Dadurch kann anhand von Referenzdiffraktogrammen die Kristallstruktur einer Probe bestimmt werden.

Mithilfe des erhaltenen Diffraktogrammes lassen sich außerdem die Gitterparameter der Kristallstruktur berechnen. Für ein hexagonales Kristallsystem, wie es bei Zinkoxid vorkommt, gibt es zwei Gitterparameter,  $a$  und  $c$ . Sie werden nach folgender Gleichung bestimmt ( $h$ ,  $k$  und  $l$  stehen dabei für die MILLERSchen Indizes):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left( \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left( \frac{a}{c} \right)^2 \right) \frac{1}{a^2} \quad (3.7)$$

Da diese Gleichung zwei Parameter aufweist, müssen mindestens zwei Reflexe ausgewertet werden. Um die Genauigkeit zu erhöhen, wurden jedoch alle fünf Reflexe im untersuchten Bereich ausgewertet und das resultierende überbestimmte Gleichungssystem mittels nicht-linearer Optimierung (LEVENBERG-MARQUARDT-Algorithmus) gelöst.

Bei kleinen Kristallen ( $\leq 200$  nm) kommt es zu einer Verbreiterung der Reflexe im Diffraktogramm. Dieser Zusammenhang wird durch die SCHERRER-Gleichung beschrieben:<sup>[100,101]</sup>

$$B = \frac{K_s \cdot \lambda}{d \cdot \cos(\theta)} \quad (3.8)$$

Über diese Gleichung ist es möglich, anhand der Halbwertsbreite der Reflexe ( $B$ ) die durchschnittliche volumengewichtete Kristallitgröße ( $d$ ) zu errechnen. Dafür ist zusätzlich die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ( $\lambda$ ) und der Scherrer-Formfaktor ( $K_s$ ) notwendig. Für sphärische Partikel wird in der Regel ein Formfaktor von 0,9 verwendet.<sup>[54]</sup>

Neben der Kristallitgröße kann allerdings auch Gitterdeformation eine Ursache für eine Reflexverbreiterung sein. Die beobachtete Verbreiterung stellt dabei die Summe dieser beiden Einflüsse dar. Da beide Einflüsse jedoch eine unterschiedliche Abhängigkeit vom Beugungswinkel zeigen, kann die Reflexverbreiterung durch den sogenannten WILLIAMSON-HALL-Plot in ihre einzelnen Komponenten zerlegt werden:<sup>[102,103]</sup>

$$B \cdot \cos(\theta) = \frac{K_s \cdot \lambda}{d} + 4 \cdot \sin(\theta) \cdot \epsilon_{def} \quad (3.9)$$

Dabei wird für alle Reflexe  $B \cdot \cos(\theta)$  gegen  $4 \cdot \sin(\theta)$  aufgetragen. Nach anschließender linearer Regression kann über den Achsenabschnitt die Kristallitgröße und über die Steigung die Gitterdeformation ( $\epsilon_{def}$ ) errechnet werden.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden an einem STADI P (*STOE, Deutschland*) in Transmissions-Geometrie durchgeführt. Die Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) wurde an einem Kupfer-Target erzeugt und an einem Germanium-Einkristall monochromatisiert. Die Streustrahlung wurde mithilfe eines PSD (*positional sensitive detector*) detektiert. Die Proben wurden in einem  $2\theta$ -Bereich von 18 bis 60° vermessen. Zur Auswertung der erfassten Daten wurde das Programmpaket WinXPOW 1.08 (*STOE, Deutschland*) verwendet.

### 3.7. Brunauer-Emmett-Teller-Messung (BET)

Zur Bestimmung der Oberfläche der Proben wurde die Brunauer-Emmett-Teller-Oberfläche (BET) bestimmt.<sup>[104]</sup> Dazu wurde ein FlowSorb II 2300 (*Micromeritics, USA*) mit einem Gasgemisch aus 30 % Stickstoff und 70 % Helium als Adsorbat verwendet. Die Oberfläche wurde anschließend als spezifische Oberfläche ( $S_{BET}$ ) auf das Gewicht der vermessenen Probe normiert.

### 3.8. Diffuse Reflexion

Die Spektren der diffusen Reflexion wurden an einem Cary 4000 (*Varian*) UV-VIS-Spektrophotometer mit einer Ulbricht-Kugel aufgenommen. Die Pulverproben wurden in einem Probenhalter mit einem Quarzglasfenster fixiert. Die Reflexion wurde im Bereich von 200 bis 800 nm gemessen. Als Grundlinie diente ein Polytetrafluorethylen-Standard. Die erhaltene diffuse Reflexion ( $R_\infty$ ) wurde anschließend in die KUBELKA-MUNK-Funktion umgerechnet:<sup>[105]</sup>

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (3.10)$$

Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen diffussem Reflexionsvermögen ( $R_\infty$ ), Absorptionskoeffizient ( $K$ ) und Streukoeffizient ( $S$ ). Dabei wird angenommen, dass es keine Untergrundreflexion gibt und die Probe unendlich dick ist.

Neben Informationen zur Absorption können aus den Reflexionsspektren von halbleitenden Materialien auch die Energien ihrer optischen Bandlücken bestimmt werden.

In der Nähe der Hauptabsorptionskante gilt der folgende Zusammenhang zwischen Bandlückenenergie ( $E_{BG}$ ) und diffuser Reflexion ( $F(R_\infty)$ ):

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^n \propto h\nu - E_{BG} \quad (3.11)$$

Dabei gibt  $h\nu$  die Photonenenergie an und  $n$  charakterisiert den stattfindenden Übergang. Für direkte Übergänge ist  $n = 2$  und für indirekte Übergänge gilt  $n = 0,5$ . Da Zinkoxid ein direkter Halbleiter ist<sup>[10,21,106,107]</sup>, wird hier  $n = 2$  verwendet. Durch die Auftragung von  $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^2$  gegen  $h\nu$  können dann so genannte TAUC-Plots konstruiert werden. Dieser Plot zeigt eine lineare Region etwas oberhalb der Hauptabsorptionskante. Die optische Bandlückenenergie ( $E_{BG}$ ) kann durch Extrapolation dieser linearen Region bestimmt werden. Die Bandlückenenergie entspricht dabei dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der Abszisse (Energieachse).<sup>[108–110]</sup>

### 3.9. Elektrodenpräparation

Für die elektrochemischen Messmethoden war es erforderlich, mit dem Probenmaterial beschichtete Elektroden zu präparieren.

Als Probensubstrat diente ein Stück ITO-Glas, das vorher auf eine Größe von etwa  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  zugeschnitten wurde. Die untere Hälfte dieses Substrates wurde anschließend durch Tauchbeschichtung mit dem entsprechenden modifizierten Zinkoxid beschichtet. Da die tatsächlich beschichtete Fläche nicht immer genau  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  entsprach, wurde sie anschließend für die Normierung der Messergebnisse genau vermessen.

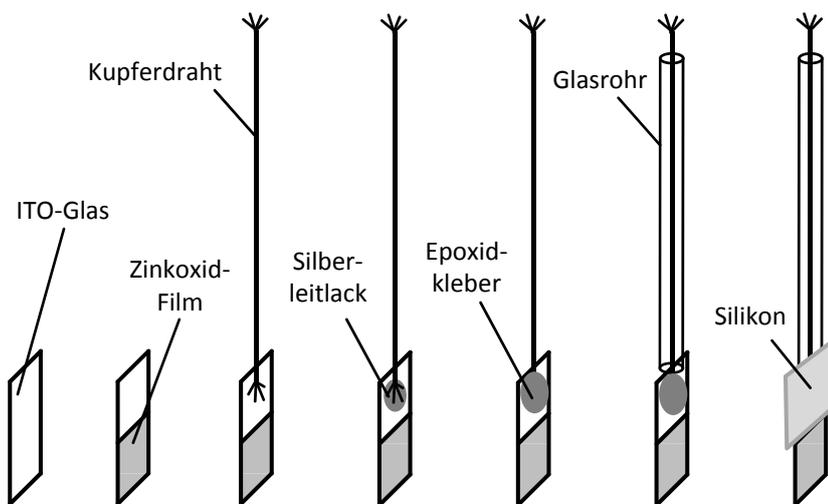
Die Herstellung der Beschichtungslösung erfolgte analog zur Pulverprobenpräparation (siehe Abschnitt 3.1 auf Seite 14). Zunächst wurden 24 mmol Zinkacetat-Dihydrat in 80 mL Ethanol suspendiert. Ein Teil des Zinkacetat-Dihydrats wurde dabei durch ein Übergangsmetallsalz ersetzt. Welches Salz für das entsprechende Übergangsmetall verwendet wurde, ist Tabelle 3.2 auf Seite 15 zu entnehmen. Um die Suspension zu stabilisieren, wurden zusätzlich 8 mL einer Komplexierlösung, bestehend aus 3 M Diethanolamin und 3 M Wasser in Ethanol, zugetropft. Die resultierende klare Lösung wurde als Beschichtungslösung verwendet und ansonsten in einem geschlossenem Gefäß kühl und dunkel gelagert.

Zusätzlich wurde noch eine Elektrode aus Zinkoxid mit Platin-Beladung präpariert. Dazu wurde kolloidales Platin nach einer Vorschrift von BRUGGER et al.<sup>[111]</sup> synthetisiert.<sup>[112]</sup> Zunächst wurden 615  $\mu\text{L}$  einer 50 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung mit 23,4 mL Wasser auf Siedetemperatur gebracht, mit 6 mL einer 20  $\text{mg L}^{-1}$  Natriumcitrat-Lösung versetzt und für 4 h unter Rückfluss gekocht. Die resultierende schwarze kolloidale Platinlösung wurde gegen destilliertes Wasser dialysiert, bis die Leitfähigkeit  $\leq 5 \mu\text{S cm}^{-1}$  betrug. Schließlich wurden 9,8 mL dieser kolloidalen Platinlösung zur Beschichtungslösung gegeben. Diese Menge Platin entspricht 0,1 Gew-% bzw. 0,042 at%, bezogen auf die Menge an Zinkoxid.

Für die Herstellung einer Schicht auf dem ITO-Glas-Substrat wurde dieses insgesamt 20 Mal in die Beschichtungslösung getaucht. Als Tauchgeschwindigkeit wurde  $12 \text{ mm s}^{-1}$  und als Ziehgeschwindigkeit  $2 \text{ mm s}^{-1}$  verwendet. Zwischen den Tauchvorgängen sowie nach dem Eintauchen in die Lösung wurde zudem eine Pause von 10 s eingehalten.

Anschließend wurden die Substrate in einer Luftatmosphäre mit dem folgenden Temperaturprogramm kalziniert (siehe Tabelle 3.1 auf Seite 14): Aufheizen bis 100 °C mit 2 K min<sup>-1</sup>, halten bei 100 °C für 60 min, aufheizen bis 500 °C mit 2 K min<sup>-1</sup>, halten bei 500 °C für 300 min und anschließend abkühlen auf Raumtemperatur mit 2 K min<sup>-1</sup>.

Vor und nach jeder Beschichtung wurde zudem das Gewicht des Substrates bestimmt und die Schichtdicke gravimetrisch abgeschätzt. Für die Präparation der Elektroden wurde der oben beschriebene Beschichtungsvorgang insgesamt vier Mal nacheinander durchgeführt und so 401 ± 101 nm dicke Schichten erhalten.



**Abbildung 3.3.:** Elektrodenpräparation für die elektrochemischen Untersuchungen. Die einzelnen Schritte sind von links nach rechts dargestellt.

Anschließend wurden die beschichteten Substrate wie in Abbildung 3.3 dargestellt zu Elektroden verarbeitet. Dazu wurde zunächst durch Widerstandsmessungen die leitfähige Seite des ITO-Glases bestimmt und ein etwa 10 cm langer Kupferdraht auf ihr montiert. Um einen elektrischen Kontakt herzustellen, wurde etwas Silberleitlack auf den Kontakt aufgetragen und der Kupferdraht anschließend mit leitfähigem Zweikomponenten-Epoxidharzkleber fixiert. Weiterhin wurde ein Glasrohr um den Draht befestigt und alle Flächen des Glasträgers (mit Ausnahme des Zinkoxid-Films auf der leitfähigen Seite) mit Silikon isoliert.

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in einem Drei-Elektroden-Setup mit Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode in 3 M KCl verwendet. Außer bei den Bestrahlungsexperimenten wurde das Reaktionsgefäß zudem mit Aluminiumfolie umwickelt, um photochemische Reaktionen während der Messung zu unterbinden. Die Messungen wurden mit einem IviumStat Potentiostat (*Ivium Technologies, Niederlande*) gesteuert und aufgenommen. Als Elektrolyt wurde eine 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung verwendet, die mit Kaliumhydroxid auf pH 10 eingestellt wurde. Dieser pH-Wert wurde gewählt, da Zinkoxid im pH-Bereich von 9-11 die höchste

chemische und elektrochemische Stabilität aufweist.<sup>[15,113]</sup>

### 3.10. Impedanzspektroskopie und Mott-Schottky-Plots

Um die für die Konstruktion der MOTT-SCHOTTKY-Plots notwendige Kapazität der Raumladungszone zu erhalten, wurden die Proben mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Dabei wird eine Wechselfrequenz bestimmter Amplitude und Frequenz an die Elektrode angelegt und die resultierende Stromantwort aufgezeichnet. Durch Variation der Frequenz wird so ein komplexes Impedanzspektrum gewonnen, das Information über die kapazitiven und resistiven Eigenschaften der Elektrode liefert.<sup>[114]</sup> Dazu wird in der Regel das Impedanzspektrum anhand eines Ersatzschaltbildes simuliert und an das experimentell erhaltene Spektrum angepasst, um so die Parameter der im Ersatzschaltbild enthaltenen Schaltelemente zu erhalten. Auf diesem Wege kann schließlich auch die Kapazität der Raumladungszone bestimmt werden.

Bei der Impedanzspektroskopie wurde der Spannungsbereich von +0,8 bis -0,2 V vs. RHE mit einer Schrittweite von 50 mV ausgewertet und entsprechend 21 Impedanzspektren pro Probe aufgenommen. Vor jeder Messung wurde für 300 s bei der entsprechenden Spannung equilibriert. Die Impedanzspektren wurden bei insgesamt 61 Frequenzen im Bereich von 0,1 Hz bis 100 kHz mit einer Amplitude von 20 mV aufgenommen.

Aus den Impedanzspektren wurde mithilfe eines geeigneten Ersatzschaltbildes (siehe Ergebnisteil) die Kapazität ( $C$ ) errechnet. Da der Potentialabfall an der Grenzschicht im Wesentlichen von der Raumladungskapazität bestimmt wird, kann  $C_{SC} \approx C$  angenommen werden. Eine gute Näherung der Potentialabhängigkeit der Raumladungskapazität ( $C_{SC}$ ) liefert die MOTT-SCHOTTKY-Gleichung:<sup>[115-117]</sup>

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot e \cdot N_D} \left( U - U_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (3.12)$$

Die erhaltenden Kapazitäten werden nun auf die Elektrodenfläche normiert und als  $C_{SC}^{-2}$  gegen das angelegte Potential ( $U$ ) aufgetragen, um MOTT-SCHOTTKY-Plots zu erhalten.

Am Nullladungspotential des Halbleiters existiert keine Bandverbiegung und entsprechend auch keine Raumladungszone. Daher wird dieses Potential auch Flachbandpotential ( $U_{FB}$ ) genannt. Durch die Extrapolation des linearen Bereichs im MOTT-SCHOTTKY-Plot auf die Abszisse kann das Flachbandpotential bestimmt werden. Nach Gleichung (3.12) gilt am Schnittpunkt  $C_{SC}^{-2} = 0$ :

$$U = U_{FB} + \frac{k_B T}{e} \quad (3.13)$$

Weiterhin kann aus der Steigung ( $m$ ) der Regressionsgeraden mittels der aus Gleichung (3.12) folgenden Beziehung

$$N_D = \frac{2}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot e \cdot m} \quad (3.14)$$

auch die Donordichte ( $N_D$ ) berechnet werden. Dabei wurde für die Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon$ ) von Zinkoxid ein Wert von 8,15 angenommen<sup>[118-120]</sup>.

### 3.11. Photostrom

Bei Potentialen oberhalb des Flachbandpotentials eines Halbleiters wird dieser anodisch polarisiert. Bei einem n-Halbleiter wie Zinkoxid existiert dann an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzschicht eine Verarmungszone. Das bedeutet, dass die Elektronen in der Nähe der Grenzschicht an den Elektrolyten abgegeben werden und daher in dieser Verarmungszone kaum Elektronen lokalisiert sind. Dadurch ist kein Ladungstransport durch Majoritätsladungsträger (Elektronen) möglich und der Ladungstransport durch Minoritätsladungsträger (Löcher) so gering, dass fast kein messbarer Strom fließt. Der Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt verhält sich daher wie eine Diode mit anodischer Sperrichtung und zeigt eine entsprechende Strom-Spannungskurve. Nur durch die Bestrahlung werden Elektron-Lochpaare generiert, die in diesem Potentialbereich wieder einen Stromfluss ermöglichen. Dieser Strom wird daher auch Photostrom genannt.

Um diesen Photostrom zu bestimmen, wurden lineare Strom-Spannungskennlinien aufgenommen. Der Strom wurde dabei in einem Potentialbereich von  $-0,1$  bis  $+1,2$  V vs. RHE aufgezeichnet. Dabei wurde eine Schrittweite von  $10$  mV und eine Abtastrate von  $10 \text{ mV s}^{-1}$  gewählt. Es wurden jeweils drei Kennlinien aufgenommen und anschließend arithmetisch gemittelt.

Für jede Probe wurde dabei jeweils einmal unter Lichtausschluss, unter Bestrahlung mit UV-Licht und unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht gemessen. Für die Bestrahlung wurde eine  $1000$  W Xenon-Lampe verwendet, die für die Messungen mit UV-Licht mit einem  $> 380$  nm Cut-Off Filter und für die Messungen mit sichtbarem Licht mit einem  $< 420$  nm Cut-Off Filter ausgestattet wurde.

### 3.12. Sauerstoff-Reduktionsstrom

Sauerstoff kann im alkalischen Medium über die folgenden Reaktionen in einem Ein-, Zwei- oder Vier-Elektronenprozess reduziert werden:



An unmodifizierten Halbleitern findet hauptsächlich die Ein-Elektron-Reduktion statt (Gleichung (3.15)), da ein effektiver Mechanismus zum Speichern von Elektronen fehlt und lokal in der Regel nur einzelne Elektronen zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund sind auch einige Halbleiter, deren Leitungsband positiver als  $-0,046$  V vs. RHE liegt ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), nicht in der Lage, Sauerstoff zu reduzieren. Dementsprechend sind diese Materialien in Abwesenheit eines alternativen Elektronenakzeptors photokatalytisch inaktiv. Durch die Beladung mit geeigneten Cokatalysatoren können auch Multi-Elektronen-Prozesse ermöglicht werden. So ist es beispielsweise gelungen, photokatalytisch aktives Wolframoxid durch die Beladung mit Platin zu präparieren.<sup>[46,47]</sup>

Die Messungen des Sauerstoffreduktionsstromes wurden bei einem Potential von  $0,4$  V vs. RHE durchgeführt. Dieses Potential ist ausreichend für die Zwei- und Vier-Elektronen-Reduktion (Gleichung (3.16) und Gleichung (3.17)), aber zu positiv für die

Ein-Elektron-Reduktion (Gleichung (3.15)). Vor der Messung wurde der Elektrolyt für 30 min mit Stickstoff begast, um Restsauerstoff zu verdrängen. Anschließend wurde der fließende Strom chronoamperometrisch bestimmt. Nach 5 min wurde die Begasung mit Stickstoff durch Begasung mit Sauerstoff ersetzt. Der fließende Strom wurde anschließend für weitere 55 min aufgezeichnet. Bei diesen Messungen zeigte sich, dass nach einiger Zeit ein konstanter Strom erreicht wird und es sich somit tatsächlich um eine Sauerstoffreduktion handelt und nicht um eine Reaktion von Sauerstoff mit der Elektrode. In letzterem Fall müsste der gemessene Strom nach einiger Zeit nachlassen, weil die reagierende Spezies verbraucht wird.

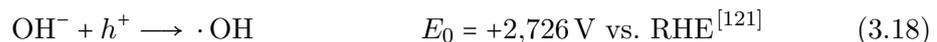
Zusätzlich wurde je einmal in stickstoff- und sauerstoffgesättigter Lösung eine Strom-Spannungskurve im Bereich von +0,8 bis -0,2 V vs. RHE aufgenommen. Dabei wurde eine Schrittweite von 10 mV und eine Abtastrate von 1 mV s<sup>-1</sup> gewählt.

### 3.13. Suspensionspräparation

Um eine stabile Suspension definierter Konzentration zu erhalten, wurden zunächst 250 mg der Pulverproben in 250 mL einer 0,1 M Kaliumchlorid-Lösung, die vorher mit Kaliumhydroxid auf pH 10 eingestellt wurde, suspendiert. Anschließend wurde die Suspension 60 min mit Ultraschall behandelt und der nicht suspendierte Niederschlag abfiltriert. Um den Restpartikelgehalt zu bestimmen, wurde ein 50 mL Aliquot entnommen, bei 150 °C für 12 h getrocknet und anschließend der Rückstand gewogen. Mit Hilfe dieser Information konnte die Partikelkonzentration der gefilterten Lösung bestimmt werden.

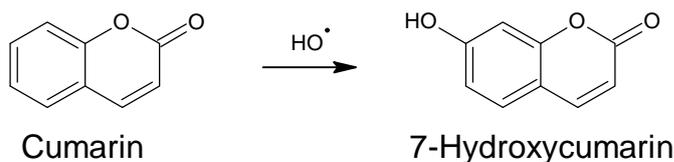
### 3.14. Hydroxylradikalbestimmung

Eine wichtige Rolle in der Photokatalyse spielen die durch Reaktion von Valenzbandlöchern mit Hydroxidionen über die folgende Reaktion gebildeten Hydroxylradikale:

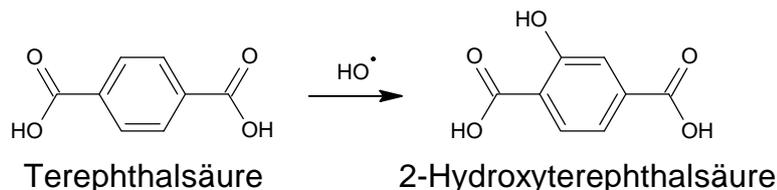


Neben der direkten Reaktion mit Valenzbandlöchern sind Hydroxylradikale die wichtigste reaktive Spezies, um die oxidative Teilreaktion der Photokatalyse zu vermitteln. Die Bestimmung der Hydroxylradikale kann somit Information darüber geben, ob die Reaktion über Valenzbandlöcher verläuft.

Um die Konzentration an gebildeten Hydroxylradikalen zu bestimmen, wurden zwei verschiedene Nachweisreagenzien verwendet, die beide jeweils ein einziges, fluoreszierendes Produkt bilden.<sup>[123,124]</sup> Die erste dieser Nachweisreaktionen ist die in Abbildung 3.4 dargestellte Oxidation von Cumarin zu 7-Hydroxycumarin. Das entstehende 7-Hydroxycumarin kann anschließend fluorometrisch bestimmt werden ( $\lambda_{ex} = 332 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ ).<sup>[123,125]</sup> Das zweite verwendete Nachweisverfahren beruht auf der Reaktion von Terephthalsäure mit Hydroxylradikalen zur 2-Hydroxyterephthalsäure (siehe Abbildung 3.5). Auch dieses Produkt kann über seine Fluoreszenz nachgewiesen werden ( $\lambda_{ex} = 315 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 426 \text{ nm}$ ).<sup>[123,124]</sup>



**Abbildung 3.4.:** Die Reaktion von Cumarin mit Hydroxylradikalen zum fluoreszierenden 7-Hydroxycumarin.



**Abbildung 3.5.:** Die Reaktion von Terephthalsäure mit Hydroxylradikalen zur fluoreszierenden 2-Hydroxyterephthalsäure.

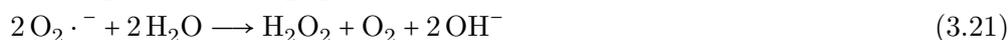
Um die erhaltenen Fluoreszenzwerte in Konzentrationen umrechnen zu können, wurden zunächst jeweils ein 7-Hydroxycumarin- und ein 2-Hydroxyterephthalsäure-Standard vermessen und eine Kalibrationsgerade erstellt (siehe Anhang, Abschnitt D auf Seite 114). Wie auf diesen Graphen zu erkennen ist, verhält sich das Fluoreszenzsignal im untersuchten Konzentrationsbereich linear zur Konzentration. Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt  $1,854 \pm 0,009 \text{ mV nM}^{-1}$  bei 7-Hydroxycumarin und  $0,394 \pm 0,001 \text{ mV nM}^{-1}$  bei 2-Hydroxyterephthalsäure. Mit Hilfe dieser Faktoren wurden die Fluoreszenzsignale in die entsprechenden Konzentrationen umgerechnet.

Für diese Nachweisreaktionen wurde zunächst ein Aliquot der entsprechenden Proben suspension (siehe Abschnitt 3.13) entnommen, das einer Partikelmenge von  $30 \mu\text{g}$  entspricht. Dazu wurden jeweils entweder  $300 \mu\text{L}$  einer  $10 \text{ mM}$  Cumarin-Lösung oder einer  $4 \text{ mM}$  Dikaliumterephthalat-Lösung zugegeben und die Lösung anschließend mit  $0,1 \text{ M}$  Kaliumchlorid-Lösung (mit KOH auf pH 10 eingestellt) auf  $3 \text{ mL}$  verdünnt, um eine Partikelkonzentration von  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$  zu erhalten. Diese Lösung wurde nun für einen bestimmten Zeitraum entweder mit UV- oder VIS-Licht bestrahlt (siehe Abschnitt 3.2 auf Seite 15) und anschließend in einem Spectrofluorophotometer RF-540 (*Shimadzu, Japan*) vermessen. Parallel wurde immer auch eine Probe als Negativkontrolle für dieselbe Dauer im Dunkeln gelagert.

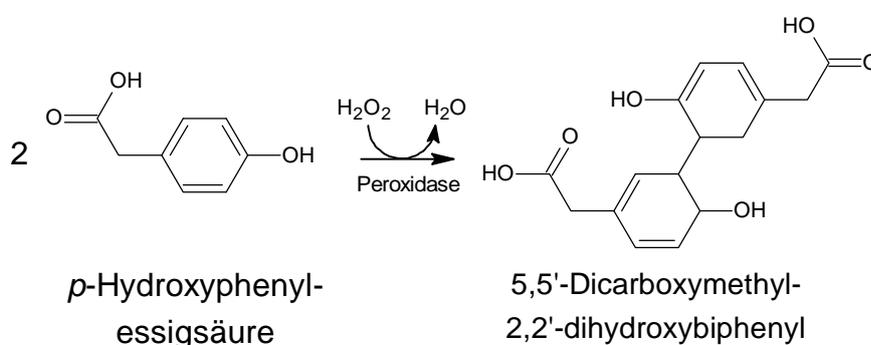
### 3.15. Wasserstoffperoxid-Bestimmung

Wasserstoffperoxid entsteht bei der Belichtung von Zinkoxid in Anwesenheit eines Lochfängers ausschließlich durch Reduktion von molekularem Sauerstoff durch Leitungsbandelektronen.<sup>[126]</sup> Da zudem das Leitungsbandpotential nur knapp über dem Ein-Elektron-Reduktionspotential von Sauerstoff liegt (Gleichung (3.19)) und die Multi-Elektronen-Reduktion in der Regel nicht stattfindet, kann die Wasserstoffperoxid-Bildung Aufschluss darüber geben, ob die Reaktion über Leitungsbandelektronen

verläuft. Wasserstoffperoxid kann in der Photokatalyse prinzipiell über folgende Reaktionen gebildet werden:



Die Bildung von Wasserstoffperoxid unter Bestrahlung in Gegenwart eines Photokatalysators wurde mit einer enzymatischen Nachweisreaktion auf Basis von *p*-Hydroxyphenylelessigsäure und Meerrettichperoxidase verfolgt. Die Meerrettichperoxidase katalysiert die Dimerisierung von *p*-Hydroxyphenylelessigsäure mit Wasserstoffperoxid zu 5,5'-Dicarboxymethyl-2,2'-dihydroxybiphenyl (siehe Abbildung 3.6).<sup>[127,128]</sup> Das Produkt kann anschließend durch Fluoreszenz ( $\lambda_{ex} = 315 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 410 \text{ nm}$ ) quantitativ nachgewiesen werden.<sup>[125,127,128]</sup>



**Abbildung 3.6.:** Die Reaktion von *p*-Hydroxyphenylelessigsäure mit Wasserstoffperoxid und Meerrettichperoxidase zum fluoreszierenden Dimerisierungsprodukt 5,5'-Dicarboxymethyl-2,2'-dihydroxybiphenyl und Wasser.

Zur Kalibration wurde ein  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Standard verwendet, welcher im untersuchten Konzentrations-Bereich ein lineares Verhalten aufwies.

Für diesen Nachweis wurde ein Aliquot der entsprechenden Probensuspension (siehe Abschnitt 3.13 auf Seite 25) entnommen, das einer Partikelmenge von  $30 \mu\text{g}$  entspricht. Als Lochfänger wurden  $300 \mu\text{L}$  einer  $20 \text{ mM}$  Kaliumacetat-Lösung zugegeben und die Lösung mit  $0,1 \text{ M}$  Kaliumchlorid-Lösung (mit  $\text{KOH}$  auf  $\text{pH } 10$  eingestellt) auf  $3 \text{ mL}$  verdünnt, um eine Partikelkonzentration von  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$  zu erhalten. Diese Lösung wurde für eine definierte Dauer entweder mit UV- oder VIS-Licht bestrahlt (siehe Abschnitt 3.2 auf Seite 15). Parallel wurde immer auch eine Probe als Negativkontrolle für dieselbe Dauer im Dunkeln gelagert. Zur Bestimmung des Wasserstoffperoxid-Gehaltes wurden  $2 \text{ mL}$  der bestrahlten Probe entnommen und durch einen  $0,45 \mu\text{m}$  PVDF-Filter (CHROMAFIL(R) Xtra PVDF-45/25, Macherey-Nagel, Deutschland) filtriert. Anschließend wurden  $100 \mu\text{L}$  Nachweis-Reagenz ( $160 \text{ mg L}^{-1}$  umkristallisierte *p*-Hydroxyphenylelessigsäure und  $40 \text{ U L}^{-1}$  Meerrettichperoxidase in  $0,1 \text{ M}$  Tris-Puffer  $\text{pH } 8,8$ ) zugegeben. Die Fluoreszenz der Proben wurde dann an einem Spectrofluorometer RF-540 (Shimadzu, Japan) bestimmt.

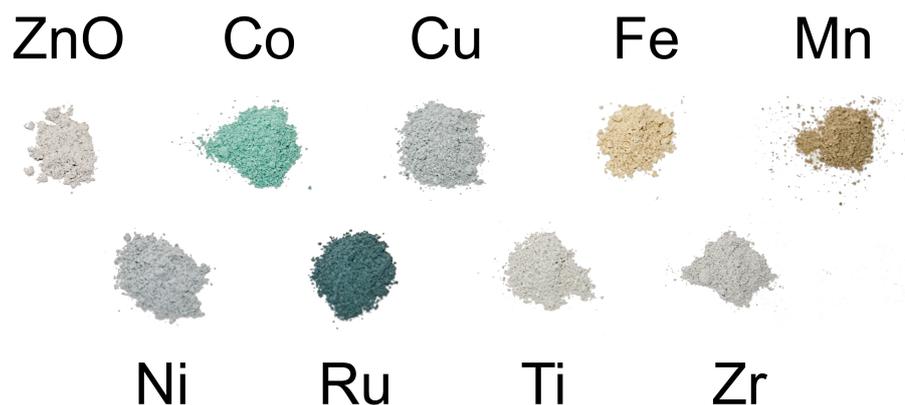
## 4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten vorgestellt. Zunächst wurden die synthetisierten Proben auf ihre Morphologie und ihre photokatalytische Aktivität untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden in den Abschnitten 4.1 und 4.2 erläutert. Dabei werden sich zwei Materialien aufgrund ihrer photokatalytischen Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht als besonders interessant herausstellen. Aus diesem Grund wurden diese beiden Materialien anschließend mit einer Vielzahl an weiteren Methoden genauer charakterisiert.

Die Ergebnisse werden in diesem Kapitel vor allem beschrieben, auf eine Interpretation wird an dieser Stelle weitestgehend verzichtet. Diese erfolgt dann separat im nächsten Kapitel.

### 4.1. Morphologie und Aussehen

Mithilfe einer einfachen Sol-Gel-Technik wurden verschiedene Pulver aus modifiziertem Zinkoxid präpariert. Unmodifiziertes Zinkoxid wies wie in Abbildung 4.1 zu sehen eine weiße bis hellgraue Farbe auf, einige der mit Übergangsmetallionen modifizierten Proben zeigten allerdings eine charakteristische Färbung. Durch die Zugabe von Mangan wurden die Proben braun gefärbt, bei Cobalt grün bis türkis, bei Eisen gelb bis rot und bei Ruthenium dunkelgrün. Die Zugabe von Kupfer, Nickel, Titan oder Zirkonium im untersuchten Konzentrationsbereich hatte keine Auswirkung auf die Färbung der Proben.



**Abbildung 4.1.:** Eine photographische Aufnahme der mit den verschiedenen Übergangsmetallen modifizierten Zinkoxid-Pulver, jeweils in einer Konzentration von 1 at%.

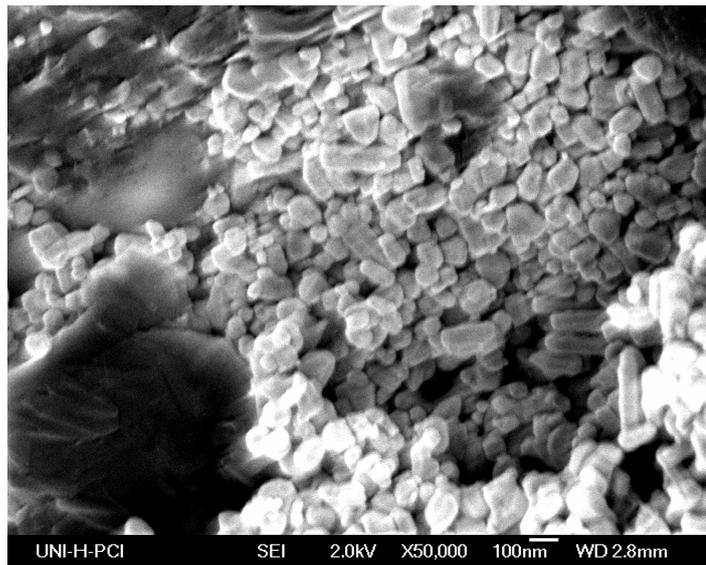


Abbildung 4.2.: Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Pulverprobe aus Zinkoxid mit 1 at% Ruthenium.

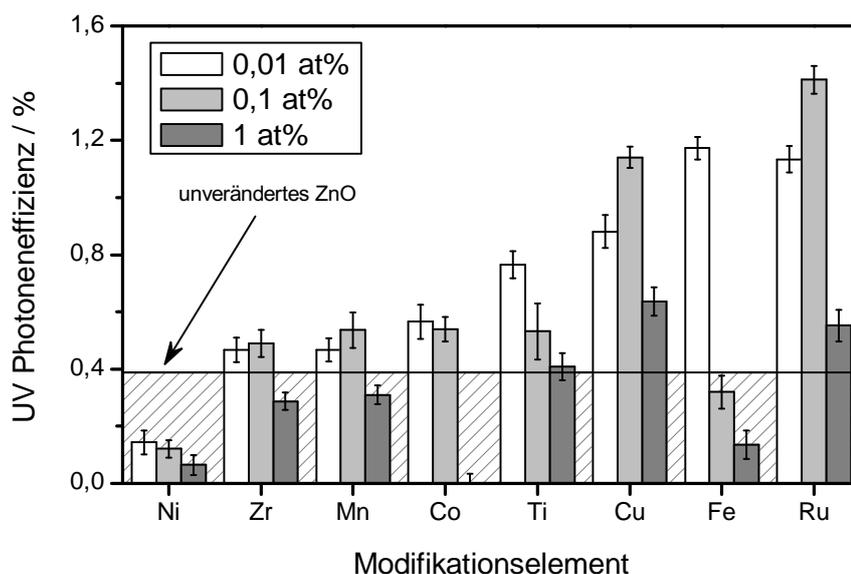
Die Partikel wurden durch Rasterelektronenmikroskopie auch auf der nanoskaligen Ebene untersucht. Abbildung 4.2 zeigt exemplarisch eine solche Aufnahme für eine Probe, die mit 1 at% Ruthenium modifiziert wurde. Zusätzliche REM-Bilder einiger ausgewählter Proben sind im Anhang zu finden (Abschnitt C auf Seite 112). Wie auf den Bildern zu erkennen ist, sind die Partikel größtenteils sphärisch, wobei auch einige einen leichten Stäbchencharakter aufweisen. Die Partikelgröße ist recht inhomogen im Bereich von 30 bis 80 nm. Die Morphologie und Größe der Partikel auf den REM-Bildern blieb durch die Modifikation mit den verschiedenen Übergangsmetallen ähnlich, eine signifikante Veränderung konnte nicht festgestellt werden.

## 4.2. Photokatalytischer Abbau von Acetaldehyd

Die Untersuchungen der photokatalytischen Aktivität wurden zunächst unter Bestrahlung mit UV-Licht durchgeführt. Da für modifiziertes Zinkoxid noch keine umfangreichen Studien zu diesem Thema existieren, ist die Veränderung der UV-Aktivität bei der Modifizierung von Zinkoxid mit Übergangsmetallen von großem Interesse. Entsprechend der Zielsetzung dieser Arbeit wurde anschließend auch die photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht durchgeführt.

Die photokatalytische Aktivität der synthetisierten Materialien wurde nach einem standardisierten Verfahren nach der ISO Norm 22197-2<sup>[96]</sup> untersucht, um einen Vergleich mit den Ergebnissen anderer Studien zu ermöglichen. Bei diesem Verfahren handelt es sich um den photokatalytischen Abbau von Acetaldehyd in der Gasphase. Weiterhin wurden auch verschiedene kommerziell verfügbare Photokatalysatoren vermessen, die als Referenzmaterialien dienen.

Die Photoneneffizienzen der verschiedenen Proben unter Bestrahlung mit UV-Licht



**Abbildung 4.3.:** Die Photoneneffizienzen von modifiziertem Zinkoxid beim Abbau von Acetaldehyd unter Bestrahlung mit UV-Licht. Dargestellt sind die verschiedenen Modifikationselemente in einer Konzentration von 0,01 at-% ( $\square$ ), 0,1 at-% ( $\blacksquare$ ) und 1 at-% ( $\blacksquare$ ) sowie die Aktivität von unmodifiziertem Zinkoxid (—).

sind in Abbildung 4.3 zusammengefasst. Die photokatalytische Aktivität von Zinkoxid konnte durch die Zugabe jedes der untersuchten Elemente verbessert werden, mit Ausnahme von Nickel. Die Aktivität der Proben lässt sich dabei mit abnehmender Aktivität in die Reihe  $\text{Ru} > \text{Fe} = \text{Cu} > \text{Ti} > \text{Co} = \text{Mn} = \text{Zr} > \text{unverändertes ZnO} > \text{Ni}$  einordnen.

In allen Fällen wurde die höchste Aktivität entweder bei der 0,01 at% oder bei der 0,1 at% Probe gemessen, die 1 at% Probe zeigte immer die geringste Aktivität. Die Ergebnisse für Titan- und Eisen-modifiziertes Zinkoxid lassen vermuten, dass sich das Aktivitätsoptimum noch unter 0,01 at% befindet. Daher wurde der untersuchte Konzentrationsbereich für diese beiden Modifikationselemente ausgeweitet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.4 zusammengefasst. Bei der Modifikation von Zinkoxid mit Eisen liegt das Konzentrationsoptimum demnach bei lediglich 0,005 at% (50 ppm). Die maximale erreichte Photoneneffizienz von 1,321 % entspricht dem 3,4-fachen von unverändertem Zinkoxid. Auch durch die Modifikation mit Titan wird die photokatalytische Aktivität bis auf das 2,5-fache erhöht. Die maximale Photoneneffizienz wurde bei einer Titankonzentration von nur 0,002 at% (20 ppm) gemessen.

Bei den Messungen der Photoneneffizienz unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zeigte sich, dass nur die Ruthenium- und Mangan-modifizierten Proben für VIS-Photokatalyse geeignet sind. Deshalb wurden nur diese beiden Materialien genauer untersucht und weitere Proben synthetisiert, um das Verhalten über einen größeren Konzentrationsbereich zu untersuchen.

In Abbildung 4.5 sind die Ergebnisse der detaillierten Untersuchung der photoka-

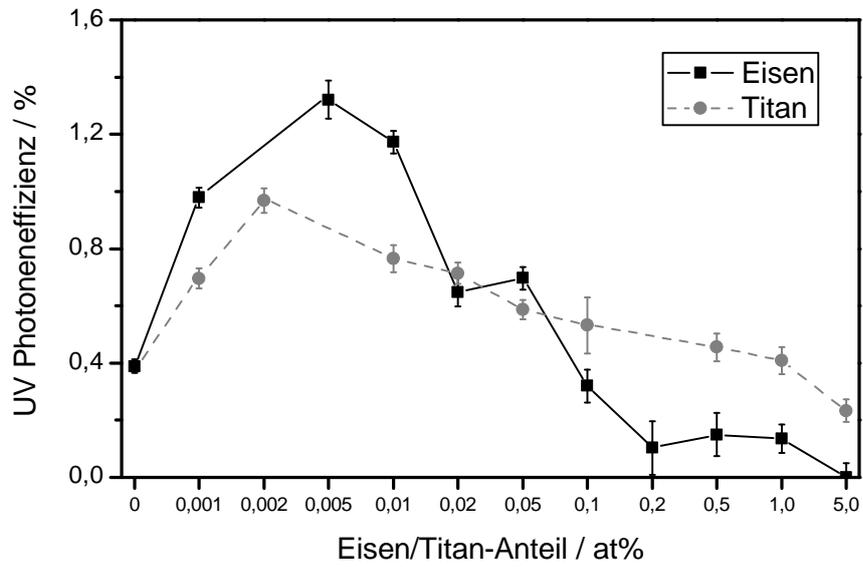


Abbildung 4.4.: Die Photoneneffizienzen der Eisen- (—■—) und Titan-modifizierten (—●—) Zinkoxide beim Abbau von Acetaldehyd unter Bestrahlung mit UV-Licht in Abhängigkeit von ihrem Modifikationsgrad.

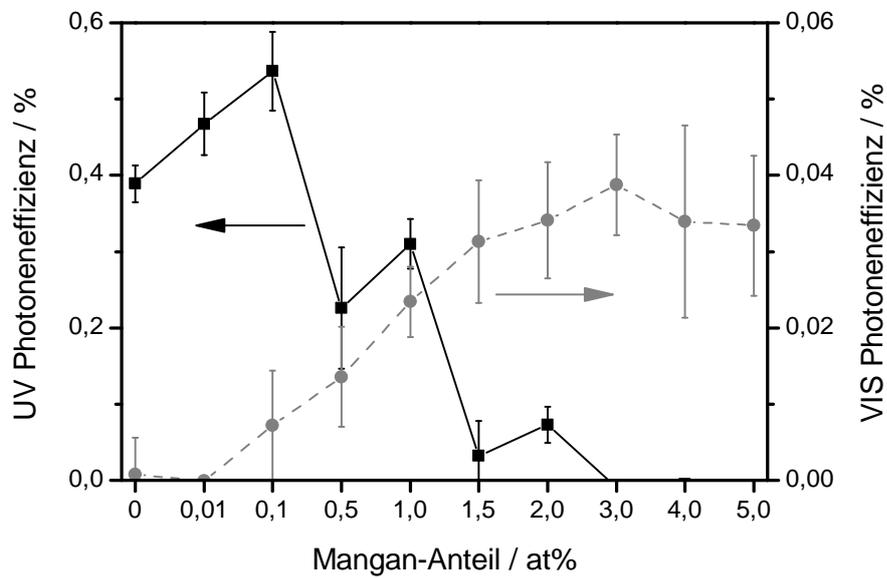
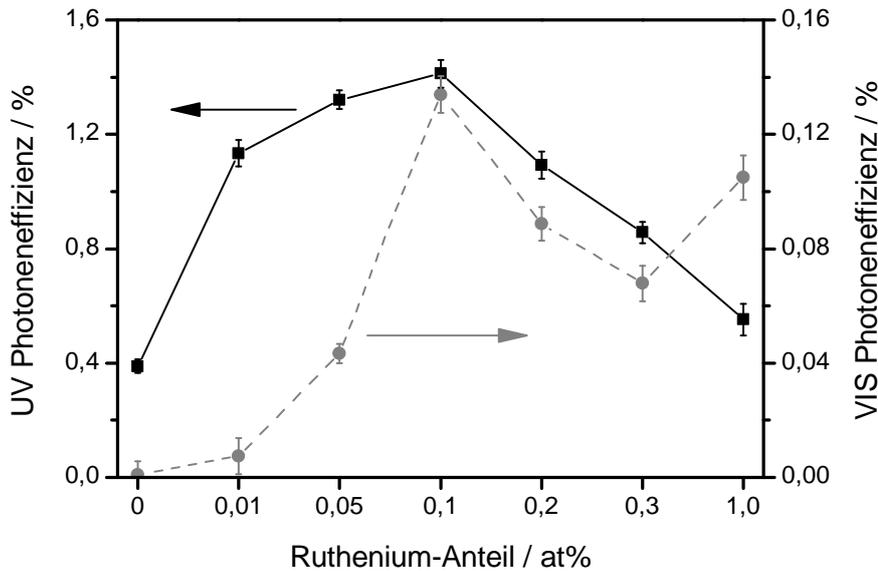


Abbildung 4.5.: Die Photoneneffizienzen von Mangan-modifiziertem Zinkoxid beim Abbau von Acetaldehyd unter Bestrahlung mit UV-Licht (—■—, linke Skala) und sichtbarem Licht (—●—, rechte Skala).

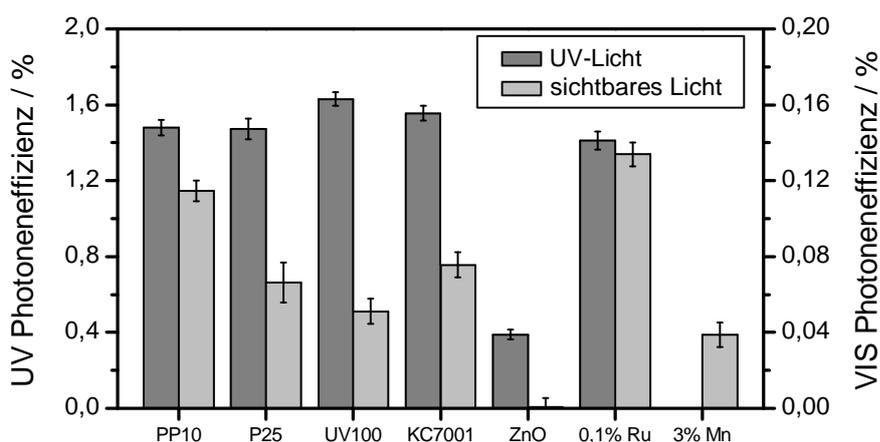
talytischen Aktivität von Mangan-modifiziertem Zinkoxid dargestellt. Die maximale Photoneneffizienz unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wird bei 0,1 at% erreicht. Eine höhere Mangankonzentration führt dazu, dass die Aktivität wieder abnimmt. Bei Konzentrationen von  $\geq 3$  at% kann schließlich keine UV-Aktivität mehr beobachtet werden. Im Gegensatz dazu steigt die photokatalytische Aktivität bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht mit steigendem Mangananteil stetig an. Bei 3 at% Mangan wird das Maximum an Aktivität erreicht, auch eine Erhöhung der Mangankonzentration auf bis zu 5 at% führt zu keiner weiteren Aktivitätssteigerung. Die höchste gemessene VIS-Photoneneffizienz (0,039 %) ist etwa eine Größenordnung niedriger als die UV-Photoneneffizienz von unverändertem Zinkoxid (0,389 %).



**Abbildung 4.6.:** Die Photoneneffizienzen von Ruthenium-modifiziertem Zinkoxid beim Abbau von Acetaldehyd unter Bestrahlung mit UV-Licht (—■—, linke Skala) und sichtbarem Licht (- • -, rechte Skala).

Abbildung 4.6 zeigt die gemessenen Photoneneffizienzen der Ruthenium-modifizierten Proben. Bereits durch die Zugabe von 0,01 at% Ruthenium zu Zinkoxid wird die UV-Aktivität fast verdreifacht. Durch eine weitere Erhöhung des Ru-Gehalts erhöht sich die Aktivität weiter bis bei 0,1 at% ein Maximum erreicht wird. Die bei dieser Probe gemessene Photoneneffizienz von 1,412 % entspricht dem 3,6-fachen von unmodifiziertem Zinkoxid. Ähnlich wie bei den Mangan-modifizierten Proben sinkt auch hier die Aktivität bei höheren Konzentrationen wieder. Allerdings liegt die Aktivität der 1 at% Ru-Probe immer noch über der von unmodifiziertem Zinkoxid. Ein ähnliches Verhalten kann auch unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht beobachtet werden. Die VIS-Aktivität erreicht ihr Maximum ebenfalls bei 0,1 at% mit sinkender Photoneneffizienz bei höheren Ruthenium-Anteilen. Die höchste gemessene VIS-Photoneneffizienz entspricht mit 0,134 % etwa einem Drittel der UV-Photoneneffizienz von unverändertem Zinkoxid.

Um diese Werte in Relation setzen zu können, wurden zusätzlich auch mehrere kom-



**Abbildung 4.7.:** Die Photoneneffizienzen der verwendeten Standards, von reinem Zinkoxid und der jeweils besten Ruthenium- und Mangan-modifizierten Probe beim Abbau von Acetaldehyd unter Bestrahlung mit UV-Licht (■, rechte Skala) und sichtbarem Licht (□, rechte Skala). Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf at%.

merzielle Photokatalysatoren als Standards unter den selben Bedingungen vermessen. Wie in Abbildung 4.7 zu sehen, zeigten die weit verbreiteten Titandioxide Aeroxide  $\text{TiO}_2$  P25 (*Evonik*) und Hombikat UV100 (*Sachtleben*) mit einer UV-Photoneneffizienz von 1,473 % und 1,531 % eine etwas höhere Aktivität als die beste im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Probe (0,1 at% Ru, 1,412 % Photoneneffizienz). PP10 (*Toho*) und KronoClean 7001 (*Kronos*) wurden als Standards für VIS-Photokatalysatoren verwendet. Sie zeigten Photoneneffizienzen von jeweils 0,115 % und 0,076 %. Das ist höher als die beste Manganprobe (3 at% Mn, 0,039 % Photoneneffizienz), aber niedriger als die beste Rutheniumprobe (0,1 at% Ru, 0,134 % Photoneneffizienz).

Da von allen synthetisierten Proben lediglich die mit Mangan und Ruthenium modifizierten Zinkoxide eine Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zeigten, wurden in den folgenden Untersuchungen auch nur diese Materialien verwendet.

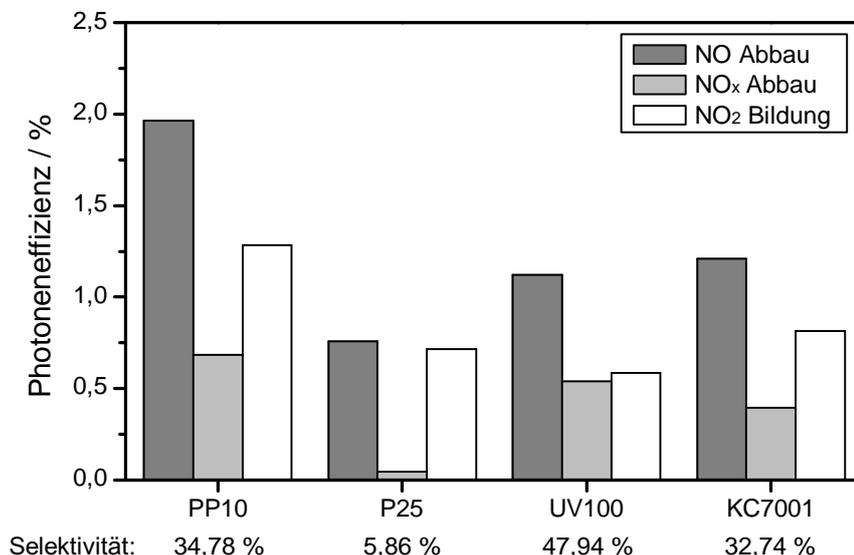
### 4.3. Photokatalytische Aktivität beim der Oxidation von Stickstoffmonoxid

Als Modellsubstanz für einen Außenluftschadstoff wurde die Oxidation von Stickstoffmonoxid (NO) untersucht. Neben der Konzentration an NO wird dabei während des Versuchs auch die Konzentration an gesamtem Stickoxid ( $\text{NO}_x$ ) bestimmt. Aus der Differenz dieser beiden Werte errechnet sich dann, unter der Annahme, dass keine weiteren Stickstoffspezies (wie z.B. salpetrige Säure) vorliegen, die Konzentration an Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ).

#### 4.3.1. NO-Oxidation unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht

Bevor die Proben auf ihre Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht untersucht wurden, wurde zunächst auch hier die UV-Aktivität bestimmt. Als Referenzmaterialien

dienten hier ebenfalls die bereits bekannten Titandioxid-Standards, die vorab als Vergleich vermessen wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 4.8 zusammengefasst.



**Abbildung 4.8.:** Die Photoneneffizienzen der verschiedenen Titandioxid-Standards unter Bestrahlung mit UV-Licht. Dargestellt sind der NO-Abbau (■), der NO<sub>x</sub>-Abbau (▒) und die NO<sub>2</sub>-Bildung (□). Weiterhin ist die Selektivität als Verhältnis von NO<sub>x</sub> zu NO-Abbau angegeben.

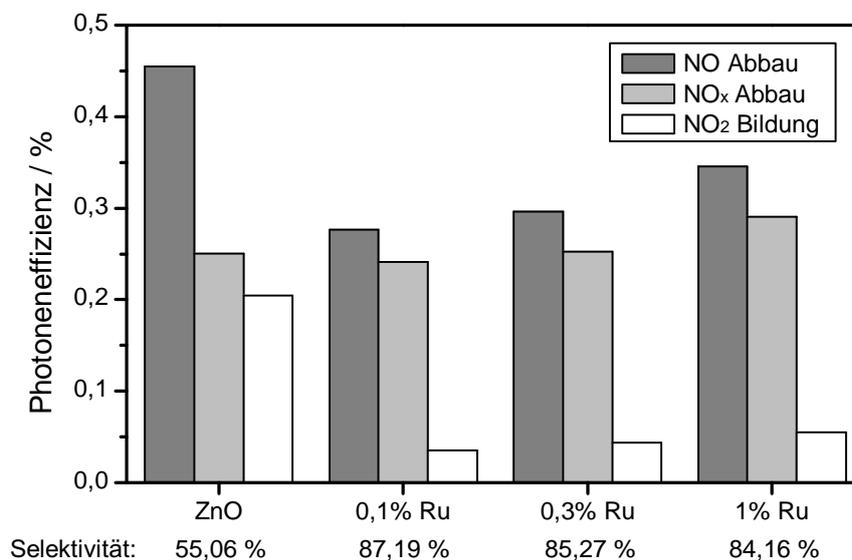
PP10 zeigt mit einer Photoneneffizienz von 1,97 % den höchsten NO-Abbau. Es folgen KronoClean 7001 und UV100 mit 1,21 % und 1,12 %. Die geringste Aktivität zeigt P25 mit einer Photoneneffizienz von 0,76 %. Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass neben der Umwandlung in Nitrat (NO<sub>x</sub>-Abbau) auch ein nicht unerheblicher Teil NO<sub>2</sub> gebildet wird. Diese Nebenreaktion wird im folgenden als Selektivität ( $S$ ) quantifiziert und errechnet sich aus dem Verhältnis zwischen NO<sub>x</sub>- und NO-Abbau:

$$S = \frac{\xi(NO_x)}{\xi(NO)} \quad (4.1)$$

Eine Selektivität von 100 % spiegelt dabei eine vollständige Umwandlung in Nitrat wieder, während eine Selektivität von 0 % bedeutet, dass das Stickstoffmonoxid lediglich zu Stickstoffdioxid oxidiert wurde. Dies ist annähernd bei P25 der Fall, das lediglich eine Selektivität von 5,86 % aufweist. Weniger NO<sub>2</sub> wird von KronoClean 7001 und PP10 gebildet, die Selektivitäten von 32,74 % und 34,78 % zeigen. Die höchste Selektivität zeigt UV100 mit 47,94 %, aber auch hier wird noch etwas mehr als die Hälfte des Stickstoffmonoxids in Stickstoffdioxid umgewandelt und nicht zu Nitrat aufoxidiert.

In Abbildung 4.9 sind die Ergebnisse des NO-Abbaus der Ruthenium-modifizierten Zinkoxide unter Bestrahlung mit UV-Licht dargestellt. Unmodifiziertes Zinkoxid zeigt mit einer Photoneneffizienz von 0,45 % eine deutlich niedrigere Aktivität, aber auch eine

höhere Selektivität (55,06 %) als die Titandioxid-Standards. Durch die Modifikation mit Ruthenium wird die Selektivität noch erheblich erhöht, während die Photoneneffizienz des NO-Abbaus weiter sinkt. Die höchste Selektivität zeigt die Probe mit 0,1 at% Ruthenium, die eine Umsetzung zu Nitrat von 87,19 % erreicht. Im Vergleich zur unmodifizierten Probe wird hier die relative NO<sub>2</sub>-Produktion um den Faktor 3,5 reduziert.

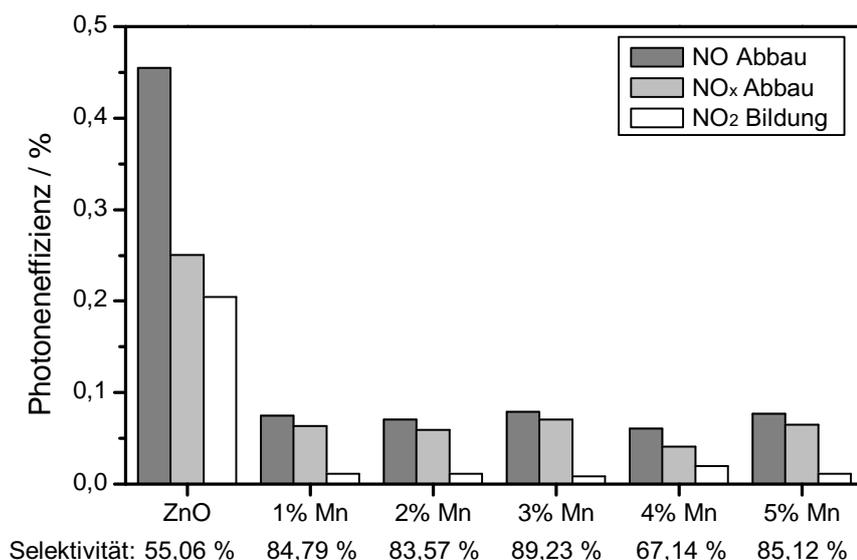


**Abbildung 4.9.:** Die Photoneneffizienzen der Ru-modifizierten Zinkoxide unter Bestrahlung mit UV-Licht. Dargestellt sind der NO-Abbau (■), der NO<sub>x</sub>-Abbau (■) und die NO<sub>2</sub>-Bildung (□). Weiterhin ist die Selektivität als Verhältnis von NO<sub>x</sub>-Abbau zu NO-Abbau angegeben. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf at%.

Am meisten NO und NO<sub>x</sub> wird von der 1 at% Ruthenium Probe abgebaut, hier entsteht in absoluten Mengen aber auch mehr NO<sub>2</sub>. Während die Selektivität durch die Modifikation stark erhöht wird, zeigt keine der Proben eine höhere NO-Photoneneffizienz als das reine Zinkoxid, der NO<sub>x</sub>-Abbau bleibt durch die Modifizierung weitestgehend unverändert.

Diese erhöhte Selektivität konnte auch bei den Mangan-modifizierten Proben festgestellt werden. Wie in Abbildung 4.10 zu sehen, steigt die Selektivität durch die Modifikation mit Mangan in allen Fällen an. Mit Ausnahme der Probe mit 4 at% Mn liegt diese immer bei mindestens 83 % gegenüber 55 % bei unmodifiziertem Zinkoxid. Neben der verringerten NO<sub>2</sub>-Bildung zeigen diese Proben auch eine allgemein deutlich geringe Aktivität. Die Photoneneffizienz beim NO-Abbau sinkt durch die Zugabe von 1 at% Mangan um den Faktor 6 von 0,45 % auf 0,08 %. Ein gesteigerter Mangan-Anteil hat jedoch keine weitere signifikante Auswirkung auf den NO-Abbau zur Folge. Die höchste Selektivität (89,23 %) und zugleich der maximale NO<sub>x</sub>-Abbau (0,07 % Photoneneffizienz) wird bei Modifikation mit 3 at% Mangan beobachtet.

Im Gegensatz zu den Titandioxid-Standards zeigt Zinkoxid eine um den Faktor 2 bis 4 reduzierte Aktivität unter Bestrahlung mit ultravioletttem Licht. Der NO-



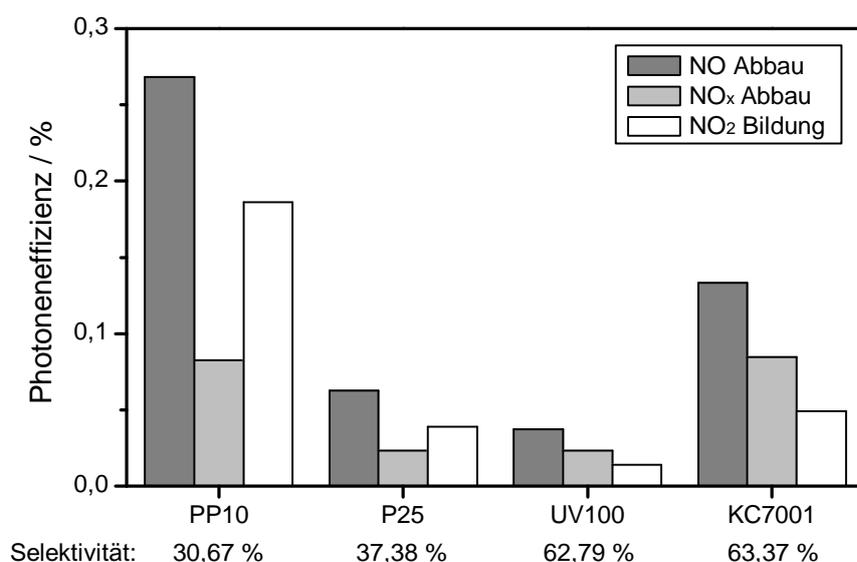
**Abbildung 4.10.:** Die Photoneneffizienzen der Mn-modifizierten Zinkoxide unter Bestrahlung mit UV-Licht. Dargestellt sind der NO-Abbau (■), der NO<sub>x</sub>-Abbau (▒) und die NO<sub>2</sub>-Bildung (□). Weiterhin ist die Selektivität als Verhältnis von NO<sub>x</sub>-Abbau zu NO-Abbau angegeben. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf at%.

Abbau wird durch die Modifikation mit Ruthenium und insbesondere mit Mangan noch weiter reduziert. Allerdings zeigen die Zinkoxide eine deutlich höhere Selektivität des NO-Abbaus zu Nitrat, d.h. sie produzieren weniger NO<sub>2</sub>. Diese Selektivität wird durch die Modifikation mit Mangan und Ruthenium erheblich gesteigert. Die höchsten Selektivitäten werden bei Modifikation mit 3 at% Mangan (89,23 %) und 0,1 at% Ruthenium (87,19 %) erreicht. Die Ruthenium-Probe zeigt im Vergleich zur Mangan-Probe die 3,5-fache Aktivität.

#### 4.3.2. NO-Oxidation unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht

Weiterhin wurden die Proben auf ihre Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht untersucht. Als Referenz wurden wieder zunächst die Titandioxid-Standards vermessen. Wie in Abbildung 4.11 zu sehen ist, zeigen die beiden ausgewiesenen VIS-Photokatalysatoren, PP10 und KronoClean 7001, die höchsten Aktivitäten. Ähnlich wie bereits bei der Bestrahlung mit UV-Licht zeigt auch hier PP10 mit einer Photoneneffizienz von 0,269 % mit Abstand die höchste Aktivität. Es folgt das KronoClean 7001-Pulver mit etwa der Hälfte der Aktivität (0,134 %). Die beiden als reine UV-Photokatalysatoren ausgewiesenen Titandioxide, P25 und UV100, zeigen erwartungsgemäß mit 0,063 % und 0,037 % nur einen geringen NO-Abbau.

Allgemein sind die Photoneneffizienzen bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht etwa eine Größenordnung geringer als bei der Verwendung von UV-Licht. Auch unter diesen Bedingungen wird ein großer Teil des Stickstoffmonoxids von den Titandioxiden nicht zum Nitrat abgebaut sondern lediglich zum Stickstoffdioxid oxidiert. Die geringsten



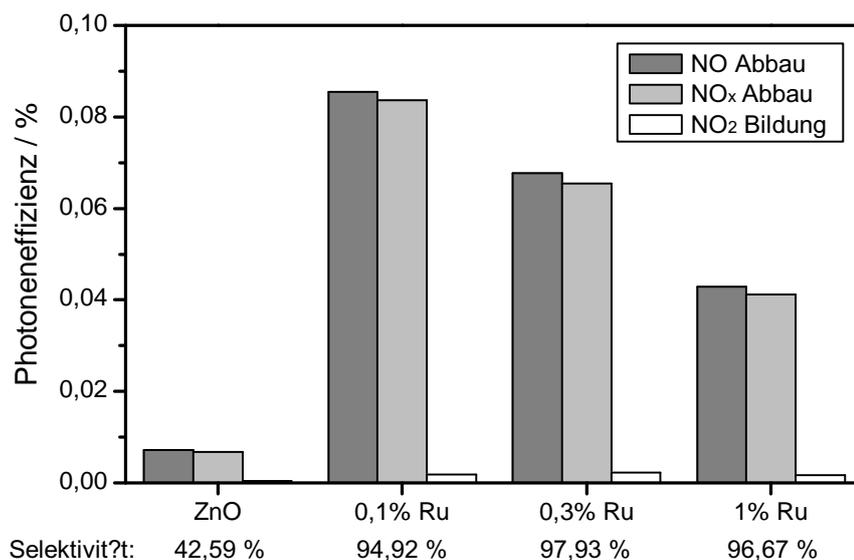
**Abbildung 4.11.:** Die Photoneneffizienzen der verschiedenen Titandioxid-Standards unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Dargestellt sind der NO-Abbau (■), der NO<sub>x</sub>-Abbau (■) und die NO<sub>2</sub>-Bildung (□). Weiterhin ist die Selektivität als Verhältnis von NO<sub>x</sub>-Abbau zu NO-Abbau angegeben.

Selektivitäten zeigen PP10 und P25 mit 30,67 % und 37,38 %. Wesentlich höhere Umwandlungsraten zu Nitrat weisen UV100 und KronoClean 7001 mit 62,79 % und 63,37 % auf. Durch die erhöhte Selektivität zeigt KronoClean 7001 damit einen höheren absoluten NO<sub>x</sub>-Abbau als PP10, obwohl der NO-Abbau nur halb so hoch ist.

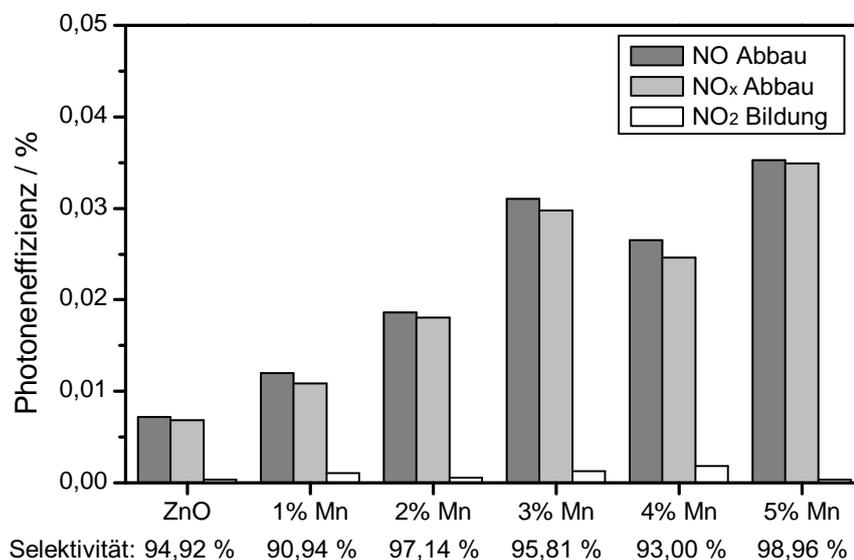
Deutlich höhere Selektivitäten unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zeigen die Zinkoxid-Photokatalysatoren. Wie in Abbildung 4.12 zu sehen, zeigt bereits unmodifiziertes Zinkoxid eine Selektivität von 94,92 %. Durch die Zugabe von 0,1 at% Ruthenium kann diese auf bis zu 97,93 % gesteigert werden. Höhere Rutheniumanteile reduzieren die Selektivität wieder leicht.

Ein ähnlicher Trend kann bei der Aktivität beobachtet werden. Während unmodifiziertes Zinkoxid wie erwartet nur eine sehr geringe Aktivität (0,007 % Photoneneffizienz) zeigt, wird diese schon durch einen Rutheniumanteil von 0,1 at% um den Faktor 12 auf 0,086 % gesteigert. Auch auf die Aktivität wirkt sich eine weitere Steigerung des Übergangsmetallanteils negativ aus. Ein Modifikationsgrad von 0,1 at% für die Ruthenium-Modifikation stellt somit, analog zu den Ergebnissen beim Acetaldehyd-Abbau, das Optimum im untersuchten Konzentrationsbereich dar. Durch die erhöhte Selektivität ist der absolute NO<sub>x</sub>-Abbau des mit 0,1 at% Ruthenium modifizierten Zinkoxides höher als der des PP10-Titandioxides, obwohl der NO-Abbau um den Faktor 3 geringer ist. Das KronoClean 7001-Referenzpulver zeigt allerdings noch einen geringfügig höheren NO<sub>x</sub>-Abbau.

Auch durch die Modifikation mit Mangan konnte die photokatalytische Aktivität von Zinkoxid unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht deutlich gesteigert werden (siehe Abbildung 4.13). Die Aktivität der Proben steigt mit steigendem Mangan-Anteil stetig



**Abbildung 4.12.:** Die Photoneneffizienzen der Ru-modifizierten Zinkoxide unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Dargestellt sind der NO-Abbau (■), der NO<sub>x</sub>-Abbau (▒) und die NO<sub>2</sub>-Bildung (□). Weiterhin ist die Selektivität als Verhältnis von NO<sub>x</sub>-Abbau zu NO-Abbau angegeben. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf at%.



**Abbildung 4.13.:** Die Photoneneffizienzen der Mn-modifizierten Zinkoxide unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Dargestellt sind der NO-Abbau (■), der NO<sub>x</sub>-Abbau (▒) und die NO<sub>2</sub>-Bildung (□). Weiterhin ist die Selektivität als Verhältnis von NO<sub>x</sub>-Abbau zu NO-Abbau angegeben. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf at%.

an. Die höchste gemessene Aktivität mit einer Photoneneffizienz von 0,035 % weist somit das mit 5 at% Mangan modifizierte Zinkoxid auf. Die Aktivitätssteigerung gegenüber unmodifiziertem Zinkoxid erreicht hier den Faktor 5. Allerdings zeigt das inaktivste Titandioxid, P25, unter diesen Bedingungen immer noch eine höhere Aktivität.

Die Selektivität der Mangan-modifizierten Proben schwankt leicht ohne erkennbaren Trend um den Wert von unmodifiziertem Zinkoxid. Die höchste Selektivität wird allerdings auch bei der aktivsten Probe, Zinkoxid mit 5 at% Mangan, beobachtet (98,96 %).

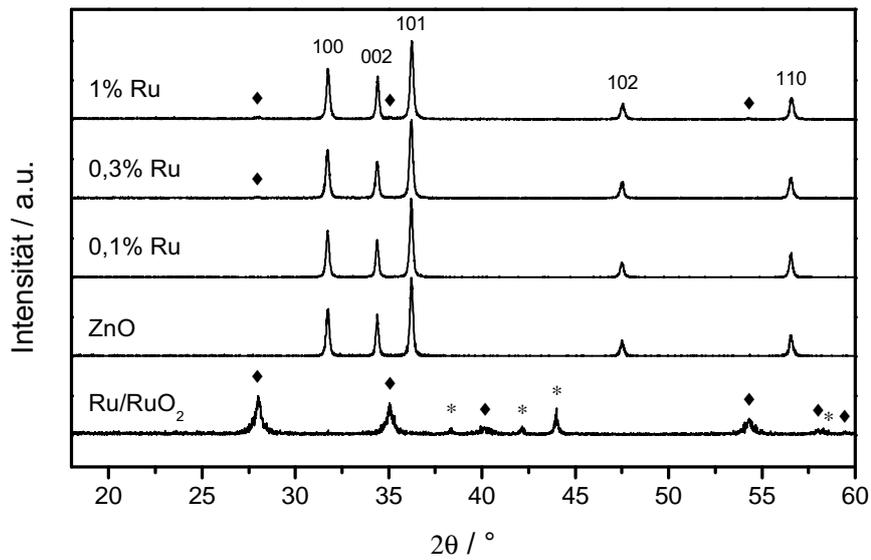
Der bereits unter Bestrahlung mit UV-Licht beobachtete Trend wird unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht noch deutlicher. Durch die Modifikation mit Ruthenium und Mangan kann die Selektivität hier auf einen noch höheren Wert gesteigert werden. Anders als unter UV-Licht ist die gemessene Aktivität der Zinkoxide unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht allerdings nicht deutlich geringer. Insbesondere die Ruthenium-modifizierten Proben erreichen eine Aktivität, die sogar deutlich höher ist als die der meisten Titandioxid-Standards. Die höchste Aktivität wurde bei der Probe mit 0,1 at% Ruthenium (0,086 %) bzw. 5 at% Mangan (0,035 %) gemessen. Diese Proben wiesen mit 97,93 % und 98,96 % auch die jeweils höchste Selektivität in ihrer Versuchsreihe auf.

## 4.4. Röntgendiffraktometrie

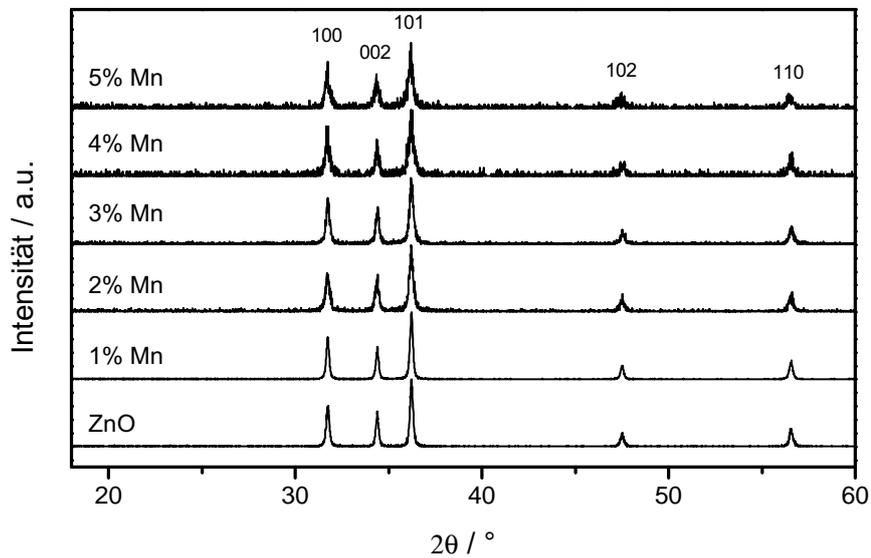
Durch die Röntgendiffraktometrie konnte bestätigt werden, dass es sich bei den synthetisierten Proben um hochkristallines, hexagonales Zinkoxid in der Wurtzit-Struktur handelt (JCPDS Nummer 36-1451). Alle beobachteten Reflexe konnten dieser Kristallphase zugeordnet werden. Auch durch die Modifikation mit Ruthenium wurde die Kristallstruktur nicht verändert (siehe Abbildung 4.14). Allerdings werden ab einem Ruthenium-Anteil von 0,3 at% Reflexe sichtbar, die  $\text{RuO}_2$  (Rutil-Struktur) zugeordnet werden können. Diese Reflexe sind bei 1 at% Rutheniumanteil noch ausgeprägter. Eine Referenzprobe, bei der nur Rutheniumacetylacetonat ohne Zinkacetat unter den selben Synthesebedingungen präpariert wurde, zeigte neben  $\text{RuO}_2$  auch elementares, hexagonales Ruthenium. Die entsprechenden Reflexe von elementarem Ruthenium konnten bei den Ru-modifizierten Zinkoxiden allerdings nicht gefunden werden. Eine Auswertung der Reflexverbreiterung des Hauptreflexes von  $\text{RuO}_2$  ( $28,08^\circ(2\theta)$ ) mithilfe der SCHERRER-Gleichung ergibt eine Kristallitgröße der  $\text{RuO}_2$ -Partikel von  $20,42 \pm 3,75$  nm bei der Probe mit 1 at% Rutheniumgehalt.

Die Diffraktogramme der Mangan-modifizierten Zinkoxide sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Mit steigendem Mangan-Anteil nimmt der Anteil an amorphen Material zu, es können allerdings keine zusätzlichen Reflexe beobachtet werden. Auch hier wurde eine entsprechende Referenzprobe angefertigt, indem Manganacetat ohne Zinkacetat unter den selben Synthesebedingungen verarbeitet wurde. Bei dieser Probe wurde aber keine kristalline Phase identifiziert.

Weiterhin wurden die Diffraktogramme verwendet, um die Gitterparameter des Zinkoxides zu berechnen. Die ermittelten Gitterparameter sowie das entsprechende



**Abbildung 4.14.:** Die Röntgendiffraktogramme der synthetisierten Ruthenium-modifizierten Zinkoxide. Die Reflexe, die Ru (\*) und RuO<sub>2</sub> (♦) zugeordnet werden können, sind mit Symbolen gekennzeichnet. Alle übrigen Reflexe stammen vom Zinkoxid und sind mit den entsprechenden Flächen indiziert. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf at%.



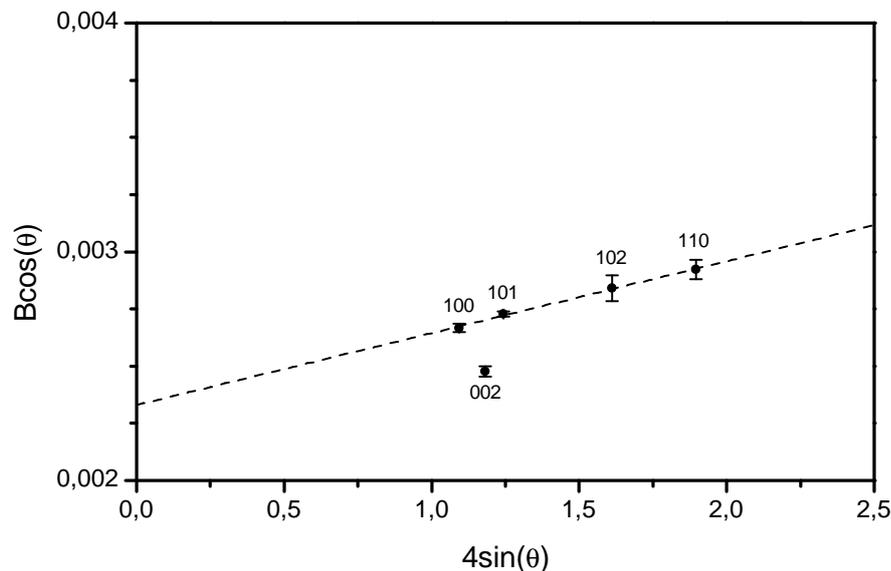
**Abbildung 4.15.:** Die Röntgendiffraktogramme der synthetisierten Mangan-modifizierten Zinkoxide. Alle Reflexe stammen vom Zinkoxid und sind mit den entsprechenden Flächen indiziert. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf at%.

Volumen einer Einheitszelle ( $V_{EZ}$ ), das sich über die Beziehung

$$V_{EZ} = a^2 \cdot c \cdot \cos(30^\circ) \quad (4.2)$$

berechnet, sind in Tabelle 4.1 zusammenfasst. Unmodifiziertes Zinkoxid zeigt mit  $a = 3,255 \text{ \AA}$  und  $c = 5,216 \text{ \AA}$  Werte, die etwas erhöht aber dennoch in guter Übereinstimmung mit der Literatur sind ( $a = 3,250 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,207 \text{ \AA}$ )<sup>[14]</sup>. Das Verhältnis zwischen  $a$  und  $c$  weist mit 1,6025 ebenfalls einen typischen Wert für Zinkoxid auf.<sup>[21]</sup>

Durch die Modifikation mit Ruthenium werden die Parameter nicht nennenswert beeinflusst. Lediglich bei 1 at% ist ein leichte Verkürzung der Parameter  $a$  und  $c$  um 0,05 % und 0,06 % und damit eine Verkleinerung der Einheitszelle um 0,15 % zu beobachten, die allerdings nur leicht oberhalb der nachweisbaren Grenze liegt. Auch durch die Zugabe von Mangan werden die Gitterparameter nicht wesentlich verändert. Eine Ausnahme stellt die Modifikation mit 5 at% Mangan dar. Bei dieser Probe konnte eine Erhöhung der Gitterparameter  $a$  und  $c$  um 0,12 % und 0,13 % und damit eine Vergrößerung der Einheitszelle um 0,36 % ermittelt werden.



**Abbildung 4.16.:** WILLIAMSON-HALL-Plot des Röntgendiffraktogramms für 1 at% Mangan-modifiziertes Zinkoxid. Dargestellt sind die einzelnen Reflexe ( $\bullet$ ) sowie die durch gewichtete lineare Regression erhaltene Gerade ( $- - -$ ). Zu erkennen ist, dass der {002}-Reflex eine deutlich geringere Reflexverbreiterung gegenüber den übrigen Reflexen zeigt.

Zusätzlich wurden alle Diffraktogramme mithilfe von WILLIAMSON-HALL-Plots ausgewertet, um die durchschnittliche volumengewichtete Kristallitgröße ( $d$ ) und die Gitterdeformation ( $\epsilon_{def}$ ) zu erhalten. Abbildung 4.16 zeigt beispielhaft einen solchen Plot für mit 1 at% Mangan modifiziertes Zinkoxid, die restlichen Plots sind im Anhang zu finden (Abschnitt F auf Seite 119). Dabei fällt auf, dass die {002}-Reflexe bei allen Proben bis auf 5 at% Mangananteil eine um etwa 10 % verringerte Reflexverbreiterung

gegenüber den übrigen Reflexen aufweisen. Das bedeutet, dass die Partikel, abweichend vom rein sphärischen Charakter, in die  $\{002\}$ -Richtung eine etwas größere Ausdehnung zeigen, also eine leichte Stäbchenform aufweisen. Dieser Effekt lässt sich weiterhin bei Proben mit mehr als 2 at% Mangananteil für die  $\{110\}$ -Reflexe beobachten. Die lineare Regression in den WILLIAMSON-HALL-Plots ignoriert daher, um eine größere Genauigkeit zu erhalten, in den entsprechenden Fällen diese Reflexe. Die aus diesen Plots berechneten Parameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

**Tabelle 4.1.:** Die experimentell bestimmten Gitterparameter  $a$  und  $c$ , das daraus resultierenden Volumen einer Einheitszelle ( $V_{EZ}$ ) sowie die aus den WILLIAMSON-HALL-Plots ermittelten Parameter Kristallitgröße ( $d$ ) und Gitterdeformation ( $\epsilon_{def}$ ).

Probe	$d / \text{nm}$	$\epsilon_{def} / \%$	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V_{EZ} / \text{Å}^3$
ZnO	$55,65 \pm 3,70$	$0,03 \pm 0,01$	3,255	5,216	47,8521
ZnO + 0,1 at% Ru	$49,50 \pm 9,99$	$0,02 \pm 0,01$	3,256	5,217	47,8799
ZnO + 0,3 at% Ru	$44,42 \pm 2,88$	$0,01 \pm 0,01$	3,256	5,217	47,8942
ZnO + 1 at% Ru	$48,46 \pm 8,11$	$0,02 \pm 0,03$	3,253	5,213	47,7790
ZnO + 1 at% Mn	$59,57 \pm 0,47$	$0,03 \pm 0,01$	3,255	5,215	47,8586
ZnO + 2 at% Mn	$36,40 \pm 2,79$	$0,01 \pm 0,02$	3,256	5,217	47,8846
ZnO + 3 at% Mn	$48,06 \pm 7,28$	$0,08 \pm 0,03$	3,254	5,214	47,8154
ZnO + 4 at% Mn	$63,80 \pm 8,78$	$0,18 \pm 0,02$	3,256	5,217	47,8821
ZnO + 5 at% Mn	$89,60 \pm 13,32$	$0,25 \pm 0,02$	3,259	5,223	48,0265

Unmodifiziertes Zinkoxid zeigt eine Kristallitgröße von etwa 56 nm, dies bestätigt die durch REM-Aufnahmen ermittelte Partikelgröße von 30 bis 70 nm. Der Partikeldurchmesser wird durch die Modifikation mit Ruthenium um 15 bis 25 % verringert, eine Abhängigkeit vom Modifikationsgrad ist allerdings nicht offensichtlich. Auch eine inhomogene Gitterdeformation, die auf eine Dotierung hinweisen würde, ist hier nicht zu beobachten.

Ein anderes Verhalten zeigen die Proben, bei denen das Zinkoxid mit Mangan modifiziert wurde. Zunächst sinkt die Kristallitgröße bei der Zugabe von 2 at% Mangan um bis zu 53 % auf 36 nm, um dann bei höherem Mangangehalt wieder zu steigen. Die Proben mit 4 at% und 5 at% Mangan zeigen sogar 15 % und 25 % größere Kristallitgrößen als unmodifiziertes Zinkoxid. Weiterhin ist ab einem Modifikationsgrad von 3 at% eine inhomogene Gitterdeformation zu beobachten, die mit steigendem Mangananteil auf bis zu 0,25 % ansteigt.

## 4.5. BET-Oberfläche

Da die Photokatalyse ein Oberflächenprozess ist, ist die Größe der katalytisch aktiven Oberfläche ein entscheidender Parameter für die Aktivität des Katalysators. Aus diesem Grund wurde die spezifische Oberfläche mithilfe von BET-Oberflächenmessungen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Grundsätzlich sind die erhaltenen Oberflächen unerwartet klein für Partikel dieser Größe. Die geringste Oberfläche weist das unmodifizierte Zinkoxid mit  $5,26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

**Tabelle 4.2.:** Die BET-Oberfläche ( $S_{BET}$ ) der verschiedenen modifizierten Zinkoxide. Zusätzlich aufgeführt sind die aus der Kristallitgröße ( $d$ ) berechnete Oberfläche ( $S_{XRD}$ ) und der Agglomerationsfaktor ( $f_a$ ).

Probe	$S_{BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{XRD} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$f_a$
ZnO	5,26	19,00	3,61
ZnO + 0,1 at% Ru	6,54	22,19	3,39
ZnO + 0,3 at% Ru	6,67	23,80	3,57
ZnO + 1 at% Ru	8,20	21,82	2,66
ZnO + 1 at% Mn	6,01	17,75	2,95
ZnO + 2 at% Mn	9,44	29,05	3,08
ZnO + 3 at% Mn	10,19	22,00	2,16
ZnO + 4 at% Mn	10,67	13,93	1,31
ZnO + 5 at% Mn	11,31	11,80	1,04

auf, während die Oberfläche durch die Modifikation mit Ruthenium und Mangan stetig steigt. Die Zugabe von 1 at% Ruthenium erhöht die Oberfläche dabei um einen größeren Betrag als 1 at% Mangan.

Da die Größe der Primärkristallite bereits aus Abschnitt 4.4 auf Seite 39 bekannt ist, kann die Größe der Oberfläche auch über die Partikelgröße errechnet werden. Diese Berechnung geht von der Annahme aus, dass die Partikel perfekt sphärisch sind und die komplette Oberfläche zugänglich ist. Unter diesen Bedingungen beträgt die aus der Kristallitgröße ( $d$ ) berechnete Oberfläche ( $S_{XRD}$ ):

$$S_{XRD} = \frac{6}{d \cdot \rho} \quad (4.3)$$

Die unter Verwendung dieser Gleichung mit einem Wert von  $5,675 \text{ g cm}^{-3}$ <sup>[14]</sup> für die Dichte ( $\rho$ ) errechneten Oberflächen sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die auf dieser Grundlage berechneten Oberflächen sind um einen Faktor von bis zu 3,6 größer als die experimentell bestimmten Werte. Neben der Tatsache, dass die Partikel wie bereits aus Abschnitt 4.4 auf Seite 39 bekannt nicht perfekt sphärisch sind, kann eine mögliche Ursache für dieses Phänomen die Agglomeration der Partikel sein. Durch die dichte Packung der Partikel wird dabei ein Großteil der Oberfläche blockiert und kann nicht durch die BET-Messung erfasst werden. Um diese Eigenschaft zu quantifizieren wird zusätzlich ein Agglomerationsfaktor ( $f_a$ ) definiert:

$$f_a = \frac{S_{XRD}}{S_{BET}} \quad (4.4)$$

Dieser Agglomerationsfaktor ist bei unmodifiziertem Zinkoxid mit 3,61 sehr hoch, fast drei Viertel der tatsächlichen Oberfläche sind hier durch die Agglomeration blockiert und nicht zugänglich. Mit steigendem Modifikationsgrad, sowohl mit Ruthenium als auch mit Mangan, sinkt der Agglomerationsfaktor gleichermaßen. Insbesondere bei hohen Mangananteilen erreicht dieser Faktor fast eins. Dies muss allerdings nicht zwangsläufig bedeuten, dass es bei diesen Proben weniger Agglomeration gibt. Vielmehr

kann auch der hohe Anteil an amorphen Material in diesen Proben für die vergleichsweise hohe BET-Oberfläche verantwortlich sein. Gleiches gilt für die Probe mit 1 at% Ruthenium. Hier konnten sogar kristalline  $\text{RuO}_2$ -Partikel nachgewiesen werden, daher war hier eine erhöhte BET-Oberfläche zu erwarten.

## 4.6. Optische Eigenschaften

Um sichtbares Licht nutzen zu können, muss ein Material in erster Linie dieses Licht absorbieren. Daher sollte sich die VIS-Aktivität auch in den Absorptionsspektren der Materialien widerspiegeln, wenn es sich nicht nur um eine transiente Absorption durch Oberflächenkomplexe handelt. Dabei kann es sich entweder um zusätzliche Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Lichtes handeln oder um eine Verschiebung der Bandlücke des Halbleiters in den sichtbaren Bereich. Da die Messung von Absorptionsspektren in Lösung wegen Überlagerung mit Streueffekten problematisch ist, wurden stattdessen diffuse Reflexionsspektren direkt am Zinkoxid-Pulver aufgenommen und anschließend über die KUBELKA-MUNK-Funktion in Absorptionsspektren umgerechnet.

Die durch diese Transformation aus den diffusen Reflexionsspektren erhaltenen Absorptionsspektren der Ruthenium-modifizierten Zinkoxide sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Durch die Zugabe von Ruthenium steigt die Absorption im Bereich von 400 bis 550 nm leicht an. Zusätzlich entsteht ein neues Absorptionsmaximum bei  $\geq 800$  nm, das einer Photonenenergie von 1,55 eV entspricht. Die Absorption in diesen beiden Bereichen nimmt dabei im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,01 bis 1 at% linear mit dem Rutheniumanteil zu.

Auch durch die Modifikation mit Mangan verändert sich das UV-VIS-Absorptionsverhalten der Zinkoxid-Proben. Die entsprechenden Absorptionsspektren sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die gesteigerte Absorption in der Region von 400 bis 500 nm, die einer Photonenenergie von 2,5 bis 3,1 eV entspricht. Die Absorption nimmt zunächst linear mit steigendem Mangan-Anteil zu, im Bereich von 1 bis 3 at-% nähert sie sich schließlich asymptotisch einem Plateau an, das bei etwa 3 at% erreicht wird. Eine Erhöhung des Mangananteils über 3 at% hinaus steigert die Absorption nicht weiter.

Durch die Analyse der Reflexionsspektren mithilfe von TAUC-Plots konnte die optische Bandlücke der Materialien zu  $3,27 \pm 0,01$  eV (entspricht einer Wellenlänge von 379 nm) bestimmt werden. Dabei konnte weder bei der Modifikation der Proben mit Ruthenium noch mit Mangan eine Veränderung der optischen Bandlücke festgestellt werden. Abbildung 4.19 auf Seite 46 zeigt beispielhaft einen TAUC-Plot für unmodifiziertes Zinkoxid. Der Schnittpunkt zwischen der Extrapolationsgeraden und der X-Achse entspricht dabei der optischen Bandlücke.

Die bei den untersuchten Materialien beobachtete Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht hat ihre Ursache daher nicht in einer Verkleinerung der Bandlücke. Stattdessen wurden Bereiche im sichtbarem Spektrum des Lichtes identifiziert, in denen diese modifizierten Zinkoxide eine erhöhte Absorption aufweisen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Aktivität der Materialien mit dieser Absorption in Verbindung steht.

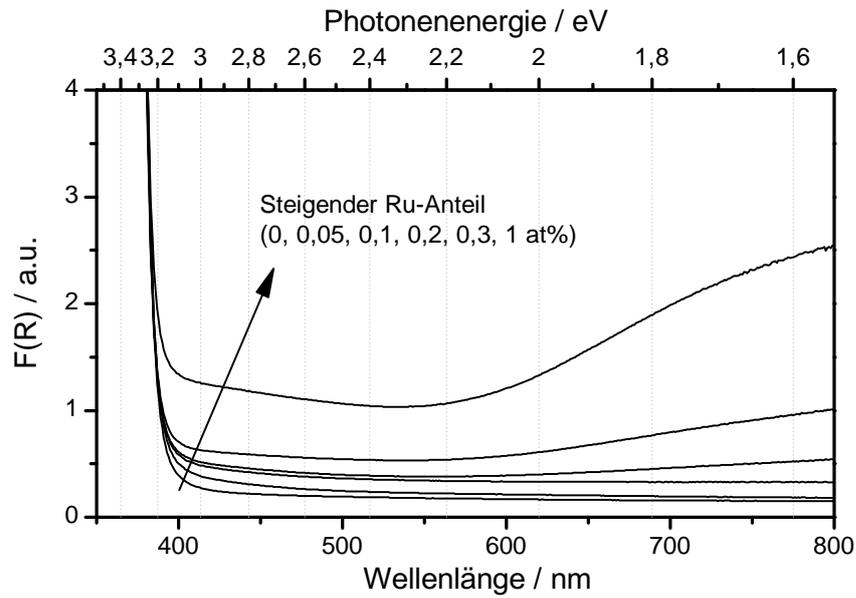


Abbildung 4.17.: Die UV-VIS-Absorptionsspektren der Ruthenium-modifizierten Proben. Die Absorption errechnet sich dabei aus den diffusen Reflexionsspektren mithilfe der KUBELKA-MUNK-Funktion. Dargestellt ist neben der Wellenlänge auf der unteren auch die daraus resultierende Photonenenergie auf der oberen X-Achse.

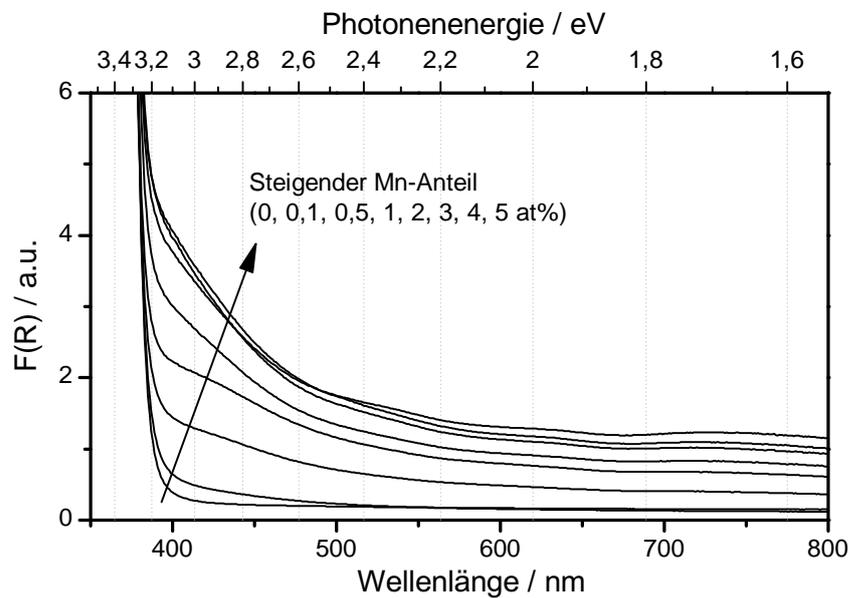
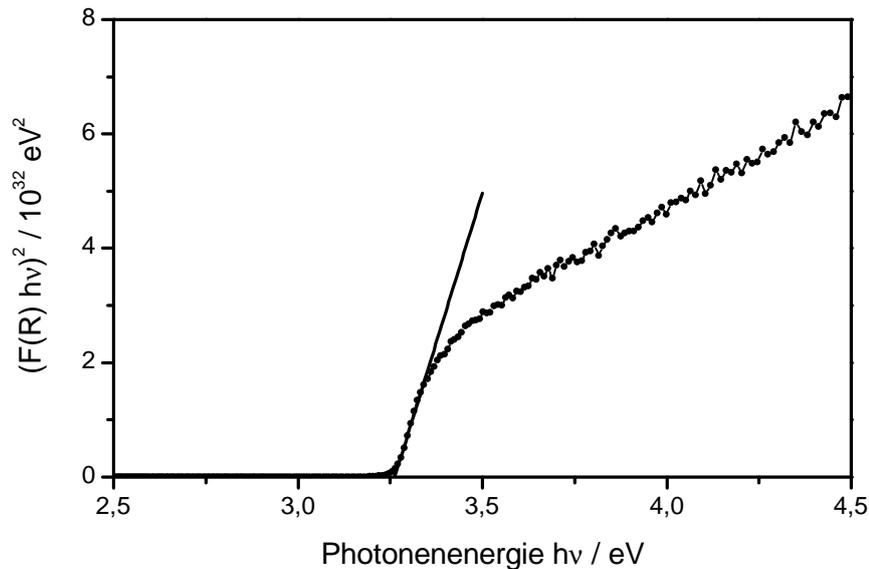


Abbildung 4.18.: Die UV-VIS-Absorptionsspektren der Mangan-modifizierten Proben. Die Absorption errechnet sich dabei aus den diffusen Reflexionsspektren mithilfe der KUBELKA-MUNK-Funktion. Dargestellt ist neben der Wellenlänge auf der unteren auch die daraus resultierende Photonenenergie auf der oberen X-Achse.



**Abbildung 4.19.:** TAUC-Plot des diffusen Reflexionsspektrums von unmodifiziertem Zinkoxid. Dargestellt sind die einzelnen Messpunkte (—●—) sowie die Extrapolation des linearen Bereiches (—).

## 4.7. Elektrochemische Eigenschaften

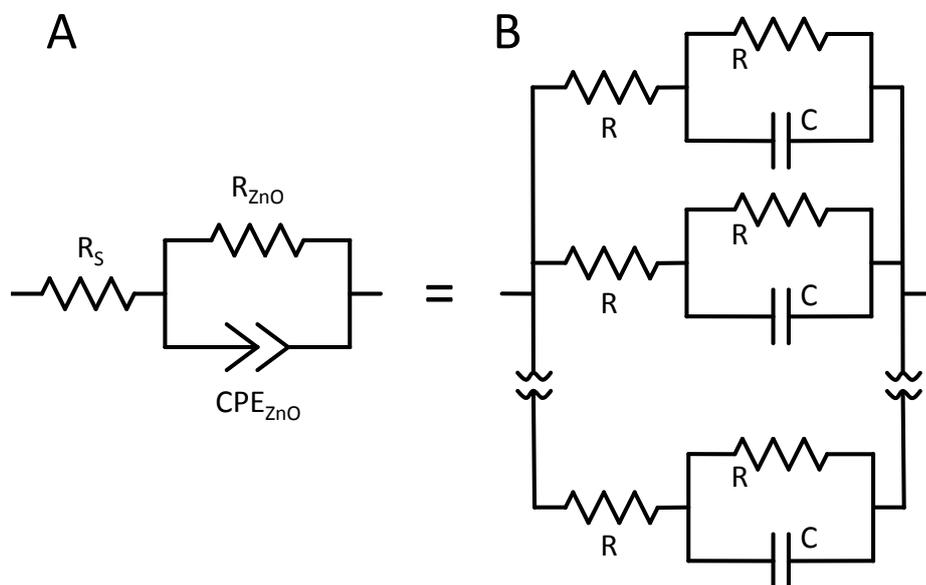
Im Folgenden werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung präsentiert. Alle diese Messungen wurden nicht an Pulvern, sondern an Elektroden durchgeführt. Dazu wurde eine dünne Schicht des modifizierten Zinkoxides auf einen ITO-Glasträger aufgebracht. Zur besseren Übersicht beziehen sich alle angegebenen Spannungen und Potentiale auf die reversible Wasserstoffelektrode (RHE).

### 4.7.1. Impedanzspektroskopie

Um mehr Information über den Mechanismus der Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu erhalten, wurden die modifizierten Zinkoxide mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Die durch diese Analyse erhaltenen Doppelschichtkapazitäten wurden verwendet, um MOTT-SCHOTTKY-Plots zu konstruieren. Mithilfe der aus diesen Plots gewonnenen Informationen, Flachbandpotential ( $U_{FB}$ ) und Donordichte ( $N_D$ ), kann anschließend die energetische Lage der Leitungsbandkante des Halbleiters bestimmt werden. Darüber hinaus ist es möglich, auch die Lage der Valenzbandkante zu bestimmen, da der Energiebetrag der Bandlücke bereits aus den TAUC-Plots (siehe Abschnitt 4.6 auf Seite 44) bekannt ist. Eine Verschiebung der Bandkanten wäre keine direkte Erklärung der VIS-Aktivität, da für die Wellenlänge des absorbierten Lichtes die Bandlücke ausschlaggebend ist, diese Information ist aber für ein tieferes Verständnis der im Halbleiter ablaufenden Prozesse essentiell.

Bei nicht-idealen Elektroden kann häufig eine Frequenzdispersion in den MOTT-SCHOTTKY-Plots beobachtet werden.<sup>[129–131]</sup> Diese Problematik kann umgangen werden, wenn statt einer einfachen Reihenschaltung eines Widerstandes mit einem Kon-

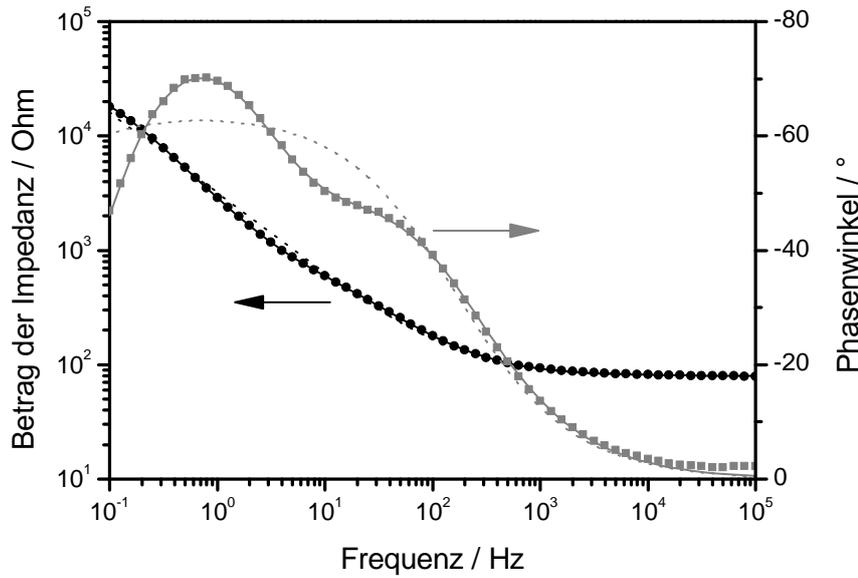
densator (R-C Element) ein komplexeres Ersatzschaltbild verwendet wird, um die Impedanzspektren auszuwerten und die Raumladungskapazität zu bestimmen. Aus diesem Grund wurde zunächst versucht, einen sogenannten Randles-Schaltkreis zur Auswertung zu verwenden.<sup>[132,133]</sup> Dieses Ersatzschaltbild wird häufig für Elektrodenprozesse verwendet und beschreibt den Lösungswiderstand und die Kapazität sowie den Durchbruchwiderstand der Elektrode. Es existieren einige Varianten, um Diffusionsprozesse und unebene Elektroden zu beschreiben.<sup>[133]</sup> In diesem Fall wurde lediglich der Kondensator durch ein konstantes Phasenelement (CPE) ersetzt. Dieser beschreibt eine nicht-ideale, poröse Oberfläche, wie sie bei nanokristallinen Elektroden zu erwarten ist. Wie in Abbildung 4.20 zu sehen, repräsentiert dieses Ersatzschaltbild eine Parallelschaltung von unendlich vielen einzelnen R-R/C Einheiten um der nanoporösen Oberfläche gerecht zu werden.<sup>[134]</sup>



**Abbildung 4.20.:** A, links: Randles-Schaltkreis mit einem CPE und B, rechts: das entsprechende Ersatzschaltbild ohne CPE mit unendlich vielen parallelen R-R/C Elementen.<sup>[134]</sup>

Bei der Betrachtung der Impedanzspektren zeigte sich jedoch, dass in vielen Fällen ein einfacher Randles-Schaltkreis nicht ausreicht, um die Impedanzantwort hinreichend genau zu beschreiben. Wie in Abbildung 4.21 zu erkennen, weicht die durch das Ersatzschaltbild simulierte Impedanzantwort erheblich von den gemessenen Werten ab. Anhand des dargestellten BODE-Plots ist zu erkennen, dass das Impedanzspektrum zwei Zeitkonstanten aufweist, die nur durch zwei Kapazitäten korrekt beschrieben werden können.

Die zusätzliche Kapazität stammt möglicherweise von der ITO-Schicht des Elektrodenträgermaterials und überlagert sich teilweise mit der Kapazität des Zinkoxids. Um ein verwertbares Ergebnis für die Raumladungskapazität zu erhalten, müssen diese beiden Kapazitäten voneinander getrennt werden. Daher wurde das verwendete Ersatzschaltbild, wie in Abbildung 4.22 auf Seite 49 zu sehen, entsprechend angepasst,



**Abbildung 4.21.:** Beispielhafter BODE-Plot mit Betrag (schwarz, linke Skala) und Phasenwinkel (grau, rechte Skala) der Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz. Dieses Impedanzspektrum wurde an einer Elektrode aus Zinkoxid bei einer angelegten Spannung von 0,15 V vs. RHE gemessen. Dargestellt sind die Messpunkte (●/■) sowie eine Anpassung an einen einfachen (---/---) und doppelten (—/—) RANDES-Schaltkreis.

um auch die ITO-Schicht mit einzubeziehen. Das angepasste Ersatzschaltbild stellt dabei einen doppelten RANDES-Schaltkreis dar.

Bis auf eine leichte Abweichung bei sehr hohen Frequenzen lassen sich mit dem angepassten Ersatzschaltbild sehr gute Näherungen für die experimentellen Daten finden (siehe Abbildung 4.21) und die entsprechenden Parameter der Schaltkreiselemente berechnen. Dabei können die beiden CPEs aufgrund ihrer zugehörigen Widerstände eindeutig der Zinkoxid-Schicht ( $R_{ZnO} \geq 10^5 \Omega$ ) und der ITO-Schicht zugeordnet werden ( $R_{ITO} \approx 10^2 \Omega$ ).

Um anschließend die MOTT-SCHOTTKY-Plots zu konstruieren, muss nun aus den Parametern des modellierten Ersatzschaltbildes die Doppelschichtkapazität des Elektrolyt-Halbleiter-Kontaktes bestimmt werden. Im Gegensatz zu Kondensatoren kann bei einem CPE die wahre Kapazität allerdings nicht ohne weiteres bestimmt werden. Sie sind lediglich durch ihre Scheinkapazität ( $Q$ ) und ihren Exponenten ( $\alpha$ ) definiert. Für die Umrechnung von der Scheinkapazität in die wahre Kapazität existieren einige Näherungen für einfache Ersatzschaltbilder von BRUG<sup>[134]</sup>, allerdings keine für das hier verwendete Ersatzschaltbild. Einem Vergleich von HARRINGTON et al.<sup>[129,130]</sup> zufolge liefert allerdings auch die grobe Abschätzung,

$$C \approx Q \cdot s^{\alpha-1} \quad (4.5)$$

die einfach die Scheinkapazität als wahre Kapazität annimmt, eine sehr gute Näherung.

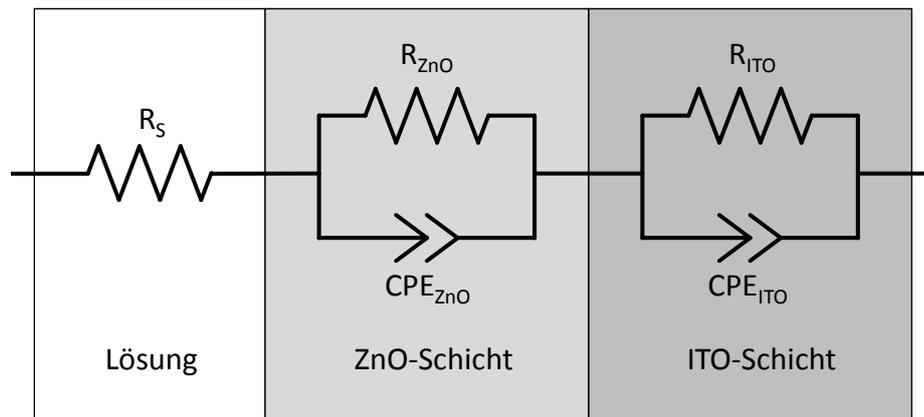


Abbildung 4.22.: Angepasstes Ersatzschaltbild mit zusätzlichem parallelen Widerstand und CPE für die ITO-Schicht.

Die so erhaltenen Doppelschichtkapazitäten wurden anschließend auf ihre Elektrodenflächen normiert und dann in MOTT-SCHOTTKY-Plots aufgetragen. Dafür wird, wie in Abbildung 4.23 dargestellt,  $C^{-2}$  gegen das angelegte Potential aufgetragen.

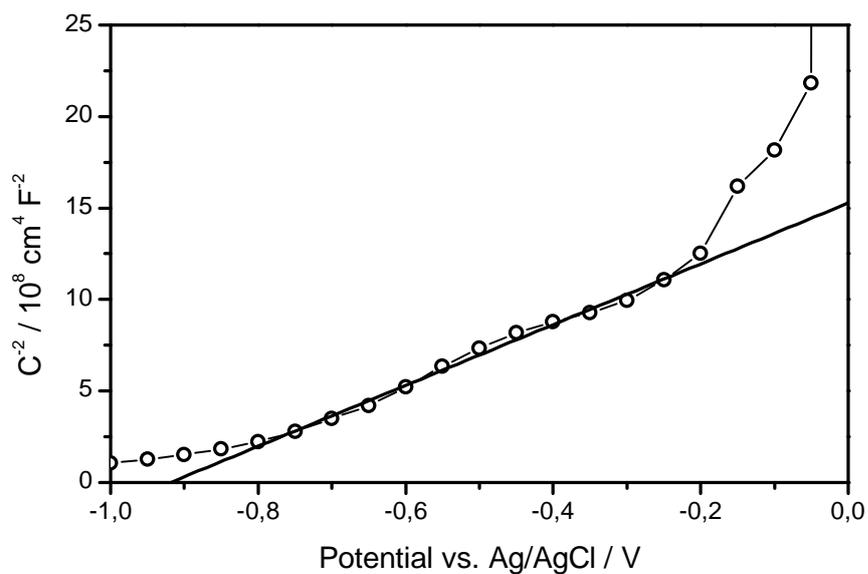


Abbildung 4.23.: Beispielhafter MOTT-SCHOTTKY-Plot einer Zinkoxid-Probe mit 0,3at% Ruthenium. Dargestellt sind die Messpunkte (—○—) sowie die Extrapolation des linearen Bereiches (—).

Um den linearen Bereich zu bestimmen wird zunächst die erste Ableitung gebildet und so der Bereich konstanter Steigung identifiziert. Dieser Bereich wird extrapoliert und aus dem Schnittpunkt der Extrapolationsgeraden mit der Potentialachse wird das Flachbandpotential ( $U_{FB}$ ) bestimmt. Zusätzlich wird aus der Steigung der Geraden die Donordichte ( $N_D$ ) berechnet. Da es, wenn die angelegte Spannung dem Flach-

bandpotential entspricht, keine Bandverbiegung mehr gibt, entspricht die Differenz zwischen dem angelegten Potential und dem Fermi-niveau des Halbleiters ( $U_F$ ) nur noch dem Potentialabfall über die Helmholtzschicht. Da dieser, insbesondere wie in diesem Fall in der Nähe des isoelektrischen Punktes des Halbleiters, sehr gering ist, wird angenommen:<sup>[18]</sup>

$$U_F \cong U_{FB} \quad (4.6)$$

Bei einem n-dotierten Halbleiter wie Zinkoxid liegt das Fermi-niveau leicht unterhalb des Leitungsbandes. Der genaue Abstand ist abhängig von der Donordichte. Wenn die Donordichte deutlich kleiner ist als die effektive Zustandsdichte im Leitungsband lässt sich die folgende, auf der Boltzmann-Verteilung basierende, Näherung verwenden:<sup>[135]</sup>

$$U_{LB} - U_F = k_B T \ln \left( \frac{N_{LB}}{N_D} \right) \quad (4.7)$$

mit der effektiven Zustandsdichte im Leitungsband  $N_{LB}$ :

$$N_{LB} = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.8)$$

Für Zinkoxid beträgt die effektive Masse der Elektronen  $m_e^* = 0,38 m_e$ <sup>[14]</sup> und damit ergibt sich für die effektive Zustandsdichte im Leitungsband  $N_{LB} = 5,824 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Da die ermittelte Donordichte bei allen Proben deutlich über diesem Wert liegt, ist die Näherung nach Gleichung (4.7) nicht mehr gültig. Stattdessen kann angenommen werden, dass der Abstand zwischen Leitungsband und Fermi-Niveau vernachlässigbar klein wird:<sup>[135]</sup>

$$U_{LB} \cong U_F \quad (4.9)$$

Anschließend kann über die Beziehung (4.10) mithilfe der bereits in Abschnitt 4.6 auf Seite 44 ermittelten Bandlückenergien  $E_{BG}$  auch das Potential des Valenzbandes ( $U_{VB}$ ) bestimmt werden:

$$e(U_{VB} - U_{LB}) = E_{BG} \quad (4.10)$$

Da die Valenz- und Leitungsbandpotentiale pH-abhängig sind, wurden sie zur besseren Vergleichbarkeit auf die reversible Wasserstoffelektrode (RHE) umgerechnet. Gegenüber der RHE sind die Potentiale pH-unabhängig, da sowohl die Referenzelektrode als auch die Bandkanten des Halbleiters die gleiche pH-Abhängigkeit zeigen. Für die Umrechnung wird zunächst die Differenz zwischen der Standardwasserstoffelektrode und der hier verwendeten Ag/AgCl-Referenzelektrode (205 mV) und schließlich 59,159 mV pro pH-Einheit addiert. Die erhaltenen Werte für Flachband-, Leitungsband- und Valenzbandpotential sowie die Donordichte sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Das ermittelte Leitungsbandpotential für unmodifiziertes Zinkoxid liegt mit  $-0,31 \text{ V}$  vs. RHE bei exakt dem selben Potential, das auch in der Literatur angegeben wird.<sup>[18,113]</sup> Auch die Donordichte von  $3,14 \pm 0,19 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  zeigt eine gute Übereinstimmung mit zuvor publizierten experimentellen Werten.<sup>[136,137]</sup> Hierbei sollte allerdings beachtet werden, dass die Donordichte sehr stark von der Synthesemethode und den experimentellen Bedingungen abhängt und die in der Literatur berichteten

**Tabelle 4.3.:** Die durch MOTT-SCHOTTKY-Plots ermittelten Werte für das Flachbandpotential ( $U_{FB}$ ) und die Donordichte ( $N_D$ ) der modifizierten Zinkoxide. Zusätzlich sind das Leitungsbandpotential ( $U_{LB}$ ) und das Valenzbandpotential ( $U_{VB}$ ) angegeben. Alle Potentialangaben beziehen sich auf die Reversible Wasserstoffelektrode (RHE).

Probe	$U_{FB} \cong U_{LB} / \text{V}$	$U_{VB} / \text{V}$	$N_D / \text{cm}^{-3}$
ZnO	$-0,31 \pm 0,12$	+2,96	$(3,14 \pm 0,19) \cdot 10^{19}$
ZnO + 0,1 at% Ru	$-0,24 \pm 0,11$	+3,03	$(1,65 \pm 0,05) \cdot 10^{19}$
ZnO + 0,3 at% Ru	$-0,15 \pm 0,10$	+3,12	$(1,13 \pm 0,03) \cdot 10^{19}$
ZnO + 1 at% Ru	$-0,14 \pm 0,02$	+3,13	$(1,35 \pm 0,02) \cdot 10^{19}$
ZnO + 1 at% Mn	$-0,29 \pm 0,12$	+2,98	$(5,05 \pm 0,32) \cdot 10^{19}$
ZnO + 2 at% Mn	$-0,27 \pm 0,03$	+3,00	$(7,38 \pm 0,12) \cdot 10^{19}$
ZnO + 3 at% Mn	$-0,33 \pm 0,10$	+2,94	$(1,05 \pm 0,05) \cdot 10^{20}$
ZnO + 4 at% Mn	$-0,34 \pm 0,08$	+2,93	$(1,15 \pm 0,05) \cdot 10^{20}$
ZnO + 5 at% Mn	$-0,31 \pm 0,03$	+2,96	$(1,63 \pm 0,03) \cdot 10^{20}$

Werte daher eine sehr große Streuung aufweisen ( $10^{18}$  bis  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )<sup>[106]</sup>. Die hier ermittelten Werte liegen etwa in der Mitte dieser Spanne.

Durch die Zugabe von Ruthenium wird das Leitungsbandpotential des Zinkoxids um 0,07 bis 0,17 V ins Positive verschoben. Ein höherer Anteil an Fremdatomen bewirkt dabei auch eine stärkere Verschiebung des Potentials. Weiterhin ist auch das Valenzbandpotential um den selben Betrag verschoben, da die Bandlücke der Materialien unverändert ist. Zusätzlich ist bei den Proben mit Ruthenium die Donordichte signifikant auf etwa die Hälfte verringert. Die Ursache dafür könnte beispielsweise sein, dass Zink im Zinkoxidgitter durch höhervalentes Ruthenium ( $\text{Ru}^{3+}$  oder  $\text{Ru}^{4+}$ ) ersetzt ist. Eine weitere mögliche Ursache ist eine verringerte Anzahl von nativen Störstellen wie Sauerstofffehlstellen.

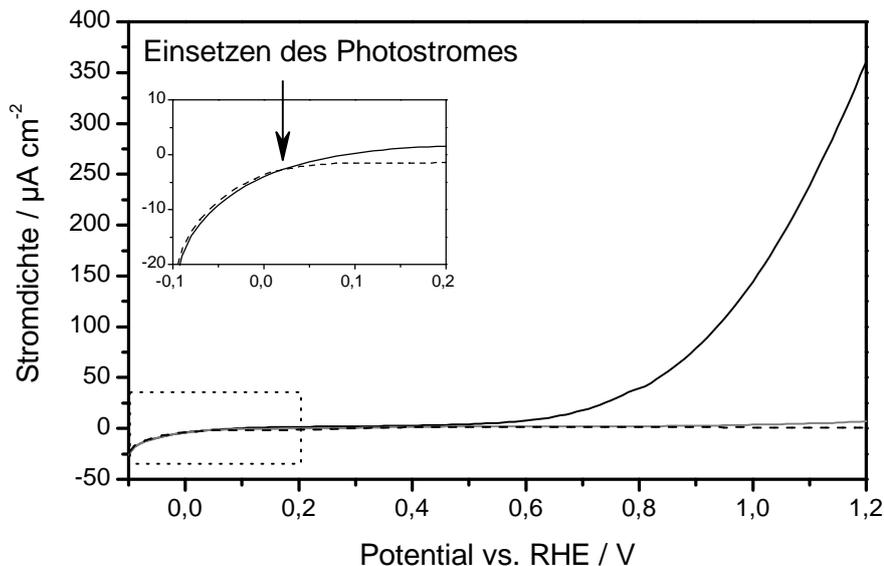
Im Gegensatz zum Ruthenium führt die Modifikation mit Mangan zu keiner Änderung an den Bandkanten des Halbleiters. Das gemessene Flachbandpotential und damit auch das Valenz- und Leitungsband bleibt abgesehen von den experimentellen Schwankungen unverändert. Durch die Modifizierung mit Mangan steigt allerdings die Donordichte des Halbleiters. Dabei ist die Zunahme annähernd linear und kann mittels gewichteter linearer Regression auf  $2,47 \pm 0,21 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pro at-% Mangan bestimmt werden. Wird das bereits aus Abschnitt 4.4 auf Seite 39 bekannte Volumen einer Einheitszelle ( $47,8521 \text{ \AA}^3$ ) zugrunde gelegt, so beträgt die Anionendichte unter Berücksichtigung von zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle im Zinkoxid-Gitter  $4,18 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Das bedeutet, dass die Donordichte um 0,06 % der Gesamtanionen pro at-% Mangananteil steigt. Die erhöhte Donordichte kann durch zusätzliche Zink-, Mangan- oder Wasserstoffatome auf Zwischengitterplätzen oder Sauerstofffehlstellen zustande kommen.<sup>[106]</sup>

#### 4.7.2. Photostrom

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Photostrom-Messungen präsentiert. Diese wurden durchgeführt, um Einblick in die elektrochemischen Prozesse, die bei den mo-

difizierten Zinkoxiden unter Bestrahlung stattfinden, zu erhalten. Zusätzlich kann so festgestellt werden, ob sich diese Materialien eventuell auch für die photoelektrochemische Wasserspaltung eignen. Dazu wurden Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen, jeweils einmal unter Lichtausschluss, unter Bestrahlung mit UV-Licht und schließlich unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie von unmodifiziertem Zinkoxid ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Der untersuchte Potentialbereich erstreckt sich von  $-0,1$  bis  $+1,2$  V vs. RHE und die gemessenen Ströme wurden durch Normierung auf die Elektrodenfläche in entsprechende Stromdichten umgerechnet. Zunächst ist zu erkennen, dass unter Dunkelbedingungen kein Strom fließt, da der Elektrolyt-Halbleiter-Kontakt durch die anodische Polarisation sperrt und sich wie eine Diode mit anodischer Sperrrichtung verhält. Erst durch Bestrahlung mit UV-Licht kann ein Stromfluss beobachtet werden. Das Potential, an dem der Photostrom einsetzt, wird mit  $U_{ph}$  bezeichnet und beträgt beim unmodifizierten Zinkoxid  $+0,02$  V vs. RHE. Ab diesem Potential verläuft die Strom-Spannungs-Kennlinie unter Bestrahlung zunächst recht flach, bis ab einem Potential von etwa  $+0,6$  V vs. RHE ein exponentieller Anstieg der Photostromdichte zu beobachten ist. Bei einem Potential von  $+1,2$  V vs. RHE erreicht diese Elektrode mit einer Photostromdichte von  $360 \mu\text{A cm}^{-2}$  den höchsten Wert aller untersuchten Materialien.

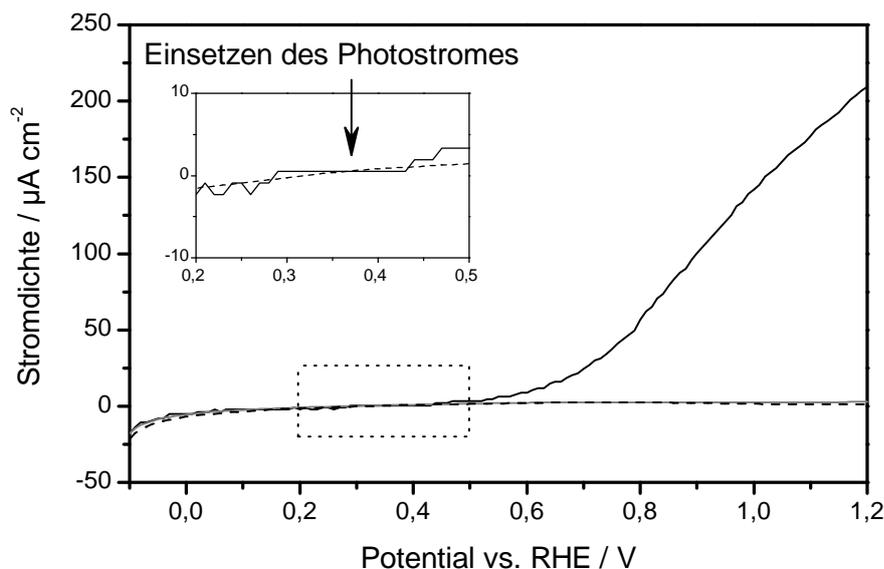


**Abbildung 4.24.:** Die Strom-Spannungskurve einer Elektrode aus Zinkoxid. Dargestellt ist das Verhalten unter Bestrahlung mit UV-Licht (—) oder sichtbarem Licht (---) sowie der Dunkelstrom (- - -). Die Vergrößerung zeigt den Bereich, in dem der Photostrom einsetzt.

Wird statt mit UV-Licht mit sichtbarem Licht bestrahlt, ist wie zu erwarten nur ein sehr geringer Photostrom zu beobachten. Da unmodifiziertes Zinkoxid mit einer Bandlücke von  $3,27$  eV nur Licht mit Wellenlängen unterhalb von  $380$  nm nutzen kann, wird der beobachtete Photostrom nur durch einen Rest-UV-Anteil des gefilterten Lichtes

hervorgerufen. Bei einer Polarisation von  $+1,2\text{ V}$  vs. RHE erreicht der VIS-Photostrom mit  $5,9\ \mu\text{A cm}^{-2}$  nur etwa 1,6 % des Wertes unter UV-Bestrahlung.

Werden die Elektroden statt aus einfachem Zinkoxid aus mit Ruthenium modifiziertem Zinkoxid hergestellt, ergibt sich ein nur leicht veränderter Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien. Abbildung 4.25 zeigt beispielhaft das Verhalten einer Elektrode aus Zinkoxid, das mit 0,1 at% Ruthenium modifiziert wurde. Die übrigen Kennlinien sind der Vollständigkeit halber im Anhang zu finden (Abschnitt G auf Seite 123) und in Tabelle 4.4 zusammengefasst.



**Abbildung 4.25.:** Die Strom-Spannungskurve einer Elektrode aus Zinkoxid, das mit 0,1 at% Ruthenium modifiziert wurde. Dargestellt ist das Verhalten unter Bestrahlung mit UV-Licht (—) oder sichtbarem Licht (—) sowie der Dunkelstrom (---). Die Vergrößerung zeigt den Bereich, in dem der Photostrom einsetzt.

Auch bei diesen Elektroden fließt unter Lichtausschluss im untersuchten Potentialbereich kein Strom, erst unter Bestrahlung mit UV-Licht wird ein Photostrom gemessen. In Gegensatz zum reinen Zinkoxid ist bei den Ruthenium-modifizierten Proben das Potential  $U_{ph}$ , ab dem der Photostrom einsetzt, anodisch um 0,35 bis 0,43 V verschoben. Eine Ursache für diese Verschiebung ist das ebenfalls verschobene Flachbandpotential der Rutheniumproben (siehe Abschnitt 4.7.1 auf Seite 46). Dieses ist allerdings nur um einen Betrag von 0,07 bis 0,17 V verschoben, daher muss die hier beobachtete Veränderung noch eine weitere Ursache haben.

Auch der Verlauf des Photostroms bei steigendem Potential ist bei den modifizierten Zinkoxiden leicht verändert. Hier setzt der exponentiell verlaufende Bereich bei deutlich niedrigerer Polarisation ein und geht dann bei stärkerer Polarisation in einen linearen Verlauf über. Das führt dazu, dass der Photostrom bei geringer Polarisation bei den Ruthenium-modifizierten Zinkoxiden relativ gesehen höher ist als bei der unmodifizierten Probe. Bei der Probe mit 0,1 at% Ru-Anteil fließt dadurch trotz einer geringeren maximal erreichten Photostromdichte im Bereich von  $+0,5$  bis  $+1,0\text{ V}$  vs. RHE ein

**Tabelle 4.4.:** Die gemessenen Photoströme ( $I_{ph}$ ) unter Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht, jeweils für eine angelegte Spannung ( $U$ ) von +0,8 und +1,2 V vs. RHE. Falls unter den entsprechenden Bedingungen auch ein Dunkelstrom gemessen wurde, wurde dieser vom Photostrom abgezogen. Zusätzlich ist noch das Potential angegeben, an dem der Photostrom einsetzt ( $U_{ph}$ ). Alle Spannungsangaben beziehen sich auf die reversible Wasserstoffelektrode (RHE).

Probe	$I_{ph}$ UV / $\mu\text{A cm}^{-2}$		$I_{ph}$ VIS / $\mu\text{A cm}^{-2}$		$U_{ph}$ / V
	$U = +1,2\text{ V}$	$U = +0,8\text{ V}$	$U = +1,2\text{ V}$	$U = +0,8\text{ V}$	
ZnO	359,82	37,03	5,86	0,94	+0,02
ZnO + 0,1 at% Ru	208,10	54,20	1,71	0,28	+0,37
ZnO + 0,3 at% Ru	188,46	32,64	2,02	0,23	+0,45
ZnO + 1 at% Ru	72,83	13,63	1,38	0,45	+0,37
ZnO + 1 at% Mn	221,09	41,20	7,36	2,16	+0,06
ZnO + 2 at% Mn	229,85	55,88	11,99	7,49	+0,20
ZnO + 3 at% Mn	107,81	72,99	16,56	14,08	+0,26
ZnO + 4 at% Mn	63,99	94,92	24,53	30,03	+0,22
ZnO + 5 at% Mn	15,88	21,60	11,31	13,59	+0,21

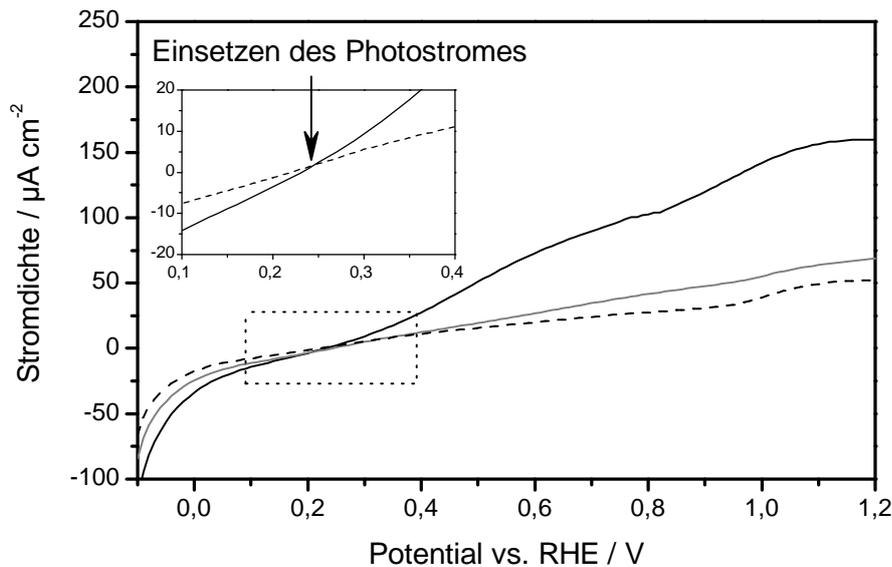
höherer Strom als beim unmodifizierten Zinkoxid.

Die maximal erreichten Photostromdichten bei einem angelegten Potential von +1,2 V vs. RHE sinken mit steigendem Rutheniumanteil und sind mit 208, 188 und 73  $\mu\text{A cm}^{-2}$  bei 0,1, 0,3 und 1 at% Ru-Anteil geringer als bei reinem Zinkoxid. Weiterhin ist auch hier der unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht gemessene Photostrom sehr gering und entspricht nur 0,8 bis 1,9% des UV-Photostroms.

Abweichend verhalten sich die Elektroden, die aus Mangan-modifiziertem Zinkoxid präpariert wurden. Die Strom-Spannungskennlinien dieser Elektroden sind beispielhaft anhand einer Elektrode aus Zinkoxid mit 3 at% Mangan in Abbildung 4.26 dargestellt. Zunächst fällt auf, dass bei diesen Elektroden im Gegensatz zu den bereits genannten Proben auch ein Strom unter Dunkelbedingungen gemessen wird. Dabei handelt es sich vermutlich um elektrochemische Umwandlungsprozesse an der Elektrode. Um den tatsächlichen photoinduzierten Strom zu erhalten, wurde dieser Dunkelstrom als Nulllinie verwendet und entsprechend von den unter Bestrahlung gemessenen Strömen abgezogen - die im Folgenden genannten Werte enthalten diese Subtraktion bereits.

Der Photostrom setzt hier bereits bei einem niedrigeren Potential ein als bei den Ruthenium-modifizierten Proben, allerdings ist immer noch eine stärkere Polarisierung notwendig als bei reinem Zinkoxid. Ab einem Mangananteil von 2 at% liegt das Photostrom-Einsatzpotential relativ konstant bei +0,20 bis +0,26 V vs. RHE, es ist also gegenüber der unmodifizierten Referenzprobe um etwa 0,2 V in anodischer Richtung verschoben. Da das Flachbandpotential dieser Proben durch die Modifizierung nicht beeinflusst wurde, muss diese Veränderung eine andere Ursache haben.

Auch der Verlauf der Photostrom-Spannungs-Kennlinie unterscheidet sich deutlich von den anderen Proben. Während diese zunächst einen recht flachen Verlauf zeigen und erst später ein exponentieller Verlauf einsetzt, steigt der Photostrom bei den manganhaltigen Proben schon bei wesentlich niedrigerer Spannung an und flacht



**Abbildung 4.26.:** Die Strom-Spannungskurve einer Elektrode aus Zinkoxid, das mit 3 at% Mangan modifiziert wurde. Dargestellt ist das Verhalten unter Bestrahlung mit UV-Licht (—) oder sichtbarem Licht (—) sowie der Dunkelstrom (---). Die Vergrößerung zeigt den Bereich, in dem der Photostrom einsetzt.

danach ab. Im Fall von 4 at% Mangananteil erreicht der Photostrom bereits bei einem Potential von +0,8 V vs. RHE sein Maximum und sinkt danach wieder. Allgemein sind die maximal erreichten Photostromdichten deutlich geringer als bei reinem Zinkoxid und nehmen mit steigendem Mangangehalt stark ab.

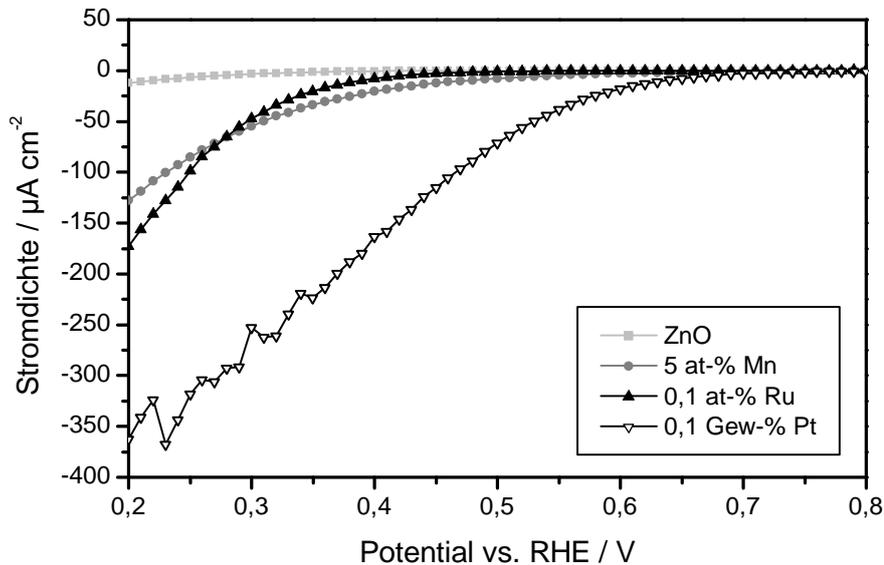
Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Proben weisen die Mangan-modifizierten Proben auch einen Photostrom unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht auf. Dabei nimmt der VIS-Photostrom bei einer Polarisation von +0,8 V vs. RHE von anfänglich  $2,2 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei 1 at% Mangananteil auf bis zu  $30,0 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei 4 at% Mangananteil zu, um anschließend wieder zu fallen. Ein ähnlicher Trend ist bei einer Polarisation von +1,2 V vs. RHE zu beobachten. Allerdings ist hier die maximal erreichte Photostromdichte von  $24,5 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei 4 at% Mangananteil geringer. Dabei entspricht der unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht gemessene Strom bis zu 71 % des Wertes, der unter Bestrahlung mit UV-Licht gemessen wurde, ist also gegenüber den Ruthenium-modifizierten Proben und reinem Zinkoxid deutlich erhöht.

Bei allen Proben liegt das Potential, an dem der Photostrom einsetzt, deutlich positiver als das jeweilige Flachbandpotential. Diese Divergenz zwischen den beiden Potentialen wurde allerdings bereits von anderen Autoren beobachtet.<sup>[113]</sup>

### 4.7.3. Sauerstoffreduktionsstrom

Um festzustellen, ob die modifizierten Zinkoxide auch molekularen Sauerstoff über eine Multi-Elektronen-Reaktion reduzieren und damit ein negativeres Redoxpotential verwenden können, wurde der Sauerstoffreduktionsstrom gemessen. Dazu wurde eine

Strom-Spannungs-Kennlinie einmal unter Stickstoff- und einmal unter Sauerstoffsättigung aufgenommen. Die Differenz dieser beiden Kennlinien stellt den Sauerstoffreduktionsstrom dar. Da die Elektroden auch chronoamperometrisch untersucht wurden und nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde, kann davon ausgegangen werden, dass es sich tatsächlich um eine reine Sauerstoffreduktion handelt und nicht um einen elektrochemischen Umwandlungs- oder Adsorptionsvorgang an der Elektrode.



**Abbildung 4.27.:** Der Sauerstoffreduktionsstrom verschiedener modifizierter Zinkoxidelektroden. Exemplarisch dargestellt sind die Sauerstoffreduktionsströme von normalem Zinkoxid (—■—) sowie den Modifikationen mit 5 at% Mangan (—●—), 0,1 at% Ruthenium (—▲—) und 0,1 Gew-% Platin (—▽—).

Neben den Ruthenium- und Mangan-modifizierten Zinkoxiden wurde zudem eine Elektrode mit 0,1 Gew-% Platin präpariert und vermessen. Diese soll als Referenz für ein Material gelten, das eine Multi-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff ermöglicht.

Wie in Abbildung 4.27 zu sehen, setzt der Sauerstoffreduktionsstrom der Platin-modifizierten Probe unmittelbar ab dem Zwei-Elektronen-Reduktionspotential von Sauerstoff bei 0,695 V vs. RHE ein.<sup>[122]</sup> Bei negativeren Potentialen steigt der Strom dann annähernd linear an und erreicht bei einem Potential von 0,2 V vs. RHE schließlich einen Wert von  $-362,86 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Unmodifiziertes Zinkoxid zeigt dagegen erwartungsgemäß im untersuchten Potentialbereich fast keinen Stromfluss und erreicht mit  $-12,15 \mu\text{A cm}^{-2}$  nur etwa 3% des Stromes der mit Platin beladenen Elektrode.

Durch die Zugabe von Ruthenium kann der Sauerstoffreduktionsstrom drastisch gesteigert werden. Bei einem Gehalt von 0,1 at% Ruthenium setzt der Reduktionsstrom bereits bei 0,49 V vs. RHE ein und erreicht mit  $-172,89 \mu\text{A cm}^{-2}$  bei einem Potential von 0,2 V vs. RHE etwa die Hälfte des Wertes, der bei Platinmodifikation gemessen wurde. Ein höherer Anteil an Ruthenium senkt die Sauerstoffreduktionsrate allerdings wieder, wobei das Potential, bei dem der Reduktionsstrom einsetzt, weitestgehend konstant bleibt.

Auch durch die Modifikation mit Mangan kann ein erhöhter Sauerstoffreduktionsstrom festgestellt werden. Dabei steigt die beobachtete Stromdichte bei einem Potential von 0,2 V vs. RHE überproportional mit dem Mangananteil. Bei 5 at% Mangan wird schließlich mit  $-127,72 \mu\text{A cm}^{-2}$  ein um den Faktor 10 höherer Strom gemessen als bei der Elektrode aus reinem Zinkoxid. Anders als bei der Ruthenium-Modifikation verschiebt sich hier das Potential, an dem der Reduktionsstrom einsetzt, mit zunehmendem Mangananteil von anfänglich 0,38 bis 0,69 V vs. RHE bei 5 at% Mangan. Diese Probe erreicht damit fast den Wert der mit Platin modifizierten Elektrode.

Grundsätzlich ergeben sich dabei sehr unterschiedliche Formen der Reduktionsstrom-Spannungs-Kennlinien für Mangan-, Ruthenium- und Platinmodifikation. Bei den mit Ruthenium modifizierten Proben beginnt der Reduktionsstrom erst bei einem negativeren Potential als bei den Mangan-Proben. Der Strom steigt dann aber mit negativerem Potential steiler an, so dass schließlich ab einem Potential von etwa 0,27 V vs. RHE die Rutheniumproben eine höhere Stromdichte aufweisen.

**Tabelle 4.5.:** Die Sauerstoffreduktionsströme ( $I_{O_2}$ ) der verschiedenen modifizierten Zinkoxide, jeweils bei einem angelegten Potential von +0,2 und +0,4 V vs. RHE. Zusätzlich ist das Potential, an dem die Sauerstoffreduktion einsetzt ( $U_{O_2}$ ) angegeben. Alle Spannungsangaben beziehen sich auf die reversible Wasserstoffelektrode (RHE).

Probe	$I_{O_2} / \mu\text{A cm}^{-2}$		$U_{O_2} / \text{V}$
	$U = +0,2 \text{ V}$	$U = +0,4 \text{ V}$	
ZnO	-12,15	-0,58	0,37
ZnO + 0,1 at% Ru	-172,89	-7,57	0,49
ZnO + 0,3 at% Ru	-80,98	-3,77	0,47
ZnO + 1 at% Ru	-59,37	-3,98	0,48
ZnO + 1 at% Mn	-19,41	-0,63	0,38
ZnO + 2 at% Mn	-30,68	-1,38	0,41
ZnO + 3 at% Mn	-45,99	-2,23	0,44
ZnO + 4 at% Mn	-82,81	-8,51	0,57
ZnO + 5 at% Mn	-127,72	-20,59	0,69
ZnO + 0,1 Gew-% Pt	-362,86	-163,37	0,76

Der Übersicht halber sind die Reduktionsströme, jeweils bei einem angelegten Potential von +0,2 und +0,4 V vs. RHE, sowie das Potential, an dem der Reduktionsstrom einsetzt, in Tabelle 4.5 dargestellt. Die Schlussfolgerung aus diesen Messungen ist, dass sowohl die mit Ruthenium, als auch die mit Mangan modifizierten Proben in der Lage sind, eine Multi-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff zu katalysieren. Beide Proben zeigen einen deutlich erhöhten Reduktionsstrom in einem Potentialbereich, der nur die Zwei-Elektronen-Reduktion mit einem Standardredoxpotential von 0,695 V vs. RHE zulässt.<sup>[122]</sup> Dabei zeigt bei Ruthenium-Modifikation die Probe mit 0,1 at% die höchste Stromdichte, während sie bei Mangan-Modifikation mit zunehmendem Mangananteil zunimmt und bei 5 at% die höchste Stromdichte aufweist.

## 4.8. Bestimmung der reaktiven Spezies

Um den Photokatalysemechanismus besser zu verstehen und insbesondere um Einblick in den Mechanismus der durch sichtbares Licht hervorgerufenen photokatalytischen Aktivität zu erlangen, wurden die bei der Bestrahlung gebildeten reaktiven Spezies untersucht. Dabei werden Hydroxylradikale als das Hauptprodukt der durch Valenzbandlöcher initiierten Oxidationsreaktion und Wasserstoffperoxid als Hauptprodukt der durch Leitungsbandelektronen verursachten Reduktionsreaktion untersucht.

### 4.8.1. Bestimmung der Hydroxylradikalbildung

Das notwendige Potential, um Hydroxylradikale zu bilden (+2,726 V vs. RHE<sup>[121]</sup>) liegt nur knapp oberhalb der Valenzbandkante. Eine Verschiebung des Valenzbandes oder ein Mechanismus, bei dem keine Valenzbandlöcher entstehen, sollte also die Menge an gebildeten Hydroxylradikalen beeinflussen. Aus diesem Grund wurde untersucht, wieviele Hydroxylradikale von den verschiedenen Photokatalysatoren unter Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht gebildet werden. Als Nachweisverfahren dienten dazu zwei unabhängige Fluoreszenzverfahren, die auf der Umsetzung von Cumarin bzw. Terephthalsäure mit Hydroxylradikalen zu den entsprechenden fluoreszierenden Produkten beruhen.

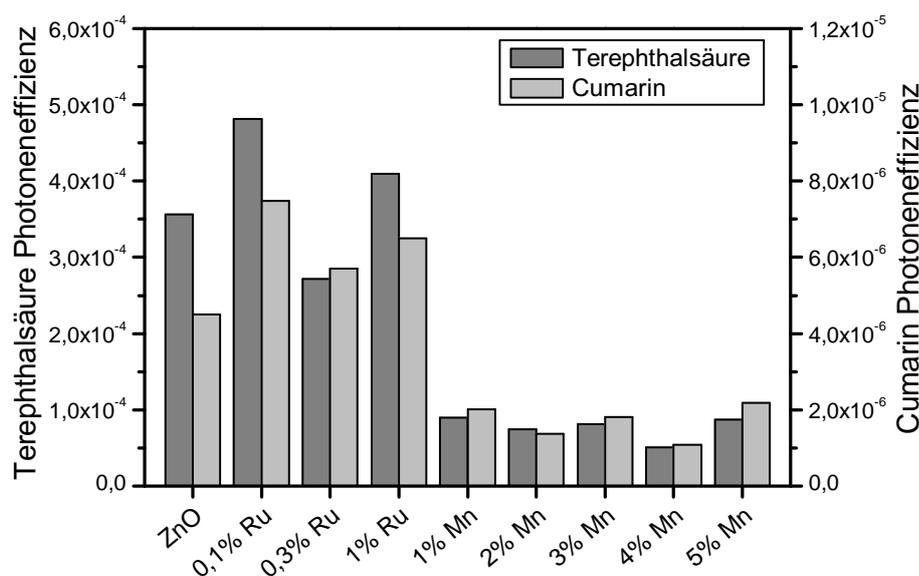
Die Zunahme der Fluoreszenz mit der Zeit war linear und entsprechend konnte durch lineare Regression die Änderung der Hydroxylradikalkonzentration mit der Zeit ( $\Delta c/\Delta t$ ) bestimmt werden. Schließlich wurde mit dieser Änderungsrate, dem Volumen ( $V$ ) der Lösung, der bestrahlten Fläche ( $A$ ) und dem Photonenfluss ( $\Phi$ ) die Photoneneffizienz ( $\xi$ ) der Reaktion bestimmt:

$$\xi = \frac{\Delta c \cdot V}{\Delta t \cdot \Phi \cdot A} \quad (4.11)$$

Die dadurch berechneten Photoneneffizienzen bei der Bildung von Hydroxylradikalen unter Bestrahlung mit UV-Licht sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Grundsätzlich sind die mithilfe des Terephthals uretests erhaltenen Photoneneffizienzen etwa um den Faktor 50 höher als die des Cumarintests. Beide Nachweisverfahren zeigen trotzdem den selben Trend unter den modifizierten Zinkoxiden auf. Die Modifikation mit Ruthenium erhöht die Hydroxylradikalbildung des Zinkoxids, wobei die Probe mit 0,1 at% Ruthenium am meisten Hydroxylradikale bildet. In diesem Fall ist die Photoneneffizienz um den Faktor 1,35 und 1,67 für den Terephthalsäure- und Cumarintest gegenüber reinem Zinkoxid erhöht.

Die Zugabe von Mangan verringert die Bildungsrate an Hydroxylradikalen. Bereits die Zugabe von 1 at% Mangan reduziert die Photoneneffizienzen auf ein Drittel bis die Hälfte. Eine weitere Erhöhung des Mangananteils wirkt sich allerdings nicht mehr nennenswert auf die Hydroxylradikalbildung aus.

Prinzipiell zeigen diese Ergebnisse den selben Trend wie auch die Aktivitätsmessungen im Acetaldehydabbau. In beiden Fällen nimmt die Photoneneffizienz bei Rutheniumzugabe zu und bei Manganzugabe ab. Die höchste Aktivität zeigt die Probe mit 0,1 at% Ruthenium. Die Korrelation zwischen photokatalytischer Aktivität und Hydroxylradikalbildung ist allerdings nur sehr grob und ein direkter linearer Zusammenhang konnte



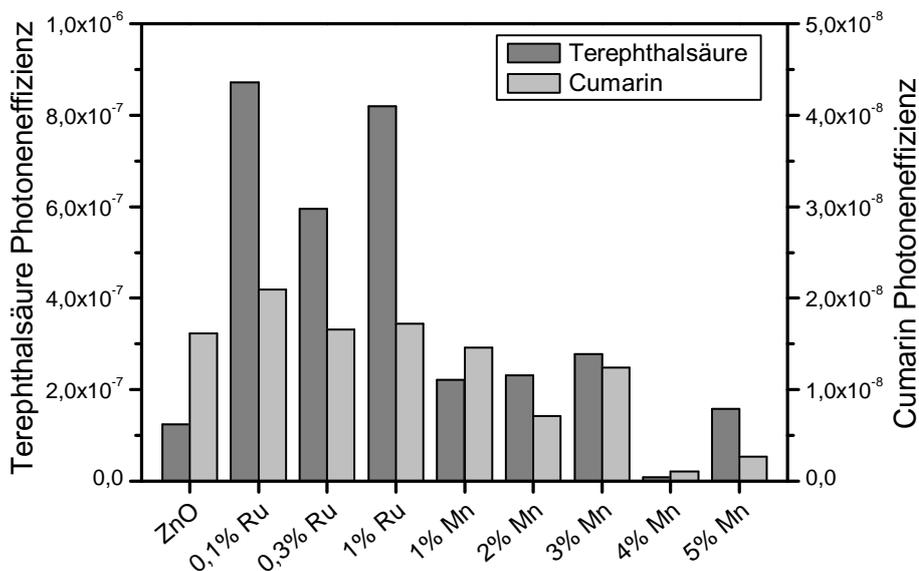
**Abbildung 4.28.:** Die Photoneneffizienzen der verschiedenen modifizierten Zinkoxide für die Bildung von Hydroxyterephthalsäure (■, linke Skala) und 7-Hydroxycumarin (■, rechte Skala) unter Bestrahlung mit UV-Licht. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf at%.

nicht gefunden werden. Dies ist nicht unerwartet, da aus anderen Arbeiten<sup>[138]</sup> bereits bekannt ist, dass sich das Produktspektrum beim photokatalytischen Abbau von Terephthalsäure bereits bei verschiedenen Titandioxiden unterscheidet. Daher eignet sich diese Nachweisreaktion nicht zur indirekten Bestimmung der photokatalytischen Aktivität.<sup>[138]</sup>

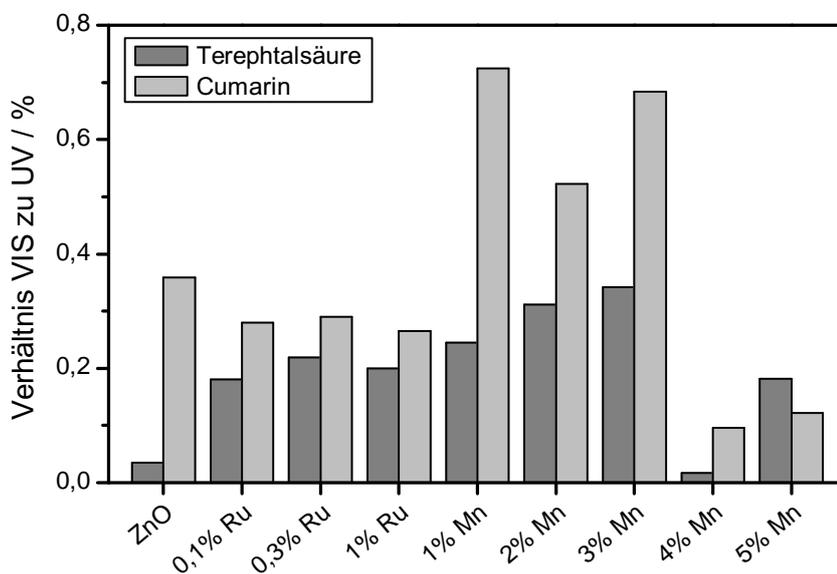
Auch unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht konnte bei allen Proben eine Bildung von Hydroxylradikalen beobachtet werden. Dabei verhalten sich die Proben zueinander ähnlich wie bei der Bestrahlung mit UV-Licht. Die höchste Photoneneffizienz zeigt auch hier wie in Abbildung 4.29 zu sehen die 0,1 at% Rutheniumprobe. Die Mangan-modifizierten Proben zeigen allerdings erst ab einem Mangananteil von 4 at% eine deutliche Reduktion der Hydroxylradikalbildung. Die Proben mit einem geringeren Anteil zeigen ein ähnliches Verhalten wie das unmodifizierte Zinkoxid.

Grundsätzlich ist zu erwarten, dass durch den Rest-UV-Anteil der VIS-Lampe von < 1 % auch eine geringe Menge an Hydroxylradikalen unter Bestrahlung mit der VIS-Lampe entsteht. Falls dies jedoch die einzige Ursache für die Bildung von Hydroxylradikalen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ist, sollte das Verhältnis zwischen der Hydroxylradikalbildung unter sichtbarem und UV-Licht bei allen Proben einen konstanten Faktor aufweisen. Dieses Verhältnis ist daher zur Veranschaulichung in Abbildung 4.30 dargestellt.

Wie erwartet zeigen alle Proben auch eine geringe Hydroxylradikalbildung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Dabei ist das Verhältnis zwischen der Bildung unter VIS und UV-Licht bei den meisten Proben im Bereich von 0,1 bis 0,3 %. Eine Ausnahme bilden allerdings die Proben mit 1 bis 3 at% Mangan, die beim Cumarintest



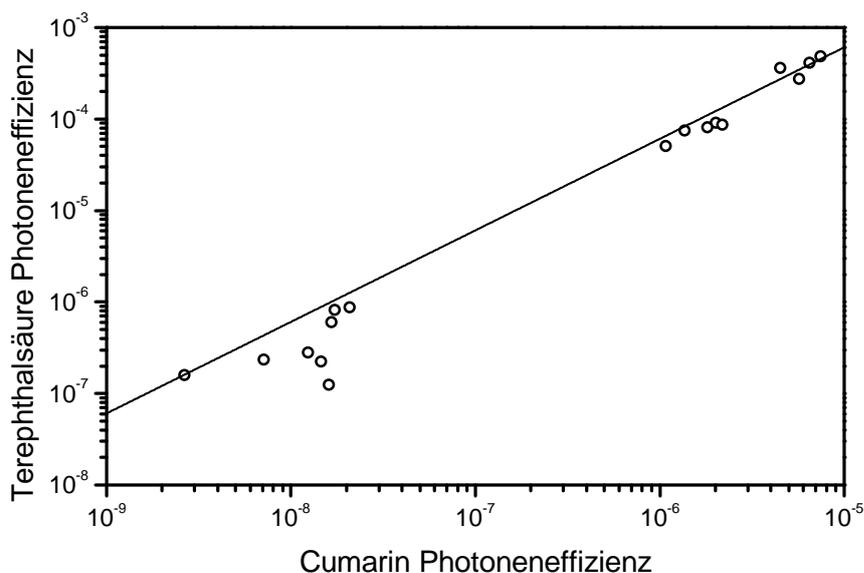
**Abbildung 4.29.:** Die Photoneneffizienzen der verschiedenen modifizierten Zinkoxide für die Bildung von Hydroxyterephthalsäure (■, linke Skala) und 7-Hydroxycumarin (■, rechte Skala) unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf at%.



**Abbildung 4.30.:** Das Verhältnis zwischen VIS und UV-Photoneneffizienz der verschiedenen modifizierten Zinkoxide für die Bildung von Hydroxyterephthalsäure (■) und 7-Hydroxycumarin (■). Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf at%.

mit 0,5 bis 0,7% ein deutlich erhöhtes Verhältnis von VIS zu UV-Aktivität aufweisen. Auch der Terephtalsäuretest zeigt hier eine leichte Erhöhung, allerdings weniger stark als beim Cumarin. Dazu sollte allerdings erwähnt werden, dass der Terephtalsäuretest allgemein auch etwas größere Fehler aufwies, die durch die Verhältnisbildung noch weiter ansteigen. Daher sind die Ergebnisse des Cumarintests als präziser einzustufen.

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung ist daher, dass von allen untersuchten Proben lediglich die Zinkoxide mit 1 bis 3 at-% Mangan das Potential zeigen, mit Hilfe von sichtbarem Licht Hydroxylradikale zu bilden.



**Abbildung 4.31.:** Die beiden verwendeten Hydroxylradikalnachweise im direkten Vergleich zueinander. Dargestellt sind die einzelnen Messpunkte (o) und eine durch den Ursprung gehende lineare Regression (—) mit einer Steigung von 60,74.

Weiterhin wurden die beiden verwendeten Nachweisreaktionen miteinander verglichen. Abbildung 4.31 zeigt alle aufgenommenen Messpunkte, wobei die Ergebnisse des Terephtalsäuretests gegen die des Cumarintests aufgetragen sind. Wie bereits durch die lineare Regressionsgerade angedeutet ist, stehen die beiden Nachweisverfahren in einem konstanten Verhältnis zueinander. Dieses wurde durch die lineare Regression zu 60,74:1 bestimmt. Das bedeutet, dass bei gleicher Hydroxylradikalkonzentration 60,74-mal soviel Hydroxyterephthalsäure entsteht wie 7-Hydroxycumarin.

Da diese beiden Methoden mit dem Reaktionsprodukt (7-Hydroxycumarin bzw. 2-Hydroxyterephthalsäure) und nicht mit dem Reaktanden (Hydroxylradikale) kalibriert wurden, kann die tatsächliche Hydroxylradikalkonzentration aufgrund von nicht berücksichtigten Nebenreaktionen deutlich höher liegen. Es ist allerdings davon auszugehen, dass dies ein systematischer Fehler ist und eine Differenzierung zwischen verschiedenen Proben trotzdem möglich ist.

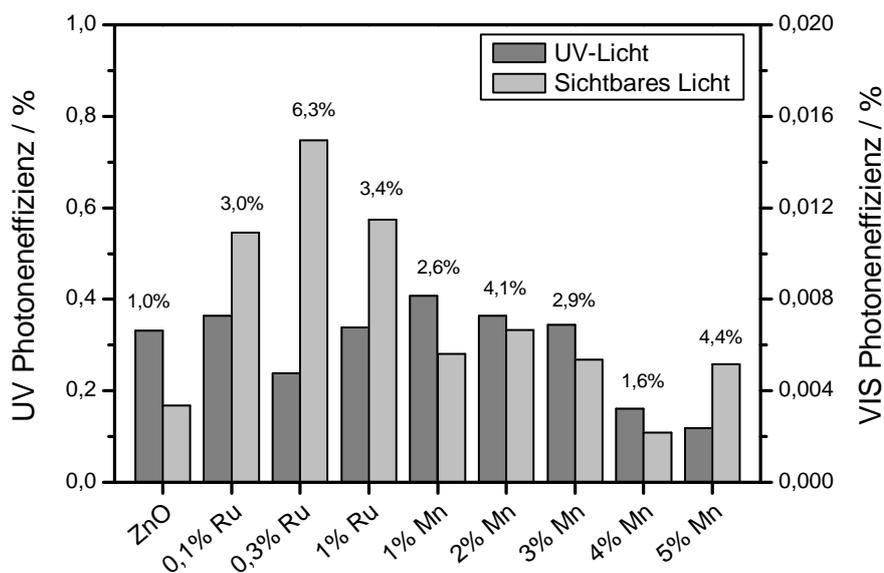
### 4.8.2. Bestimmung der Wasserstoffperoxidbildung

Neben den Hydroxylradikalen ist auch Wasserstoffperoxid eine wichtige reaktive Spezies in der Photokatalyse. Im Gegensatz zu den hauptsächlich oxidativ gebildeten Hydroxylradikalen wird Wasserstoffperoxid in der Regel durch die reduktive Teilreaktion gebildet, indem zwei Leitungsbandelektronen entweder direkt oder nacheinander auf elementaren Sauerstoff übertragen werden. Der Nachweis von Wasserstoffperoxid kann daher Information darüber liefern, ob die Reaktion über Leitungsbandelektronen verläuft.

Der Nachweis erfolgt dabei durch die enzymatische Dimerisierung von *p*-Hydroxyphenylessigsäure mit Wasserstoffperoxid zu einem fluoreszierenden Produkt. Durch Verfolgung der Fluoreszenz kann daher die Wasserstoffperoxid-Konzentration bestimmt werden. Die Zunahme der Fluoreszenz mit der Zeit war linear und entsprechend konnte durch lineare Regression die Änderung der Wasserstoffperoxidkonzentration mit der Zeit ( $\Delta c/\Delta t$ ) bestimmt werden. Schließlich wurde mit dieser Änderungsrate, dem Volumen ( $V$ ) der Lösung, der bestrahlten Fläche ( $A$ ) und dem Photonenfluss ( $\Phi$ ) die Photoneneffizienz ( $\xi$ ) der Reaktion bestimmt:

$$\xi = \frac{\Delta c \cdot V}{\Delta t \cdot \Phi \cdot A} \quad (4.12)$$

Die so berechneten Photoneneffizienzen sind in Abbildung 4.32 zusammengefasst.



**Abbildung 4.32.:** Die Photoneneffizienz der verschiedenen modifizierten Zinkoxide für die Bildung von Wasserstoffperoxid unter Bestrahlung mit UV-Licht (■, linke Skala) und sichtbarem Licht (□, rechte Skala). Weiterhin ist das Verhältnis zwischen VIS- und UV-Photoneneffizienz über den entsprechenden Balken angegeben. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf at%.

Unter Bestrahlung mit UV-Licht kann bei allen Proben die Bildung von Wasserstoffperoxid beobachtet werden. Dabei unterscheiden sich die verschiedenen Proben

nicht sehr stark voneinander. Lediglich die Proben mit 4 und 5 at% Mangan zeigen eine geringere Bildung von Wasserstoffperoxid. Die Photoneneffizienz bei der Bildung von Wasserstoffperoxid ist dabei etwa eine Größenordnung höher als beim Terephthal-säuretest zum Hydroxylradikalnachweis. Das kann darin begründet sein, dass die Hydroxylradikalnachweise nur eine indirekte Detektion durch Reaktionsprodukte erlauben und durch Nebenreaktionen der Hydroxylradikale eine scheinbar geringere Menge an reaktiven Spezies beobachtet wird.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht fällt auf, dass besonders die Ruthenium-modifizierten Proben unter diesen Bedingungen Wasserstoffperoxid bilden können. Die höchste Photoneneffizienz wird hier bei der Probe mit 0,3 at% Ruthenium beobachtet, dicht gefolgt von Zinkoxid mit 0,1 at% Rutheniumanteil. Diese beiden Proben erzeugen etwa die 4,5-fache Menge an Wasserstoffperoxid im Vergleich zu unmodifiziertem Zinkoxid. Dies führt dazu, dass das Verhältnis zwischen VIS und UV-Photoneneffizienz bei den Rutheniumproben deutlich erhöht ist. Unmodifiziertes Zinkoxid bildet unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht etwa 1 % der Menge an Wasserstoffperoxid wie unter UV-Licht. Bei den Rutheniumproben ist dieses Verhältnis mit 3 bis 6 % jedoch deutlich erhöht. Insbesondere bei der Probe mit 0,3 at% Ruthenium konnte mit einem VIS/UV-Verhältnis von 6,3 % eine sehr hohe relative VIS-Aktivität nachgewiesen werden.

Ähnlich verhalten sich die Mangan-modifizierten Zinkoxide. Auch hier kann eine erhöhte Wasserstoffperoxidbildung bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht festgestellt werden. Während die Probe mit 1 at% Mangananteil eine ähnliche Photoneneffizienz zeigt wie unmodifiziertes Zinkoxid, zeigen die Proben mit einem höheren Mangananteil nur noch eine sehr geringe bis gar keine messbare Wasserstoffperoxidbildung. Das Verhältnis zwischen VIS- und UV-Photoneneffizienz beträgt hier 2 bis 4 % und ist damit gegenüber dem von reinem Zinkoxid mit 1 % deutlich erhöht.

Bei beiden Kontroll-Experimenten, Ausschluss von Licht und Abwesenheit des Photokatalysators, konnte keine Wasserstoffperoxid-Bildung beobachtet werden.

Daher kann hier als Fazit festgehalten werden, dass sowohl die mit Ruthenium als auch die mit Mangan modifizierten Zinkoxide unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht Wasserstoffperoxid bilden können. Die geringe Menge an Wasserstoffperoxid, die auch von reinem Zinkoxid unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht gebildet wird, kann mit dem Rest-UV-Anteil der VIS-Lampe erklärt werden.

## 5. Diskussion

Im folgenden Kapitel werden nun die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten interpretiert und diskutiert.

Zunächst werden in Abschnitt 5.1 die Ergebnisse der Voruntersuchung erläutert und dann in ein Modell vorgeschlagen, um diese Ergebnisse zu beschreiben. Dieses Modell wird anschließend erweitert, um nicht nur die in dieser Arbeit erhaltenen, sondern auch die Ergebnisse von anderen Arbeitsgruppen zu erklären.

In den beiden folgenden Abschnitten, 5.2 und 5.3, werden dann die Ruthenium- und Mangan-modifizierten Zinkoxide diskutiert. Dabei wird jeweils zunächst eine Übersicht über die Ergebnisse zu diesen Proben gegeben bevor die Lokalisation der Fremdatome erläutert wird. Schließlich wird dann jeweils ein Mechanismus vorgeschlagen, um die beobachtete Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu erklären.

### 5.1. Photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit UV-Licht

Durch die Verwendung einer einfachen Sol-Gel-Technik konnten Pulverproben von Zinkoxid hergestellt werden, das mit Übergangsmetallen modifiziert wurde. Als Modifikationselemente wurden Cobalt, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel, Titan, Ruthenium und Zirkonium verwendet. Für jedes untersuchte Metall wurde mindestens je eine Probe mit 0,01, 0,1 und 1 at% synthetisiert.

Aufgrund der verwendeten Synthesebedingungen (Kalzination unter Luftatmosphäre bei 500 °C) entspricht der Oxidationszustand der Metallionen in den Proben nicht unbedingt dem der Ausgangssubstanzen. Weiterhin kann zu diesem Zeitpunkt noch keine Aussage darüber gemacht werden, ob die Metallionen in das Zinkoxidgitter eingebaut wurden (Dotierung), an der Oberfläche adsorbiert sind oder als komplett separate Partikel vorliegen. Für den letzteren Fall wurden allerdings keine Hinweise in den REM-Aufnahmen gefunden.

Zunächst wurden diese Proben in einer Voruntersuchung auf ihre photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht untersucht. Als Aktivitätstest wurde dafür der Abbau von Acetaldehyd in der Gasphase gewählt, der auch durch die ISO-Norm 22197-2<sup>[96]</sup> beschrieben wird. Die Verwendung eines standardisierten Tests hat den Vorteil, dass die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse leicht mit denen anderer Arbeitsgruppen verglichen werden können, vorausgesetzt, der selbe Test wird eingesetzt. Weiterhin wurden als Bezugspunkt und um die Ergebnisse in Relation setzen zu können, vier verschiedene kommerzielle Standards vermessen. Diese Standards basieren alle auf Titandioxid und umfassen neben Evonik Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25 und Sachtleben Hombikat UV100 auch zwei ausgewiesene VIS-Photokatalysatoren, Kronos KronoClean 7001 und Toho PP10.

Die photokatalytische Aktivität der Zinkoxidpartikel wird bereits durch die Zugabe von sehr geringen Mengen an Übergangsmetallen erhöht. Diese Beobachtung konnte in allen Fällen mit Ausnahme von Nickel gemacht werden. Die Photoneneffizienz beim Abbau von Acetaldehyd unter Bestrahlung mit UV-Licht konnte auf das bis zu 3,6-fache im Vergleich zu unmodifizierten Zinkoxid gesteigert werden. Dieser Wert konnte durch die Zugabe von 0,1 at% Ruthenium erreicht werden, aber auch bei der Verwendung von Eisen (3,4-fache Aktivität bei 0,005 at% Eisen), Kupfer (2,9-fache Aktivität bei 0,1 at% Kupfer) oder Titan (2,5-fache Aktivität bei 0,002 at% Titan) wurden ähnlich hohe Aktivitäten gemessen.

Die Modifikation mit Nickel ist sehr nachteilig für die photokatalytische Aktivität. Selbst die Zugabe einer sehr geringen Menge von 0,01 at% verringert die Aktivität um den Faktor 2,7. Diese Beobachtungen stimmen mit Ergebnissen von KANEVA et al. überein, die auch einen Aktivitätsverlust von Nickel-dotierten Zinkoxiden berichten, allerdings wesentlich höhere Nickel-Konzentrationen untersucht haben.<sup>[139]</sup>

Bei Titan, Zirkonium und Ruthenium muss zudem die Ladungskompensation berücksichtigt werden, da sie eine höhere Valenz als Zink aufweisen. Falls diese Ionen in das Zinkoxidgitter eingebaut werden, kann ihre überschüssige positive Ladung durch ionische oder elektronische Kompensation ausgeglichen werden. Bei der ionischen Kompensation entstehen zusätzliche Zinkfehlstellen ( $V''_{Zn}$ )<sup>1</sup> oder weniger Sauerstofffehlstellen ( $V^{\bullet\bullet}_O$ ), die inhärent im Zinkoxid vorkommen, während die Fremdionen bei der elektronischen Kompensation als Elektronendonatoren wirken und Elektronen an das Zinkoxid abgeben.<sup>[140]</sup>

### 5.1.1. Der optimale Dotiergrad

Bei den Messungen der Aktivität unter Bestrahlung mit UV-Licht konnte beobachtet werden, dass es einen optimalen Modifikationsgrad mit Übergangsmetallionen gibt. Ober- und unterhalb dieses Optimums nimmt die Aktivität der Proben ab. Der optimale Modifikationsgrad der Proben liegt bei der Modifikation mit Kupfer zwischen 0,01 und 0,1 at%. Im Fall von Titan und Eisen liegt er deutlich niedriger bei jeweils 0,002 at% und 0,005 at%. Bei Mangan- und Rutheniummodifikation liegt der optimale Modifikationsgrad bei 0,1 at%, während die Ergebnisse bei Nickel-, Cobalt und Zirkonium-Modifikation keine genaue Bestimmung der optimalen Konzentration zulassen.

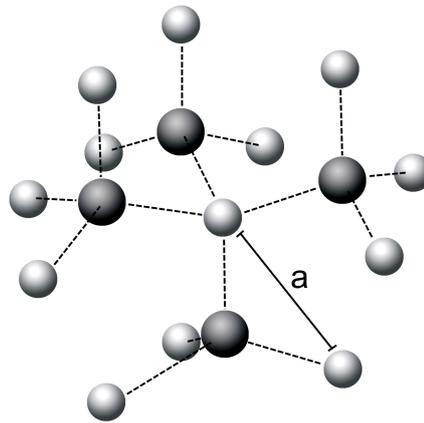
Um diese Beobachtungen zu erklären, muss der Mechanismus der Ladungsträger-trennung in der Photokatalyse betrachtet werden. Eine Möglichkeit, eine bessere Ladungsträger-trennung zu erreichen, ist die Dotierung des Ausgangsmaterials mit Metallionen ( $M^{n+}$ ). Diese Dotieratome stellen dann Fangstellen (*engl. traps*) für Elektronen und/oder Löcher dar:<sup>[85]</sup>

<sup>1</sup>Gitterfehler werden in der Regel in der KRÖGER-VINK-Notation ausgedrückt, dabei bezeichnet der obere Index  $\times$  eine neutrale,  $\bullet$  eine positive und  $\prime$  eine negative Ladung relativ zum Normalzustand und der untere Index, auf welchem Platz sich das Atom im Wirtsgitter befindet. Der Ausdruck V bezeichnet eine Fehlstelle (*engl. Vacancy*).



Diese Fangstellen immobilisieren die Ladungsträger und reduzieren dadurch die Rekombinationsrate. Zwar können diese immobilisierten Ladungsträger auch durch Tunnelprozesse rekombinieren, ihre Rekombinationsrate ist dann aber in der Regel einige Größenordnungen geringer als die von freien Ladungsträgern.

Wenn der Dotiergrad jedoch zu hoch wird, können diese Metalldotieratome im Zinkoxidgitter nicht nur als Fangstellen wirken und so die Rekombinationsrate senken, sondern auch als Rekombinationszentren dienen. Die Rekombinationsrate zwischen immobilisierten Ladungsträgern durch Tunnelprozesse wächst exponentiell, wenn die Entfernung zwischen ihnen reduziert wird.<sup>[85]</sup> Folglich kann ein Dotieratom im extremsten Fall, wenn ein Dotieratom in direkter kationischer Nachbarschaft zu einem anderen Dotieratom steht, als Rekombinationszentrum angesehen werden. Weiter entfernte Dotieratome führen bereits zu einigen Größenordnungen geringeren Rekombinationsraten und können daher in diesem Modell vernachlässigt werden.



**Abbildung 5.1.:** Die zwölf Nachbarkationen im hexagonalen Wurtzitgitter. Kationen sind in grau und Anionen in schwarz dargestellt.

Im hexagonalen Wurtzitgitter gibt es wie in Abbildung 5.1 dargestellt zwölf Nachbarkationen zu jedem Kation. Diese liegen alle auf der Oberfläche einer Kugel um das Zentralatom, der Radius dieser Kugel und damit der Abstand zweier benachbarter Kationen ist identisch mit dem Gitterparameter  $a$ . Daraus resultiert, dass die statistische Wahrscheinlichkeit ( $p$ ) für die direkte kationische Nachbarschaft zweier Dotieratome direkt abhängig vom Dotiergrad ( $r_d$ ) ist:<sup>[13]</sup>

$$p = 1 - (1 - r_d)^{12} \quad (5.1)$$

Allerdings erhöht sich mit zunehmendem Dotiergrad nicht nur die Wahrscheinlichkeit für Cluster, sondern auch die absolute Anzahl an Dotieratomen. Das Verhältnis zwischen Clustern und Gesamtkationenanzahl kann als Clusterrate ( $r_c$ ) ausgedrückt werden:

$$r_c = r_d \cdot p = r_d \cdot (1 - (1 - r_d)^{12}) \quad (5.2)$$

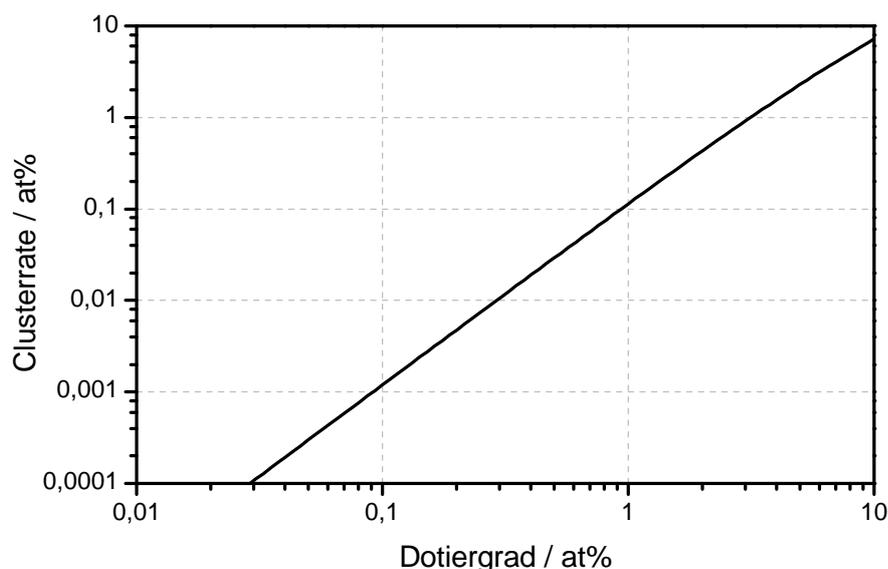


Abbildung 5.2.: Der Verlauf der Clusterrate in Abhängigkeit des Dotiergrades.

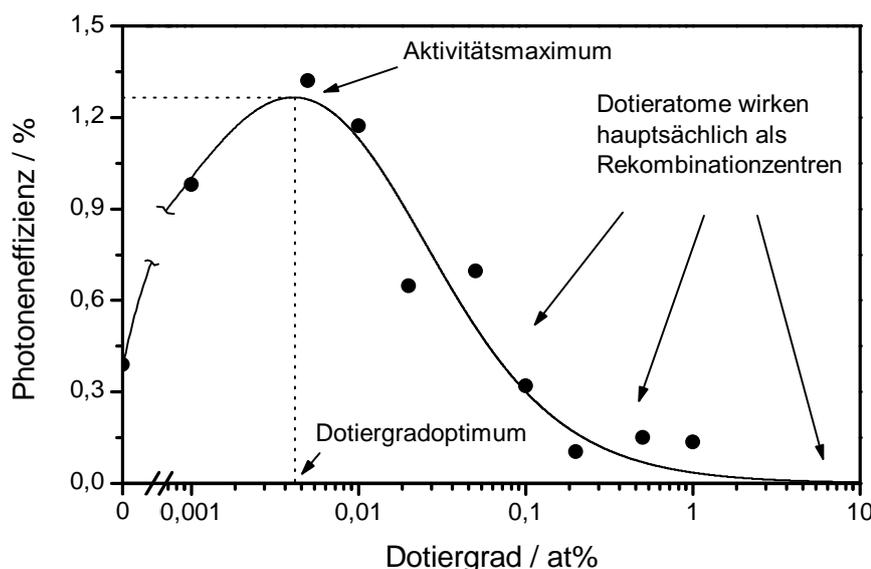
Das Verhalten dieser Clusterrate bei steigendem Dotiergrad ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Dabei ist die Clusterrate im Bereich niedriger Dotiergrade proportional zur Wurzel des Dotiergrades und gehorcht näherungsweise der Funktion:

$$r_c \approx 12 \cdot r_d^2 \quad (5.3)$$

Während unterhalb von einem Dotiergrad von 0,03 at% nur weniger als 1 ppm der Atome als Cluster vorliegen, so ist dies bei einem Dotiergrad von 1 at% bereits jedes tausendste Atom. Bei der höchsten in dieser Arbeit untersuchten Konzentration, 5 at%, wäre die Clusterrate bereits bei 2,3 at%, also fast jedes zweite Dotieratom würde als Rekombinationszentrum wirken. Auch wenn es zweifelhaft ist, ob so eine hohe Konzentration an Fremdatomen tatsächlich in das Zinkoxidgitter eingebaut wird und als Dotieratome vorliegt, so illustrieren diese Berechnungen doch eindrucksvoll, warum sich ein hoher Dotiergrad negativ auf die photokatalytische Aktivität auswirken kann. Bei anderen Materialien kann die Anzahl der kationischen Nachbarn verändert sein, dadurch verändert sich der Faktor in der oben genannten Gleichung, die Abhängigkeit zweiter Ordnung vom Partikeldurchmesser bleibt aber erhalten.

Wird nun davon ausgegangen, dass sich die photokatalytische Aktivität durch die Bildung von Elektron-/Lochfangstellen linear mit dem Dotiergrad erhöht, sich gleichzeitig aber durch die Bildung von Rekombinationszentren quadratisch mit dem Dotiergrad verringert, so ergibt sich in etwa ein wie in Abbildung 5.3 dargestellter Verlauf. Die Aktivität steigt zunächst mit zunehmendem Dotiergrad an, bis ein Maximum erreicht wird. Eine weitere Erhöhung des Dotiergrades führt dann allerdings zu einer Aktivitätsabnahme, bis schließlich bei einem sehr hohen Fremdionenanteil die Rekombinationszentren so häufig werden, dass die Aktivität geringer als beim Ausgangsmaterial ist.

Dieses Verhalten entspricht auch den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit. So wurde bei geringen Mengen an Fremdatomen zunächst eine Aktivitätssteigerung



**Abbildung 5.3.:** Der Verlauf der Aktivität bei zunehmendem Dotiergrad. Die Aktivität steigt zunächst, erreicht am optimalen Dotiergrad ihr Aktivitätsmaximum und fällt anschließend wieder ab. Zusätzlich sind die durch den Abbau von Acetaldehyd unter Bestrahlung mit UV-Licht bestimmten Photoneneffizienzen der Eisen-modifizierten Zinkoxidproben eingetragen (•).

beobachtet. Nachdem ein Maximum an Aktivität erreicht wurde, nahm sie allerdings bei weiter zunehmendem Dotiergrad wieder ab. In Abbildung 5.3 sind zusätzlich die experimentell ermittelten Aktivitäten der Eisen-modifizierten Proben dargestellt, um zu verdeutlichen, dass die experimentellen Daten sehr durch dieses Modell erklärt werden können.

Dabei unterscheiden sich sowohl die Lage des Modifikationsgradoptimums als auch die Höhe des Aktivitätsmaximums je nach verwendetem Modifikationselement. Dieses Phänomen kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist die eingesetzte Menge an Modifikationselement nicht unbedingt gleich dem Dotiergrad. Wieviele der Fremdatome tatsächlich in das Zinkoxidgitter eingebaut wurden, ist sehr schwer nachzuweisen und wird auch im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig bestimmt. Grundsätzlich ist aber zu erwarten, dass sich der Dotiergrad bei gleichem Modifikationsgrad zwischen den einzelnen Elementen aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten und Ionenradien unterscheidet. Zum anderen kann sich die Rekombinationsrate der Cluster durch unterschiedliche Elektronenkonfigurationen und Ionenradien zwischen den eingesetzten Modifikationselementen unterscheiden. Dies hätte sowohl eine Verschiebung des Dotiergradoptimums als auch des Aktivitätsmaximums zur Folge.

In einer ähnlichen Untersuchung aus dem Jahre 1994 berichten CHOI et al. ebenfalls von einer optimalen Übergangsmetallkonzentration bei dotierten Titandioxid-Kolloiden, wobei höhere Konzentrationen wieder zu einer Verringerung der Aktivität führten. Der beobachtete optimale Dotiergrad von 0,5 at% ist allerdings deutlich höher als der in dieser Arbeit gefundene. Dies könnte daran liegen, dass die verwendeten Partikel

deutlich kleiner waren (2 bis 4 nm) und dieser Dotiergrad nur 1-5 Dotieratomen pro Partikel entspricht.<sup>[85]</sup> Da die in dieser Arbeit verwendeten Partikel deutlich größer sind (etwa 50 nm), kann der Dotiergrad deutlich geringer sein, ohne „leere“ Partikel, die kein einziges Dotieratom enthalten, zu generieren.

Diese Beobachtung legt nahe, dass der optimale Dotiergrad nicht nur von der Art des Dotieratoms abhängt, sondern auch von der Morphologie und Größe der Partikel. Diese Theorie wurde bereits im Jahre 1998 von ZHANG et al.<sup>[56]</sup> vorgeschlagen, die zu dem Schluss gekommen sind, dass der optimale Fe<sup>3+</sup>-Dotiergrad bei Titandioxid von der Partikelgröße abhängig ist. In dieser Studie wurden zwar entsprechende Ergebnisse präsentiert, um diese Vermutung zu belegen, aber kein adäquates Modell vorgeschlagen, um dieses Phänomen zu beschreiben. Daher soll im folgenden Kapitel ein Modell vorgestellt werden, um diesen Effekt zu erklären.

### 5.1.2. Einfluss der Partikelgröße auf den optimalen Dotiergrad

Um den komplexen Zusammenhang zwischen optimalem Dotiergrad und der Partikelgröße zu verstehen, soll im Folgenden ein Modell entwickelt werden um dieses Verhalten zu beschreiben. Dieses Modell geht davon aus, dass beim optimalen Dotiergrad zwei verschiedene Kriterien erfüllt sind. Das erste Kriterium ist, dass der Dotiergrad nicht so hoch sein darf, dass die Fremdionen hauptsächlich als Rekombinationszentren wirken. Zur Beschreibung dieses Zusammenhangs wird die bereits im vorherigen Abschnitt hergeleitete Formel verwendet. Das zweite Kriterium ist, dass jedes Partikel mindestens ein Fremdatom enthält und somit dotiert ist. Ein „leeres“ Partikel kann nicht von den Effekten der Dotierung profitieren und entsprechend sollte der Dotiergrad so gewählt werden, dass es keine oder nur sehr wenig „leere“ Partikel gibt.

Mithilfe der molaren Masse ( $M$ ) und der Dichte ( $\rho$ ) des Materials, dem Partikeldurchmesser ( $d$ ) und dem Dotiergrad ( $r_d$ ) wird nun unter der Annahme, es handelt sich um sphärische Partikel, die Anzahl der Dotieratome pro Partikel ( $n_d$ ) berechnet:

$$n_d = \frac{r_d \cdot d^3 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \rho}{6 \cdot M} \quad (5.4)$$

Für die Berechnung der Dotieratom-Dichteverteilung in den Partikeln wird die POISSON-Verteilung ( $P(N)$ ) verwendet, da es sich um kleine Wahrscheinlichkeiten handelt:

$$P(N) = \frac{\lambda^N \cdot e^{-\lambda}}{N!} \quad (5.5)$$

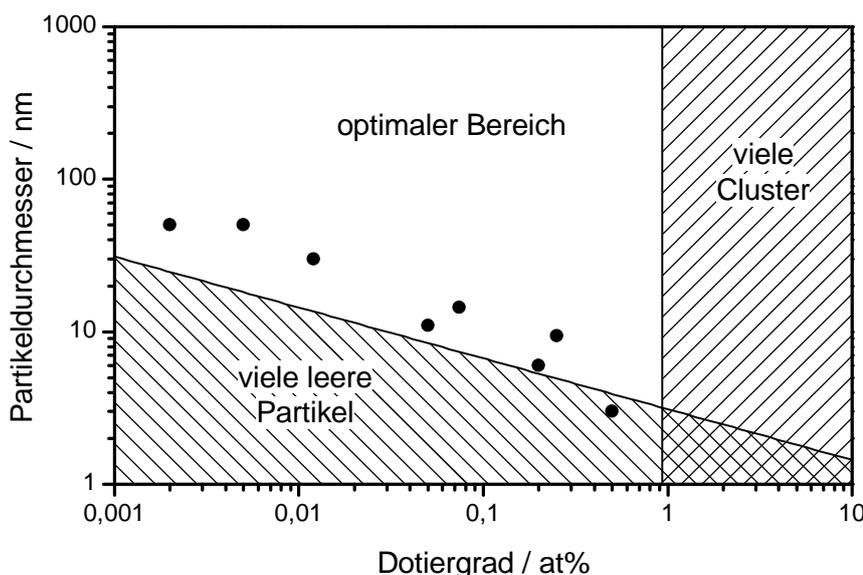
Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass bei einem Erwartungswert  $\lambda$  die Anzahl  $N$  auftritt. Auf diese Rechnung übertragen entspricht  $\lambda$  der Anzahl an Dotieratomen pro Partikel ( $n_d$ ) und  $N$  entspricht in einem „leeren“ Partikel Null. Daraus ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für ein „leeres“ Partikel ( $P(0)$ ):

$$P(0) = e^{\left(-\frac{r_d \cdot d^3 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \rho}{6 \cdot M}\right)} \quad (5.6)$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist  $< 1\%$  wenn  $n_d > 4,6$  ist und  $< 0,1\%$  wenn  $n_d > 6,9$  ist. Das bedeutet, dass  $n_d > 4,6$  sein sollte, um zu viele „leere“ Partikel zu vermeiden. Für

große Partikel ist das kein größeres Problem, ein 50 nm Partikel hat selbst bei einem Dotiergrad von 0,01 % noch ein  $n_d$  von 272. Ein 5 nm Partikel benötigt allerdings einen Dotiergrad von  $\geq 0,17\%$ , um diesen Wert zu erreichen. Bei einem Dotiergrad von 0,1 % enthält ein Ensemble von 5 nm Partikeln bereits etwa 7 % leere Partikel. Aufgrund der kubischen Proportionalität ist bei halbem Partikeldurchmesser ein achtfacher Dotiergrad notwendig, damit  $P(0)$  konstant bleibt.

Dieses Modell der „leeren“ Partikel wird anschließend mit der vorher erläuterten Clusterrate (siehe Abschnitt 5.1 auf Seite 64) kombiniert. Abbildung 5.4 kennzeichnet die Kombinationen von Dotiergrad und Partikeldurchmesser, bei dem weder viele „leere“ Partikel ( $P(0) < 1\%$ ) noch zu viele Cluster ( $r_c < 0,1\%$ ) auftreten. Für größere Partikel ( $> 30$  nm) ist es kein großes Problem, diese Kriterien einzuhalten. Falls die Partikel jedoch kleiner werden, erhöht sich auch der Mindestdotiergrad, der notwendig ist, um auch mindestens ein Dotieratom pro Partikel zu erhalten. Für die von CHOI et al. untersuchten Partikel mit einem Durchmesser von etwa 3 nm können die in dieser Arbeit erhaltenen optimalen Dotiergrade von 0,001 bis 0,1 at-% demnach garnicht eingesetzt werden.<sup>[85]</sup> Vielmehr entspricht der dort gefundene optimale Dotiergrad von 0,5 at-% ziemlich genau dem Mindestdotiergrad für diese Partikelgröße. Unter Berücksichtigung der veränderten molaren Masse und Dichte bei Titandioxid sind hier allerdings bereits etwa 10 % der Partikel nicht mehr dotiert.



**Abbildung 5.4.:** Der optimale Bereich für Partikelgröße und Dotiergrad, in dem weder zu viele Rekombinationszentren noch zu viele „leere“ Partikel existieren. Zusätzlich eingetragen sind alle Datenpunkte aus Tabelle 5.1.

Weiterhin zeigt dieses Diagramm, dass es für Partikel mit einem Durchmesser unterhalb einer kritischen Größe von etwa 2,8 nm für Zinkoxid bzw. 3,2 nm für Titandioxid (Anatas) keine optimale Lösung gibt. Für so kleine Partikel ist immer entweder die Clusterrate sehr hoch oder es gibt sehr viele Partikel, die kein einziges Dotieratom ent-

**Tabelle 5.1.:** Experimentell ermittelte optimale Dotiergrade ( $r_{d,opt}$ ) sowie ihre Ungenauigkeit (Ung.) für dotiertes Titandioxid und Zinkoxid mit unterschiedlichen Partikelgrößen ( $d$ ). Zusätzlich sind die durchschnittliche Anzahl an Dotieratomen ( $n_d$ ) beim optimalen Dotiergrad nach Gleichung (5.4) auf Seite 69 und die nach Gleichung (5.7) berechneten optimalen Dotiergrade (ber.  $r_{d,opt}$ ) angegeben. Die Werte für Titandioxid entstammen den angegebenen Quellen während die Werte für Zinkoxid in dieser Arbeit ermittelt wurden (siehe Abschnitt 4.2 auf Seite 29).

Material	$d$ / nm	$r_{d,opt}$ / at%	Ung. / at%	$n_d$	ber. $r_{d,opt}$ / at%
TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>[85]</sup>	2 - 4	0,5	0,1 - 1	2,1	0,71 - 2,83
TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>[56]</sup>	6	0,2	0,1 - 0,5	6,6	0,31
TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>[141]</sup>	9,4	0,25	0,05 - 0,5	31,9	0,128
TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>[56]</sup>	11	0,05	0,02 - 0,1	10,2	0,094
TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>[142]</sup>	14,5	0,074	0,042 - 0,12	34,6	0,054
TiO <sub>2</sub> /Fe <sup>[56,143]</sup>	30	0,012	-	49,7	0,013
ZnO/Ti	45 - 55	0,002	0,001 - 0,01	55,0	0,0026 - 0,0038
ZnO/Fe	45 - 55	0,005	0,001 - 0,01	137,4	0,0026 - 0,0038

halten. Es wäre demnach nicht zielführend, derart kleine Partikel für die Photokatalyse einzusetzen, wenn zusätzlich mit Metallionen dotiert werden soll.

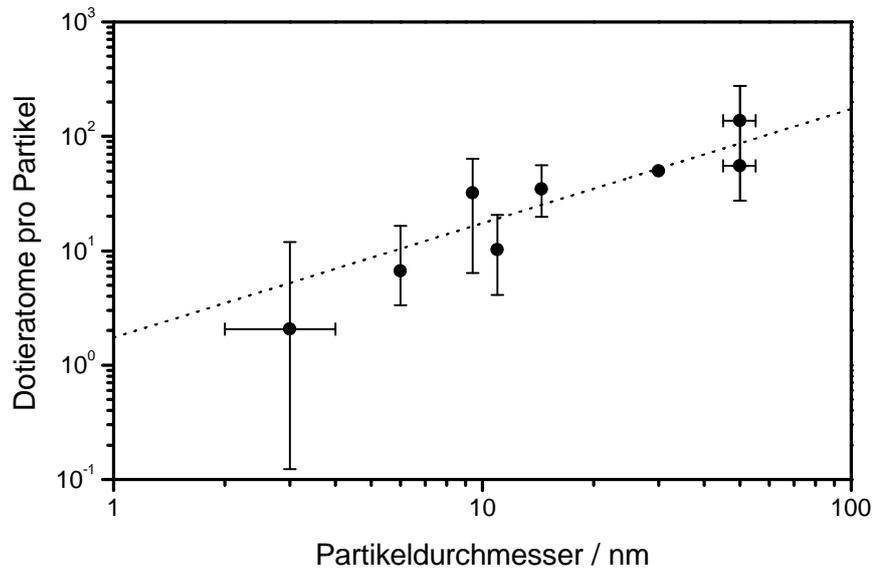
Um diesen Modell zu validieren, sollte es anhand experimenteller Daten bestätigt werden. Dazu wurden verschiedene Datensätze zum optimalen Dotiergrad aus der Literatur zusammengetragen, welche in Tabelle 5.1 aufgezählt sind. Neben dem optimalen Dotiergrad und der Partikelgröße gibt diese Tabelle zudem an, wie groß die Ungenauigkeit des bestimmten Optimums ist. Diese bezieht sich auf die Spanne zwischen der nächst niedrigeren und nächst höheren Konzentration, die neben dem Optimum gemessen wurden und geben somit den experimentellen Fehler des Optimums an.

Werden diese Datenpunkte nun in Abbildung 5.4 eingetragen, so zeigt sich, dass fast alle Datenpunkte im optimalen Bereich liegen. Zudem fällt auf, dass sie alle in der Nähe der Minimalkonzentration liegen, die notwendig ist, um leere Partikel zu vermeiden. Dies legt nahe, dass das Optimum einen Zustand repräsentiert, bei dem jedes Partikel gerade ein Dotieratom enthält. Für diesen Zustand ist eine durchschnittliche Anzahl von etwa 4,6 Dotieratomen pro Partikel notwendig. Wird jedoch die durchschnittliche Anzahl der Dotieratome an den Optima gegen den Partikeldurchmesser aufgetragen (siehe Abbildung 5.5), so ergibt sich statt einer konstanten Anzahl ein linearer Verlauf. Durch eine gewichtete lineare Regression durch den Ursprung kann die Steigung dieser Geraden auf  $1,74 \text{ nm}^{-1}$  bestimmt werden.

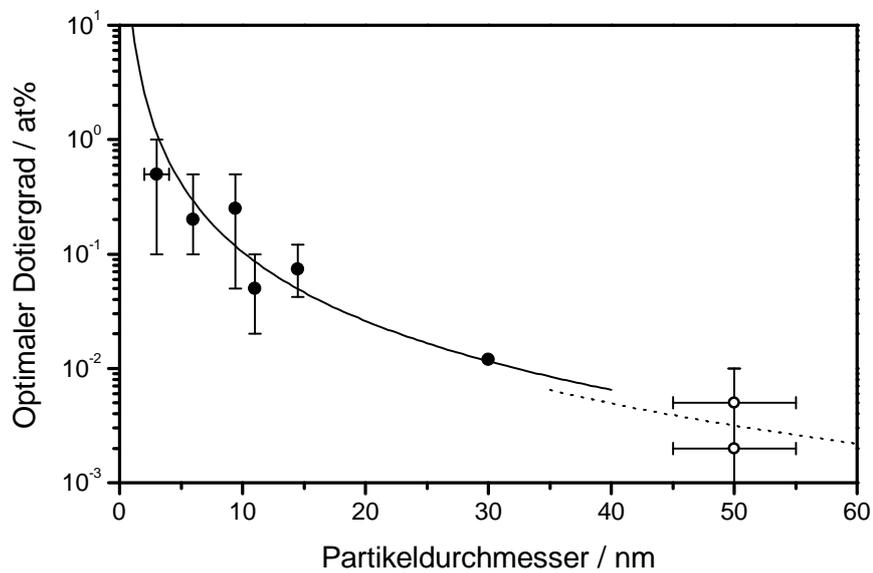
Das bedeutet, dass die Anzahl der Dotieratome pro Partikel nicht konstant ist, sondern linear mit dem Partikeldurchmesser zunimmt. Die optimalen Dotiergrade repräsentieren dabei einen Zustand, bei dem durchschnittlich etwa 1,74 Dotieratome pro Partikel pro nm Partikeldurchmesser vorhanden sind. Mit Hilfe dieser Erkenntnis kann nun eine Formel für den optimalen Dotiergrad ( $r_{d,opt}$ ) angegeben werden:

$$r_{d,opt} \approx \frac{6 \cdot M}{N_A \cdot \rho \cdot \pi \cdot d^2} \cdot 1,74 \text{ nm}^{-1} \quad (5.7)$$

Die nach dieser Formel berechnete Kurve für den optimalen Dotiergrad ist in



**Abbildung 5.5.:** Die durchschnittliche Anzahl an Dotieratomen pro Partikel beim optimalen Dotiergrad, aufgetragen gegen die Partikelgröße. Dargestellt sind alle Datenpunkte aus Tabelle 5.1 sowie eine gewichtete lineare Regression durch den Ursprung.



**Abbildung 5.6.:** Die optimalen Dotiergrade für dotiertes Titandioxid (●) und dotiertes Zinkoxid (○) bei unterschiedlichen Partikelgrößen nach Tabelle 5.1 sowie der Verlauf des optimalen Dotiergrades nach Gleichung (5.7) für Titandioxid (—) und Zinkoxid (---).

Abbildung 5.6 eingezeichnet. Wie dort zu erkennen ist, liefert sie eine sehr gute Anpassung an alle experimentellen Werte (siehe auch Tabelle 5.1 auf Seite 71). Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten stimmt der berechnete optimale Dotiergrad in allen Fällen in den experimentell ermittelten überein.

Für die in dieser Arbeit verwendeten Zinkoxid-Partikel mit einem Durchmesser von etwa 50 nm liefert Gleichung (5.7) auf Seite 71 einen optimalen Dotiergrad von 0,0032 at%. Dieser stimmt sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten für die Titan- und Eisenmodifikation (0,002 und 0,005 at%) überein. Für die anderen untersuchten Elemente wurde ein höherer optimaler Modifikationsgrad festgestellt. Es ist allerdings auch unbekannt, wieviel der zugegebenen Menge an Fremdionen tatsächlich in das Zinkoxidgitter eingebaut wurde. Es ist also durchaus möglich, dass der höhere optimaler Modifikationsgrad nur dadurch zustande kommt, dass ein entsprechend niedrigerer Anteil der Fremdionen eingebaut wurde und der tatsächliche Dotiergrad deutlich geringer ist und so dem berechneten optimalen Dotiergrad entspricht.

## 5.2. Zinkoxid mit Ruthenium-Modifikation

Durch die Zugabe von Ruthenium konnten modifizierte Zinkoxide synthetisiert werden, die nicht nur in ihrer Aktivität beim Abbau von Acetaldehyd unter Bestrahlung mit UV-Licht alle anderen Zinkoxid-Proben übertreffen. Zusätzlich zeigen diese Proben auch eine Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht, die sogar das beste vermessene Referenzmaterial, Toho PP10, übertrifft. Als besonders effizient zeigte sich dabei die Modifikation mit 0,1 at% Ruthenium, bei dieser Konzentration wurde sowohl die höchste UV- als auch VIS-Aktivität verzeichnet.

Die hohe Aktivität ist insbesondere deshalb erstaunlich, da die Photokatalyse ein Oberflächenprozess ist und allgemein davon ausgegangen wird, dass eine große katalytisch wirksame Oberfläche ein Kriterium für eine hohe Aktivität ist.<sup>[54]</sup> Die Referenzmaterialien auf Titandioxid-Basis verfügen allerdings mit  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bis zu über  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  über eine deutlich höhere Oberfläche als das mit 0,1 at% Ruthenium modifizierte Zinkoxid mit nur  $6,54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Weiterhin konnte bei der Messung des Stickstoffmonoxid-Abbaus bestätigt werden, dass diese Materialien auch dort eine Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zeigen.

Prinzipiell unterscheiden sich die mit Ruthenium modifizierten Zinkoxide morphologisch nicht wesentlich von den anderen Zinkoxiden. Anhand der WILLIAMSON-HALL-Plots konnte festgestellt werden, dass die Partikel in Richtung ihrer {001}-Flächen leicht elongiert sind, das Längenverhältnis beträgt dabei 1,1 : 1 bis 1,2 : 1. Auch auf den REM-Bildern ist zu erkennen, dass zumindest einige der Partikel eine leichte Stäbchenform aufweisen, aufgrund des nur minimal erhöhten Längenverhältnisses können die Partikel jedoch als annähernd sphärisch betrachtet werden. Die Partikelgröße konnte über XRD bestimmt werden und ist mit 44 bis 48 nm etwas geringer als bei reinem Zinkoxid (56 nm). Die BET-Oberfläche ist gegenüber reinem Zinkoxid leicht erhöht ( $6,54$  bis  $8,20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  gegenüber  $5,26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Die Ursache dafür kann allerdings sein, dass die Proben neben dem Zinkoxid auch einen kleinen Anteil an  $\text{RuO}_2$ -Partikel enthalten, die

auf den Röntgendiffraktogrammen nachgewiesen werden konnten (siehe Abschnitt 4.4 auf Seite 39).

Die erhöhte Aktivität unter Bestrahlung mit UV-Licht kann durch den bereits im vorherigen Abschnitt erwähnten Mechanismus erklärt werden. Die Ruthenium-Ionen im Zinkoxid ermöglichen durch die Fixierung von Ladungsträgern eine bessere Ladungsträgertrennung und damit eine erhöhte Aktivität. Das Aktivitätsoptimum liegt dabei bei einem Modifikationsgrad von 0,1 at%, eine weitere Zugabe von Ruthenium senkt die Aktivität wieder. Da auch die Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht dieses Verhalten zeigt, liegt es nahe, dass auch hier ein ähnlicher Mechanismus abläuft.

Eine weitere Ursache für die erhöhte Aktivität kann allerdings auch sein, dass die Modifikation mit Ruthenium auch eine Multi-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff ermöglicht, wie es bei den Sauerstoffreduktionsstrom-Messungen nachgewiesen wurde (siehe Abschnitt 4.7.3 auf Seite 55). Da bei reinem Zinkoxid das Potential des Leitungsbandes nur sehr knapp oberhalb des Ein-Elektron-Reduktionspotentials von Sauerstoff liegt ( $-0,31$  und  $-0,05$  V vs. RHE) ist diese Reaktion potentiell ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Zwar wird das Leitungsband des Zinkoxides durch die Zugabe von Ruthenium noch weiter auf  $-0,24$  bis  $-0,14$  V vs. RHE gesenkt, aber durch die Möglichkeit, auch das Zwei-Elektronen-Reduktionspotential von  $+0,70$  V vs. RHE zu nutzen, ist die Potentialdifferenz hier deutlich höher.

Auch die beobachtete Verschiebung des Valenzbandes dieser Materialien (siehe Abschnitt 4.7.1 auf Seite 46) kann sich positiv auf die Aktivität auswirken. Denn die Potentialdifferenz zwischen dem Valenzband und dem Redoxpotential von Hydroxylradikalen ( $+2,96$  und  $+2,73$  V vs. RHE) ist bei reinem Zinkoxid ebenfalls sehr gering. Wird diese Differenz durch eine Verschiebung des Valenzbandes vergrößert, so können Hydroxylradikale einfacher gebildet werden. Tatsächlich konnte bei der Bestimmung der Hydroxylradikale gezeigt werden, dass diese durch die Modifikation des Zinkoxides mit Ruthenium vermehrt gebildet werden (siehe Abschnitt 4.8.1 auf Seite 58).

Bevor nun der genaue Mechanismus der photokatalytischen Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht erörtert wird, sollte zunächst die Frage geklärt werden, in welcher Form das Ruthenium in den modifizierten Zinkoxid-Proben vorliegt.

### 5.2.1. Die Lokalisation des Rutheniums

Prinzipiell ist es möglich, dass das Ruthenium als separate Phase vorliegt, auf der Oberfläche des Zinkoxides adsorbiert, oder in das Zinkoxid-Gitter eingebaut ist.

Zwar konnte mittels der Röntgendiffraktogramme bei höheren Rutheniumanteilen eine geringe Menge an  $\text{RuO}_2$  nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 4.4 auf Seite 39), dies erklärt aber nicht die starke dunkelgrüne Färbung des Zinkoxides, da  $\text{RuO}_2$  schwarz ist. Prinzipiell ist auch ein Einbau in das Zinkoxidgitter denkbar, also eine Dotierung. Wenn Ruthenium auf Zinkplätzen im Zinkoxidgitter vorliegt, ist es tetraedrisch koordiniert.<sup>[10]</sup> Diese Koordination wird allerdings nur bei höher oxidierten Rutheniumspezies beobachtet. Auch die beobachtete leichte Verringerung des Einheitszellenvolumens (siehe Abschnitt 4.4 auf Seite 39) ist ein Indiz dafür, dass ein höhervalentes Rutheniumion in das Zinkoxidgitter eingebaut wurde, da der Ionenradius mit steigender Oxidati-

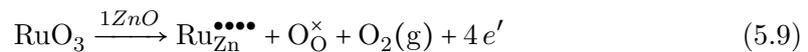
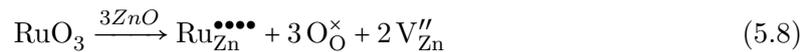
onzahl kleiner wird. Zusätzlich muss noch die Färbung des Materials in Betracht gezogen werden. Ru(III) und Ru(IV) Spezies weisen in der Regel eine rötliche Färbung auf, die durch einen Elektronenübergang im oktaedrischen Ligandenfeld zustande kommt.<sup>[144]</sup> Allerdings ist aus einigen Veröffentlichung bekannt, dass Ru(VI) Spezies in tetraedrischer Koordination eine dunkelgrüne Färbung aufweisen.<sup>[145,146]</sup>

In tetraedrischer Koordination zeigt das Ru(VI)-Ion drei charakteristische Absorptionsbanden.<sup>[147]</sup> Zunächst können bei 350 und 300 nm zwei Absorptionsbanden beobachtet werden, die durch einen Ligand-Metall-Ladungstransfer zustande kommen. Zusätzlich existiert noch eine durch einen  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$  Übergang hervorgerufene Absorption im Bereich von 800 nm. Dabei handelt es sich um einen Elektronenübergang zwischen den vom tetraedrische Ligandenfeld aufgespalteten *d*-Orbitalen. Durch die Lichtabsorption wird ein Elektron aus einem energetisch tiefer liegenden, einfach besetzten  $e_g$ -Orbital in ein leeres  $t_{2g}$  Orbital angehoben.<sup>[147,148]</sup>

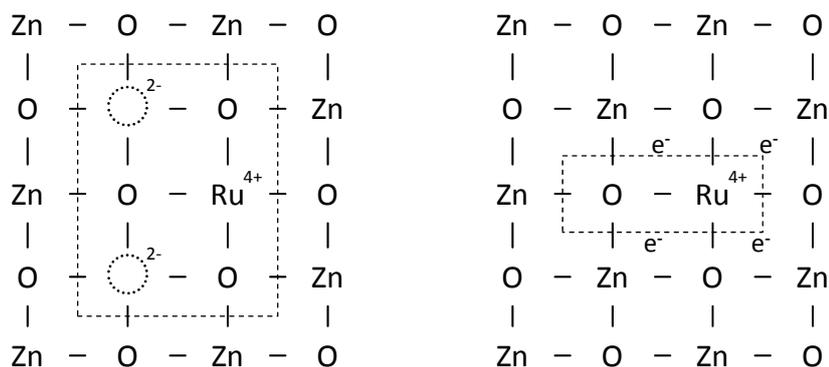
Dieses passt sehr gut zu den experimentell ermittelten Absorptionsspektrum. Die beiden Absorptionsbanden bei 350 und 300 nm können zwar in diesem Fall nicht nachgewiesen werden, da sie durch die Bandlücke des Zinkoxides überlagert werden. Diese sind aber auch nicht charakteristisch für tetragonales Ru(VI), sondern treten auch bei anderen Rutheniumspezies auf.<sup>[147,148]</sup> Die sehr charakteristische Absorptionsbande für tetragonales Ru(VI) bei 800 nm kann bei den Ruthenium-modifizierten Zinkoxiden allerdings sehr deutlich beobachtet werden (siehe Abschnitt 4.6 auf Seite 44).

Der ermittelte Ionenradius für Ru(VI) in tetraedrischer Koordination beträgt 36 pm und ist damit deutlich geringer als beim Zn(II).<sup>[145,146]</sup> Dies passt sehr gut zu der beobachteten leichten Verkleinerung der Einheitszelle. Aufgrund dieser Betrachtungen wird vermutet, dass neben der Entstehung von separaten RuO<sub>2</sub>-Partikeln auch ein Teil des Rutheniums in das Zinkoxid-Gitter eingebaut wurde. Es liegt dort als Ru(VI) auf Zinkplätzen in tetraedrischer Koordination vor.

Da Ru(VI) eine höhere Valenz als Zn(II) aufweist, muss diese Ladung durch andere negative Ladungen ausgeglichen werden. Dies kann entweder durch ionische oder elektronische Kompensation erfolgen:<sup>[140]</sup>



Diese beiden Kompensationsmechanismen sind schematisch in Abbildung 5.7 verdeutlicht. Bei der ionischen Kompensation wird die Ladung durch andere Kristalldefekte ausgeglichen, die wahrscheinlichste Möglichkeit stellen dabei Zinkfehlstellen ( $\text{V}_{\text{Zn}}''$ ) dar.<sup>[106]</sup> Um die höhere Valenz des Rutheniums auszugleichen, sind zwei Zinkfehlstellen pro Rutheniumatom notwendig. Wird die Ladung dagegen durch elektronische Kompensation ausgeglichen, so wirkt das Ruthenium(VI)-Ion als Elektronendonator und gibt Elektronen an das Zinkoxid ab. Dadurch nimmt die Donordichte des Materials stark zu, da pro Rutheniumatom vier Elektronen an das Zinkoxid abgegeben werden. Tatsächlich wurde allerdings keine Erhöhung sondern im Gegenteil sogar eine Verringerung der Donordichte bei den Ruthenium-modifizierten Zinkoxiden in den MOTT-SCHOTTKY-Plots (siehe Abschnitt 4.7.1 auf Seite 46) beobachtet.

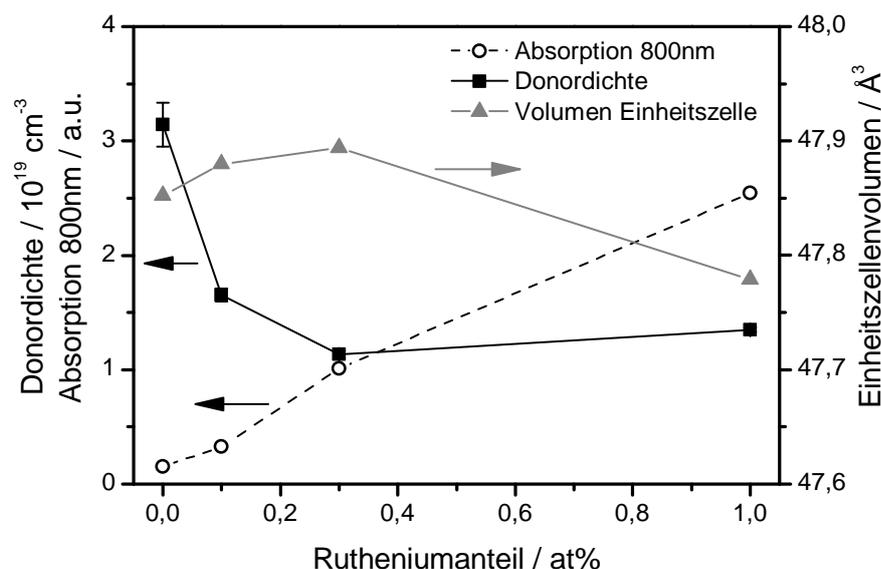


**Abbildung 5.7.:** Die ionische (links) und elektronische (rechts) Kompensation beim Einbau von Ru(VI)-Ionen in das Zinkoxidgitter. Der gestrichelte Bereich deutet jeweils die drei bzw. ein Formeleinheiten Zinkoxid an, die durch den Einbau des Rutheniums ersetzt wurden. Die Darstellung ist nur schematisch und repräsentiert nicht die korrekten Bindungsverhältnisse im Wurtzitgitter.

Daher wird davon ausgegangen, dass eine ionische Kompensation stattfindet. Dadurch wird jedoch noch nicht erklärt, dass die Donordichte abnimmt. Die Ursache dafür könnte sein, dass nicht nur Zinkfehlstellen für die Ladungskompensation verantwortlich sind, sondern auch die Anzahl an Sauerstofffehlstellen ( $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) abnimmt. Sauerstofffehlstellen sind inhärent im Zinkoxid vorhanden und sorgen für die natürliche n-Dotierung des Materials. Eine Verringerung dieser Fehlstellen würde entsprechend auch die Donordichte verringern. Da das Verhältnis zwischen Abnahme der Sauerstofffehlstellen und dotierten Rutheniumatomen aber nicht bekannt ist, ist eine Bestimmung des Dotiergrades durch die Donordichte nicht möglich.

Wie bereits erwähnt, hat der Einbau von Rutheniumionen in das Zinkoxid einen Einfluss auf die Donordichte, das Einheitszellenvolumen und die Absorption des Materials. Abbildung 5.8 zeigt die Veränderung dieser Größen mit steigendem Modifikationsgrad. An diesem Punkt sollte darauf hingewiesen werden, dass von diesen drei Messmethoden zur Bestimmung des Dotiergrades die UV-VIS-Absorption die geringsten Fehler aufweist und auf den wenigsten Annahmen basiert. Daher sollte davon ausgegangen werden, dass diese Methode die präzisesten Ergebnisse liefert und daher der tatsächliche Dotiergrad mit steigendem Rutheniumanteil ansteigt, obwohl die gemessenen Donordichten und Einheitszellenvolumina dies nicht widerspiegeln. Die Absorption bei 800 nm steigt annähernd linear mit dem Modifikationsgrad, daher kann angenommen werden, dass der Dotiergrad ebenfalls linear mit dem Modifikationsgrad ansteigt.

Auch die Präsenz der  $\text{RuO}_2$ -Partikel könnte eine wichtige Rolle für die erhöhte Aktivität dieser Materialien spielen. Denn  $\text{RuO}_2$  ist bekanntermaßen sowohl für die Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff als auch für die Reduktion von molekularem Sauerstoff zu Wasser ein guter Katalysator.<sup>[149–152]</sup> So konnte bei  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$ -Elektroden bereits ein Sauerstoffreduktionsstrom bei einem Potential von +0,73 V vs. RHE beobachtet werden.<sup>[153]</sup> Die Reaktion verläuft dabei, je nach Potential, über einen Zwei-



**Abbildung 5.8.:** Die Absorption bei 800 nm (—○—, linke Skala), Donordichte (—■—, linke Skala) und Volumen einer Einheitszelle (—▲—, rechte Skala) der Proben in Abhängigkeit des Ruthenium-Gehaltes. Die Absorptionsdaten stammen aus Abschnitt 4.6 auf Seite 44, die Donordichten aus Abschnitt 4.7.1 auf Seite 46 und die Einheitszellenvolumina aus Abschnitt 4.4 auf Seite 39.

oder Vier-Elektronen-Transfer.<sup>[151]</sup> Auch bei den mit Ruthenium modifizierten Zinkoxiden konnte ein stark erhöhter Sauerstoffreduktionsstrom festgestellt werden (siehe Abschnitt 4.7.3 auf Seite 55). Selbst bei einem Ruthenium-Anteil von nur 0,1 at% wurde ein um den Faktor 14 erhöhter Sauerstoffreduktionsstrom gemessen. Auch das Potential, an dem der Sauerstoffreduktionsstrom einsetzt, war durch die Modifikation mit Ruthenium von +0,37 auf +0,49 V vs. RHE verschoben. Es ist demnach wahrscheinlich, dass die verbesserten Sauerstoffreduktionseigenschaften auf die Präsenz der  $\text{RuO}_2$ -Partikel zurückzuführen sind.

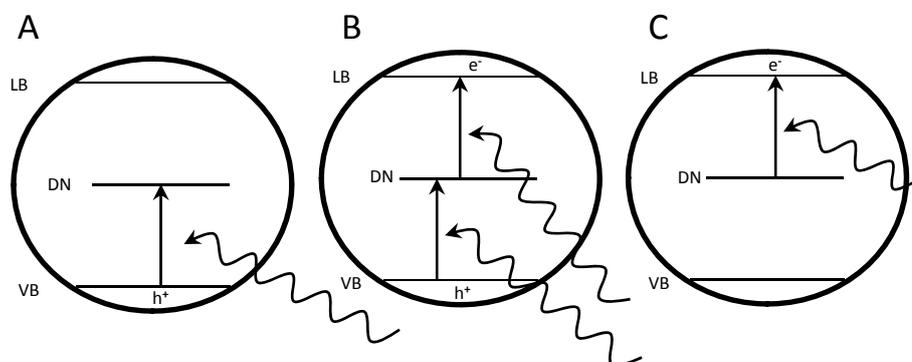
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein Teil des Rutheniums als separate  $\text{RuO}_2$ -Partikel vorliegt und zumindest ein Teil als tetraedrisch koordiniertes Ru(VI) auf Zinkplätzen im Zinkoxidgitter vorliegt. Der tatsächliche Dotiergrad konnte nicht genau bestimmt werden, steigt aber annähernd linear mit dem Modifikationsgrad.

### 5.2.2. Der Mechanismus der Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht

Um eine photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu zeigen, muss ein Photokatalysator zunächst auch sichtbares Licht absorbieren. Diese Voraussetzung ist bei den mit Ruthenium modifizierten Proben gegeben, die durch Absorption von rotem Licht eine dunkelgrüne Färbung aufweisen. Da die dominante Absorptionsbande im sichtbaren Bereich die bei 800 nm ist, liegt die Vermutung nahe, dass auch diese Absorption für die Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht

verantwortlich ist. Diese Absorptionsbande kommt, wie bereits erwähnt, durch einen Elektronenübergang im Ligandenfeld des tetraedrisch koordinierten Ru(VI) zustande.

Prinzipiell gibt es drei Möglichkeiten, wie durch Dotierung eingebrachte Defektniveaus zur photokatalytischen Aktivität beitragen können. Diese drei Möglichkeiten sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Eine Möglichkeit (A) stellt die Anregung eines Elektrons vom Valenzband des Halbleiters auf das Zwischenniveau dar. Dadurch wird das Fremdion reduziert und ein Valenzbandloch gebildet. Die nächste Möglichkeit (B) stellt eine Erweiterung dieses Mechanismus dar. Hier kann eine zusätzliche Anregung vom Zwischenniveau auf das Leitungsband des Halbleiters stattfinden. Dadurch wird das Fremdion wieder regeneriert und es entsteht zusätzlich ein Leitungsbandelektron. Dieser Mechanismus entspricht der normalen Anregung in einem Halbleiter, nur, dass die dafür benötigte Energie auf zwei Photonen aufgeteilt ist. Schließlich gibt es noch eine dritte Möglichkeit (C), bei der durch Lichtabsorption ein Elektron vom Defektniveau auf das Leitungsband des Halbleiters angehoben wird. Dadurch wird das Fremdion oxidiert und es entsteht ein Leitungsbandelektron.

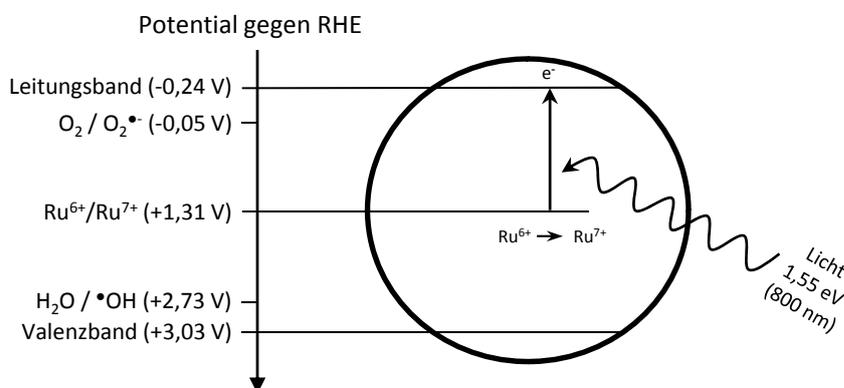


**Abbildung 5.9.:** Die drei prinzipiell möglichen Mechanismen (A, B und C), wie durch Dotierung eingebrachte Defektniveaus zur photokatalytischen Aktivität beitragen können. VB = Valenzband, LB = Leitungsband, DN = Defektniveau.

Durch die Bestimmung der oxidativen Spezies (siehe Abschnitt 4.8 auf Seite 58) konnte festgestellt werden, dass unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zwar Wasserstoffperoxid aber keine Hydroxylradikale gebildet werden. Der Mechanismus läuft daher offenbar nicht über Valenzbandlöcher ab, da diese die charakteristischen Hydroxylradikale bilden. Folglich erscheint Möglichkeit A, die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband des Zinkoxids auf das Ru(VI)-Zwischenniveau, unwahrscheinlich. Denn bei diesem Mechanismus würde neben einer reduzierten Rutheniumspezies auch ein Valenzbandloch entstehen. Auch Möglichkeit B, die Anregung eines Elektrons vom Valenzband auf ein Ru(VI)-Zwischenniveau mit anschließender weiterer Anregung auf das Leitungsband des Zinkoxides, scheidet durch die Abwesenheit von Hydroxylradikalen auch eher aus. Weiterhin konnte auch die für die zweite Anregung notwendige Photonenenergie von 1,72 eV (721 nm) nicht als zusätzliche Absorptionsbande in den Absorptionsspektren nachgewiesen werden.

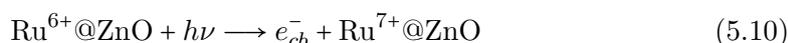
Damit bleibt insbesondere die letztgenannte Möglichkeit als Mechanismus übrig. Durch die Absorption eines Photons wird hier ein Elektron von einem Ruthenium-

Zwischenniveau auf das Leitungsband des Zinkoxids angeregt. Durch diesen Vorgang wird gleichzeitig das Ru(VI) zum Ru(VII) oxidiert. Dieses Leitungsbandelektron reagiert anschließend mit molekularem Sauerstoff zu Superoxidradikalen und Wasserstoffperoxid. Das die Bildung von Wasserstoffperoxid unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht auch nachgewiesen wurde, bestätigt diese Theorie. Weiterhin kann auch die Lage des Ru(VI)/Ru(VII)-Redoxpaars im Zinkoxidgitter bestimmt werden, da die für diesen Übergang benötigte Energie mit 800 nm bzw. 1,55 eV und auch die Lage der Leitungsbandkante bekannt sind. Dieses liegt entsprechend bei +1,31, +1,40 und +1,41 V vs. RHE für 0,1, 0,3 und 1 at% Rutheniumanteil. Dieses Redoxpotential ist in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für das Potential des Ru(VI)/Ru(VII)-Redoxpaares bei +1,35 bis +1,45 V vs. RHE.<sup>[154,155]</sup> Diese Übereinstimmung ist ein weiteres Indiz dafür, dass es sich um dieses Redoxpaar handelt.



**Abbildung 5.10.:** Der vorgeschlagene Mechanismus der photokatalytischen Aktivität der Ruthenium-modifizierten Zinkoxide unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht.

Aufgrund dieser Überlegungen wird der folgende, in Abbildung 5.10 dargestellte, Mechanismus angenommen. Durch die Absorption von rotem Licht mit einer Wellenlänge von 800 nm wird zunächst ein Elektron in das Leitungsband angehoben und es entsteht eine Ru(VII)-Spezies:



Diese Ru(VII)-Spezies oxidiert nun auf der Oberfläche des Halbleiters adsorbierte Donatormoleküle  $D$  zu  $D \cdot ^+$  und regeneriert dabei zu Ru(VI):

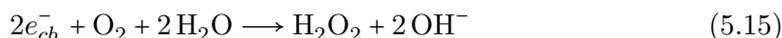


Das Redoxpotential dieser Spezies ist mit +1,31 bis +1,41 V vs. RHE noch ausreichend hoch, um eine Vielzahl an organischen und anorganischen Verbindungen zu oxidieren.<sup>[156]</sup> So können zum Beispiel die in dieser Arbeit in den Aktivitätstests verwendeten Verbindungen Stickstoffmonoxid (NO) und Acetaldehyd (CH<sub>3</sub>CHO) auf diesem Wege

oxidiert werden:



Gleichzeitig kann das Leitungsbandelektron Sauerstoff entweder über einen Ein-Elektron-Transfer zu Superoxid ( $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$ ) oder über einen Zwei-Elektronen-Transfer zu Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) reduzieren:



Die durch diese Reaktionen gebildeten reaktiven Sauerstoffspezies nehmen anschließend auch an der Oxidation von organischen Molekülen teil.

Die Eigenschaft, Sauerstoff über einen Zwei-Elektronen-Transfer reduzieren zu können, wurde durch die Messungen des Sauerstoffreduktionsstromes bestätigt (siehe Abschnitt 4.7.3 auf Seite 55). Die Ruthenium-modifizierte Proben zeigen bereits einen Sauerstoffreduktionsstrom bei einem Potential von +0,47 bis +0,49 V vs. RHE. Da das Ein-Elektron-Reduktionspotential allerdings ein Standardpotential von -0,046 V vs. RHE<sup>[121]</sup> aufweist, kann dieser Strom nur durch das Zwei-Elektronen-Reduktionspotential bei +0,695 V vs. RHE<sup>[122]</sup> hervorgerufen werden. Eine Vier-Elektronen-Übertragung mit direkter Reduktion von Sauerstoff zu Wasser wurde allerdings nicht beobachtet. Diese wäre aber auch für die Photokatalyse nicht vorteilhaft, da dadurch keine reaktiven Sauerstoffspezies gebildet werden. Die Zwei-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff wird, wie bereits erwähnt, höchstwahrscheinlich durch  $\text{RuO}_2$ -Partikel katalysiert. Es ist daher wahrscheinlich, dass für den hier beschriebenen Mechanismus nicht nur die  $\text{Ru(VI)}$ -Ionen im Zinkoxid-Gitter, sondern auch separate  $\text{RuO}_2$ -Partikel notwendig sind, wie sie in den hier untersuchten Proben auch nachgewiesen wurden.

Weiterhin konnte durch die Wasserstoffperoxid-Bestimmung auch direkt nachgewiesen werden, dass unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht erhebliche Mengen Wasserstoffperoxid gebildet werden. Dies kann entweder direkt über Gleichung (5.15) gebildet werden oder aus Superoxid durch weitere Reduktion oder Disproportionierung entstehen:



Da beide Wege prinzipiell möglich sind, kann hier nicht genau bestimmt werden, ob eine Ein- oder Zwei-Elektronen-Reduktion oder eine Mischung aus beiden stattfindet. Da jedoch in beiden Fällen Leitungsbandelektronen für die Reaktion erforderlich sind, ist die Bildung von Wasserstoffperoxid ein indirekter Nachweis dafür, dass unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht Leitungsbandelektronen entstehen.

Zusätzlich wurde durch die Messung des Photostroms untersucht, ob sich diese Materialien auch für die photoelektrochemische Wasserspaltung eignen. Unter Bestrahlung mit UV-Licht konnte im Bereich niedriger Polarisierung (+0,5 bis +1,0 V vs. RHE)

ein höherer Photostrom bei der 0,1 at% Rutheniumprobe als beim reinen Zinkoxid beobachtet werden. Es wäre also zu erwarten, dass dieses Material unter diesen Rahmenbedingungen eine höhere Effizienz bei der photoelektrochemischen Wasserspaltung zeigt. Diese erhöhte Effizienz könnte auf die katalytische Wirkung von  $\text{RuO}_2$ -Partikeln zurückzuführen sein, die bekanntermaßen ein guter Katalysator für die Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff sind.<sup>[150,152]</sup>

Für den Einsatz mit Sonnenlicht als Energiequelle ist allerdings weniger die Nutzung des ultravioletten sondern vielmehr des sichtbaren Lichtes sehr wichtig. Unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht konnte allerdings kein Photostrom gemessen werden. Dies kann vermutlich dadurch erklärt werden, dass das Redoxpotential der gebildeten Ru(VII)-Spezies mit maximal +1,41 V vs. RHE nicht ausreichend hoch ist, um Wasser zu Sauerstoff zu oxidieren. Für die Oxidation von Wasser ist zwar nominell nur ein Redoxpotential von +1,23 V vs. RHE<sup>[122]</sup> notwendig, dabei ist allerdings das Überpotential noch nicht berücksichtigt. Die Ruthenium-modifizierten Zinkoxide eignen sich daher vermutlich nicht für die photoelektrochemische Wasserspaltung unter Nutzung von sichtbarem Licht.

### 5.3. Zinkoxid mit Mangan-Modifikation

Auch durch die Modifikation mit Mangan konnte erreicht werden, dass Zinkoxid eine Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zeigt. Dabei wurde diese VIS-Aktivität sowohl beim Abbau von Acetaldehyd als auch beim Abbau von Stickstoffmonoxid beobachtet. Die gemessene VIS-Aktivität ist um den Faktor 2 bis 3 geringer als bei den Ruthenium-modifizierten Zinkoxiden.

Während die VIS-Aktivität mit steigendem Mangananteil zunimmt, sinkt die UV-Aktivität der Proben. So konnte beim Abbau von Acetaldehyd unter Bestrahlung mit UV-Licht ab einem Mangananteil von 3 at% keine Aktivität mehr nachgewiesen werden. Auch die UV-Aktivität beim Abbau von Stickstoffmonoxid wurde durch die Zugabe von Mangan stark verringert. In beiden Fällen liegt dabei die UV-Aktivität nur noch in der selben Größenordnung wie die VIS-Aktivität, beim Abbau von Acetaldehyd ist die VIS-Photoneneffizienz sogar höher. Das bedeutet, dass diese Materialien sichtbares Licht effizienter als UV-Licht nutzen können.

Im Gegensatz zu reinem Zinkoxid zeigen die Mangan-modifizierten Proben eine braune Färbung, die mit zunehmendem Mangangehalt deutlich zunimmt. Diese Färbung kommt durch die Absorption von blauem Licht der Wellenlänge 400 bis 500 nm zustande. Die optische Bandlücke der Proben bleibt durch die Modifizierung jedoch unverändert.

Die Morphologie der Proben ist weitestgehend identisch mit der von reinem Zinkoxid, auch hier weisen die Partikel eine leichte Stäbchenform auf. Die Partikelgröße der Proben nimmt zunächst von 56 auf 36 nm ab und steigt anschließend bis auf 90 nm bei 5 at% Mangananteil an. Die Oberfläche der Proben nimmt mit steigendem Mangananteil stetig zu. Da dieser Anstieg nicht mit der Partikelgröße erklärt werden kann, muss hier entweder eine zweite, amorphe Phase vorliegen oder die Partikel sind weniger stark agglomeriert als bei reinem Zinkoxid. Die Präsenz von einem hohen amorphen Anteil in den XRD-Spektren spricht allerdings für die erstgenannte Möglichkeit.

Entsprechend der niedrigen UV-Aktivität werden von den Mangan-modifizierten Proben unter Bestrahlung mit UV-Licht auch nur sehr wenig Hydroxylradikale gebildet. Zu erwarten wäre, dass auch die Wasserstoffperoxid-Bildungsrate entsprechend reduziert ist. Entgegen dieser Erwartung ist allerdings bis zu einem Mangananteil von 3 at% die Wasserstoffperoxid-Bildungsrate fast unverändert (siehe Abschnitt 4.8 auf Seite 58). Dies kann damit erklärt werden, dass die Sauerstoffreduktionsrate der Proben mit Mangan-Modifikation deutlich erhöht ist und darüber hinaus auch eine Zwei-Elektronen-Reduktion direkt zum Wasserstoffperoxid ermöglicht (siehe Abschnitt 4.7.3 auf Seite 55). Die hohe Anzahl an gebildeten Wasserstoffperoxidmolekülen muss daher nicht zwangsläufig auch eine große Menge an aktiven Leitungsbandelektronen bedeuten.

Die geringe UV-Aktivität kann auch hier durch den bereits in Abschnitt 5.1.1 auf Seite 65 beschriebenen Mechanismus erklärt werden. Bei einem Modifikationsgrad von über 3 at% reicht es aus, wenn nur ein geringer Anteil der Fremdionen als Dotieratome im Zinkoxid vorliegt, um eine große Anzahl an Rekombinationszentren zu generieren. Dabei stellt sich allerdings die Frage, warum die VIS-Aktivität von diesem Mechanismus anscheinend nicht betroffen ist, sondern mit steigendem Mangananteil sogar zunimmt.

Bevor dieser Mechanismus der photokatalytischen Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht jedoch diskutiert wird, muss auch hier die Frage erläutert werden, in welcher Form das Mangan in den modifizierten Zinkoxid-Proben vorliegt.

### 5.3.1. Die Lokalisation des Mangans

Wie schon erwähnt kann ein Fremdion prinzipiell als separate Phase vorliegen, auf der Oberfläche des Zinkoxides adsorbiert, oder in das Zinkoxid-Gitter eingebaut sein. Die bei einigen der Proben beobachtete Gitterdeformation deutet besonders auf die letztgenannte Möglichkeit hin. Zusätzlich ist in diesem Fall auch eine Veränderung der Einheitszelle zu erwarten.

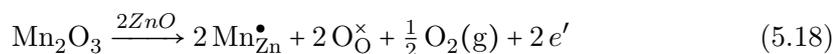
Auch wenn Gitterdeformation schon ab einem Mangananteil von 3 at% beobachtet wurde, konnte eine signifikante Veränderung der Gitterparameter jedoch erst ab einem Mangananteil von 5 at% beobachtet werden (siehe Abschnitt 4.4 auf Seite 39). Dabei ist die Einheitszelle um 0,36 % vergrößert, was darauf hindeutet, dass ein größeres Ion als Zink(II) in das Zinkoxidgitter eingebaut wurde. Die Ionenradien von verschiedenen Mangan-Spezies sowie Zink(II) in der beim Zinkoxid vorherrschenden tetragonalen Koordination sind in Tabelle 5.2 aufgezählt. Wie dieser Tabelle zu entnehmen ist, weisen lediglich Mn(II) und Mn(III) mit jeweils 66 und 64 pm einen größeren Ionenradius als Zn(II) mit 60 pm auf.<sup>[157,158]</sup> Alle höher oxidierten Manganspezies haben einen deutlich geringeren Ionenradius und würden daher zu einer Verkleinerung der Einheitszelle führen, wenn sie auf Zinkplätzen im Zinkoxidgitter vorliegen würden.<sup>[157]</sup>

Die beobachtete Absorption der Proben im Bereich von 400 bis 500 nm deutet auf die Präsenz einer Mn(II)- oder Mn(III)-Spezies hin. Allerdings zeigen beide Spezies in tetragonaler Koordination durch *d-d*-Übergänge eine Absorption in diesem Bereich.<sup>[159–162]</sup> Zusätzlich kann die beobachtete Absorption auch eine Kombination beider Spezies sein oder teilweise noch eine andere Ursache haben. Die optischen Eigenschaften lassen daher zwar die Präsenz von Mn(II) oder Mn(III) in tetragonaler Koordination auf Zink-Plätzen im Zinkoxidgitter zu, sind aber für einen Nachweis zu unspezifisch.

**Tabelle 5.2.:** Die Ionenradien von verschiedenen Manganspezies und Zink(II) in tetragonaler Koordination.

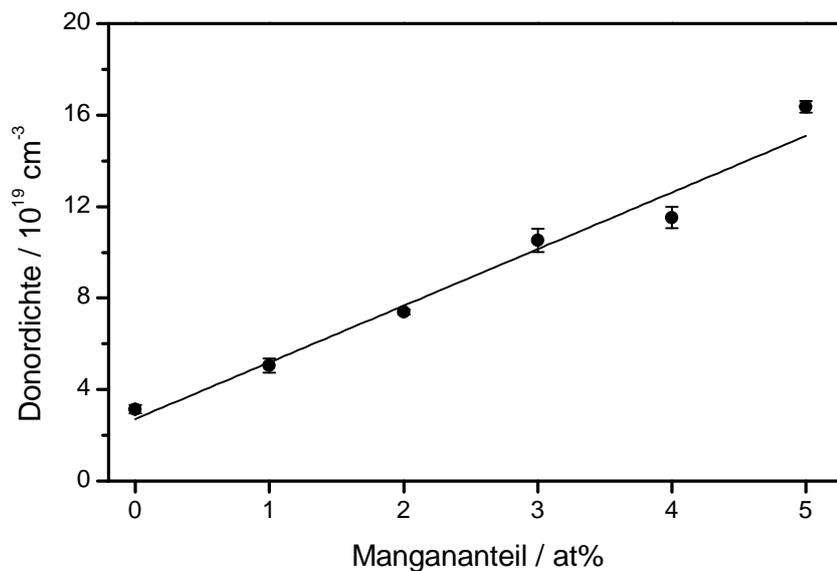
Spezies	Ionenradius / pm	Quelle
Zn(II)	60	[157]
Mn(II)	66	[157]
Mn(III)	64	[158]
Mn(IV)	39	[157]
Mn(V)	33	[157]
Mn(VI)	26	[157]
Mn(VII)	25	[157]

Bei den Proben mit Mangan-Modifikation konnte zudem eine Erhöhung der Donordichte beobachtet werden. Diese verhält sich, wie in Abbildung 5.11 zu sehen, annähernd linear zum Mangananteil. Der Anstieg der Donordichte entspricht nach gewichteter linearer Regression  $2,47 \pm 0,21 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pro at% Mangan. Mit dem Einheitszellenvolumen verrechnet ergibt dies eine Donordichte von 0,06 % der Gesamtkationen im Zinkoxid pro at% Mangan. Dieser Anstieg kann zwar auch durch eine erhöhte Anzahl von Sauerstofffehlstellen ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) erklärt werden, aufgrund der Präsenz von Manganionen in den Proben ist die naheliegendste Ursache jedoch das Vorliegen von Mangan(III) auf Zinkplätzen im Zinkoxid ( $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{\bullet}$ ). Wird die höhere Valenz des Mangans durch elektronische Kompensation ausgeglichen, so gibt das Manganion ein Elektron an den Halbleiter ab und fungiert so als Donor.<sup>[140]</sup>



Demnach liegen 6 % der Manganatome als Mangan(III) auf Zinkplätzen im Zinkoxidgitter vor und fungieren dort als Elektronendonatoren. Zusätzlich können auch Mangan(II)-Ionen auf Zinkplätzen im Zinkoxid-Gitter vorliegen, diese würden, da sie die gleiche Valenz wie Zink haben, keine Veränderung der Donordichte bewirken. Da Mangan(II)-Ionen allerdings deutlich größer als Zink(II)-Ionen sind, wäre eine deutlichere Veränderung des Einheitszellenvolumens zu erwarten, falls ein nennenswerter Anteil des Mangans in dieser Form vorliegt. Der größere Ionenradius macht zudem ein Vorkommen in Zwischengitterplätzen sehr unwahrscheinlich. Zusätzlich weisen einige Untersuchungen darauf hin, dass eine hohe Mangandotierung bei Zinkoxid dazu führt, dass die Größe der Bandlücke verändert wird.<sup>[9,163]</sup> Eine Veränderung der Bandlücke konnte hier allerdings nicht beobachtet werden. Daher wird angenommen, dass nur ein geringer Teil des Mangans tatsächlich als Dotierung vorliegt. Dieser Teil entspricht ungefähr 6 % der Manganionen und diese liegen als Mangan(III) auf Zinkplätzen vor. Zudem ist nicht auszuschließen, dass ein geringer Teil als Mangan(II) auf Zinkplätzen vorliegt.

Da nur ein kleiner Anteil des Mangans im Zinkoxid nachgewiesen werden konnte, stellt sich die Frage, wo die übrigen Manganionen lokalisiert sind. Der hohe Anteil an amorphen Material in den Röntgendiffraktogrammen deutet darauf hin, dass neben dem Zinkoxid noch eine Manganoxid-Spezies vorliegt. Für die Existenz einer weiteren



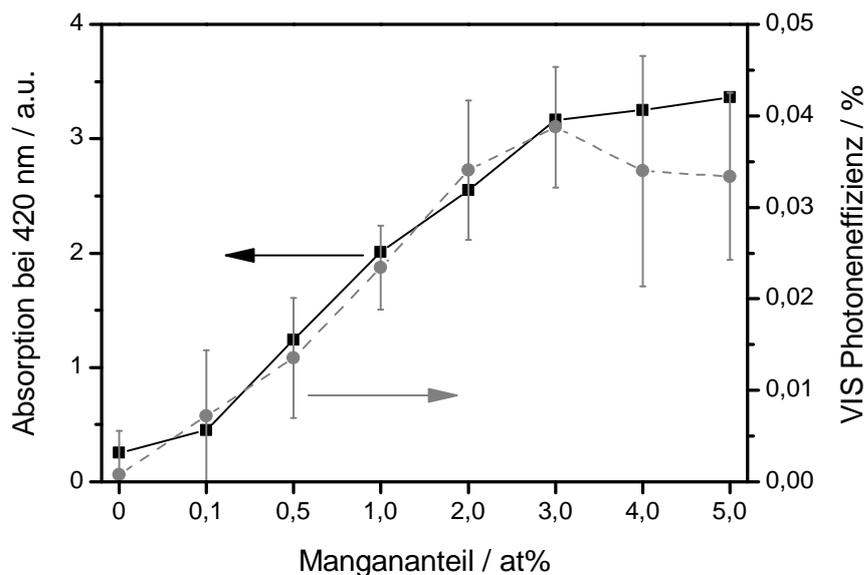
**Abbildung 5.11.:** Die Donordichte der Mangan-modifizierten Zinkoxide in Abhängigkeit des Mangangehaltes. Neben den einzelnen Messpunkten (•) ist eine gewichtete lineare Regression dargestellt (—). Die Daten stammen aus Abschnitt 4.7.1 auf Seite 46.

Phase spricht auch, dass die BET-Oberfläche der Mangan-Proben relativ gesehen deutlich erhöht ist. So sinkt das als Agglomerationsfaktor ausgedrückte Verhältnis zwischen erwarteter und gemessener Oberfläche von 3,61 bei reinem Zinkoxid auf 1,04 bei 5 at% Mangananteil. Dieses  $\text{MnO}_x$  könnte als separate Partikel oder aber als einzelne Ionen oder Cluster auf der Oberfläche des Zinkoxides vorliegen. Da auf den REM-Aufnahmen keine separaten Manganoxid-Partikel beobachtet werden konnten, ist die letztere Möglichkeit am wahrscheinlichsten. Weiterhin möglich ist natürlich auch eine Kombination von separaten Partikeln und auf der Oberfläche adsorbierten Clustern.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass nur ein geringer Teil (6 %) des Mangans als Mangan(III) auf Zinkplätzen im Zinkoxid-Gitter vorliegt und dort als Elektronendonatoren wirkt. Ein weiterer geringer, aber nicht genauer bestimmter Anteil könnte als Mangan(II) auf Zinkplätzen im Zinkoxid-Gitter vorliegen. Der überwiegende Teil des Mangans liegt jedoch vermutlich als separate amorphe  $\text{MnO}_x$ -Phase vor oder ist in Form von Ionen oder Clustern auf der Oberfläche des Zinkoxides adsorbiert.

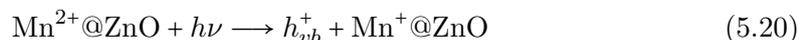
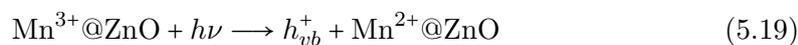
### 5.3.2. Der Mechanismus der Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht

Prinzipiell ist die Ursache der photokatalytischen Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht in der Absorption von sichtbarem Licht zu suchen. Wie in Abbildung 5.12 zu sehen ist die Absorption außerdem proportional zur photokatalytischen Aktivität unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Dieser Sachverhalt kann als zusätzliches Indiz dafür angesehen werden, dass die beobachtete VIS-Aktivität durch die Absorption von Licht im Wellenlängenbereich von 400 bis 500 nm verursacht wird.



**Abbildung 5.12.:** Die Absorption bei 420 nm (—■—, linke Skala) und die Photonenefizienz beim Abbau von Acetaldehyd unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (—•—, rechte Skala) der Proben in Abhängigkeit vom Mangananteil. Die Absorptiondaten stammen aus Abschnitt 4.6 auf Seite 44 und die Aktivitätsdaten aus Abschnitt 4.2 auf Seite 29.

Diese Absorption könnte zum Beispiel durch die Anregung eines Elektrons vom Valenzbandes des Halbleiters auf eine Mangan(II) oder Mangan(III)-Spezies im Zinkoxid entstehen. Dadurch würde ein Valenzbandloch und eine entsprechend reduzierte Mangan(I) oder Mangan(II)-Spezies gebildet werden:



Gegen diese Möglichkeit spricht jedoch, dass im Falle einer Dotierung die Absorption im Bereich von 400 bis 500 nm einem *d-d*-Übergang im Ligandenfeld des Mangans entspricht. Dieser Übergang würde aber der Injektion eines Elektrons in das Leitungsband entsprechen und nicht der Anregung eines Elektrons auf die Manganspezies. Diese Möglichkeit ist allerdings sehr unwahrscheinlich, da sie nicht die Bildung von Hydroxylradikalen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht erklären kann. Die gebildete oxidierte

Manganspezies hätte mit etwa +2,49 V vs. RHE kein ausreichendes Redoxpotential um Hydroxylradikale zu bilden, da dafür ein Potential von +2,73 V vs. RHE<sup>[121]</sup> notwendig ist.

Weiterhin gibt es Anzeichen dafür, dass die Absorption zumindest nicht exklusiv durch dotierte Mangan-Ionen zustande kommt. Denn die Donordichte und damit die Anzahl an dotierenden Mangan(III)-Ionen nimmt linear mit dem Modifikationsgrad zu, die Absorption und Aktivität läuft dagegen aber nicht linear sondern stagniert bei höheren Modifikationsgraden. Die Absorption hat daher vermutlich zumindest zum Teil eine andere Ursache.

Zusätzlich erklärt dieser Mechanismus nicht, warum die VIS-Aktivität bei manchen Proben höher als die UV-Aktivität ist. Denn durch die hohe Konzentration an Rekombinationszentren wäre zu erwarten, dass die generierten Ladungsträger wie bei der Anregung mit UV-Licht sehr schnell rekombinieren und somit keine photokatalytische Reaktion auslösen. Zudem ist durch die deutliche geringere Absorption im sichtbarem Bereich im Vergleich zur UV-Absorption zu erwarten, dass die VIS-Photoneneffizienz deutlich geringer ist - wie dies beispielsweise bei den Ruthenium-modifizierten Proben beobachtet wurde.

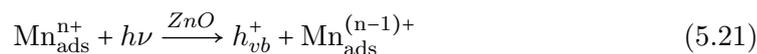
Daher wird im Folgenden ein weiterer Mechanismus vorgestellt, der diese Problematik umgeht und die im Vergleich zur UV-Aktivität erhöhte VIS-Aktivität erklärt.

Falls das Mangan an der Oberfläche adsorbiert ist, kann die VIS-Aktivität der Mangan-modifizierten Proben durch einen direkten Grenzflächen-Ladungstransfer erklärt werden. Ein solcher Mechanismus wurde bereits 2008 von IRIE et al.<sup>[88]</sup> vorgeschlagen. In diesem Mechanismus werden durch Lichtabsorption Elektronen direkt vom Valenzband des Halbleiters auf die an der Oberfläche adsorbierten Metallionen transferiert. Die Energie der absorbierten Photonen entspricht dabei der Potentialdifferenz zwischen der Valenzbandkante und dem Redoxpotential der adsorbierten Metallionen zuzüglich ihrer Reorganisationsenergie. Die reduzierten Metallionen können dann anschließend Sauerstoff über einen Zwei- oder Vier-Elektronen-Transfer reduzieren, je nachdem, wie hoch das Redoxpotential der Metallionen ist.<sup>[89]</sup>

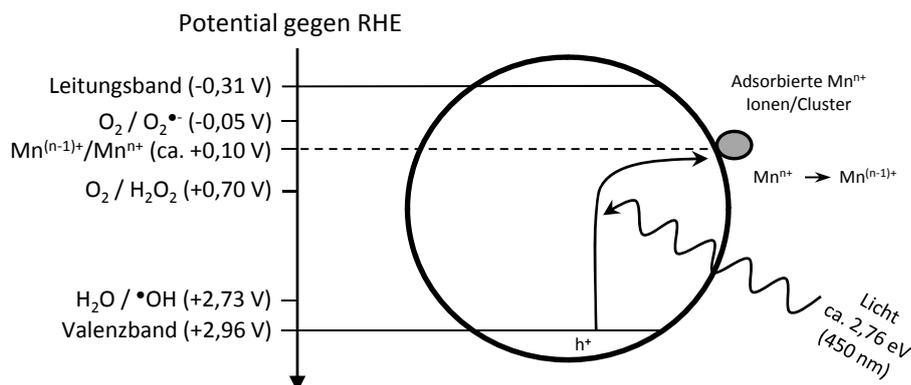
Dieser Effekt wurde bereits bei Cu(II)-modifiziertem WO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> und bei Fe(III)-modifiziertem TiO<sub>2</sub> beobachtet.<sup>[88,90]</sup>

Die beobachtete zusätzliche Absorptionsbande der Mangan-modifizierten Zinkoxide im Bereich von 400 bis 500 nm entspricht 2,5 bis 3,1 eV an Photonenenergie. Daher müsste das Redoxpotential der adsorbierten Manganspezies im Bereich von -0,2 bis +0,4 V vs. RHE liegen.

Der vorgeschlagene Mechanismus ist schematisch in Abbildung 5.13 abgebildet. Zunächst wird durch die Absorption eines Photons im Wellenlängenbereich von 400 bis 500 nm ein Elektron aus dem Leitungsband des Zinkoxides durch einen direkten Grenzflächen-Ladungstransfer auf ein Manganion übertragen, das auf der Oberfläche adsorbiert ist. Dieses Manganion wird dadurch reduziert und gleichzeitig entsteht ein Valenzbandloch:

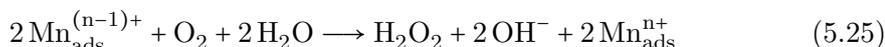


Das Valenzbandloch kann nun entweder direkt mit adsorbierten Elektronendonatoren (*D*) reagieren oder durch die Reaktion mit Wasser Hydroxylradikale bilden.



**Abbildung 5.13.:** Der vorgeschlagene Mechanismus der photokatalytischen Aktivität der Mangan-modifizierten Zinkoxide unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht.

Die reduzierte Manganspezies ( $\text{Mn}_{\text{ads}}^{(n-1)+}$ ) kann andererseits mit molekularem Sauerstoff in einem Ein- oder Zwei-Elektronen-Transfer reagieren um Superoxid oder Wasserstoffperoxid zu bilden:



Dabei ist die Ein-Elektron-Reaktion unwahrscheinlich, da das entsprechende Redoxpotential dafür ( $-0,05 \text{ V vs. RHE}$ <sup>[121]</sup>) am oberen Ende der Spanne liegt, in welcher das Redoxpotential der Manganspezies vermutet wird ( $-0,2$  bis  $+0,4 \text{ V vs. RHE}$ ) und zusätzlich noch die Reorganisationenergie und das Überpotential überwunden werden müssen. Außerdem wurde bei den Sauerstoffreduktionsstrom-Messungen festgestellt, dass die Mangan-modifizierten Proben auch das Zwei-Elektronen-Reduktionspotential bei  $+0,68 \text{ V vs. RHE}$  nutzen können (siehe Abschnitt 4.7.3 auf Seite 55).

Weiterhin wurde auch schon von einer anderen Studie bestätigt, dass sich  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{C}$ -Elektroden ähnlich wie  $\text{Pt}/\text{C}$ -Elektroden verhalten und einen Zwei-, Vier- oder Quasi-vier-Elektronentransfer zu molekularem Sauerstoff katalysieren.<sup>[164]</sup> Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass dieser Mechanismus eine Multi-Elektronenreduktion von Sauerstoff mit ihren korrespondierenden positiveren Potentialen bei  $0,68$  und  $1,23 \text{ V vs. RHE}$  für die Zwei- und Vier-Elektronen-Reduktion involviert.<sup>[88]</sup>

Dieser Mechanismus funktioniert möglicherweise nicht mit den anderen untersuchten Elementen, da das Redoxpotential der entsprechenden Spezies innerhalb der Bandlücke des Halbleiters liegen muss. Außerdem muss die entstehende Spezies in der Lage sein, molekularen Sauerstoff über eine Multi-Elektronen-Reaktion zu reduzieren. Falls diese Bedingungen nicht erfüllt sind, kann der direkte Grenzflächen-Ladungstransfer als Photokatalyse-Mechanismus nicht funktionieren. Dazu kommt, dass die Synthesebe-

dingungen möglicherweise nicht optimal sind, um mit den anderen Metallen auf der Zinkoxid-Oberfläche adsorbierte Ionen herzustellen.

Durch diesen Mechanismus wird die negative Ladung direkt auf die Manganionen übertragen und umgeht dadurch die hohe Dichte an Rekombinationszentren innerhalb des Halbleiters. Dies erklärt warum diese Materialien nur unter Bestrahlung mit sichtbarem und nicht mit UV-Licht aktiv sind. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht entstehen Elektron-Loch-Paare, die sofort durch eines der vielen Rekombinationszentren rekombinieren. Nur durch den direkten Grenzflächen-Ladungstransfer kann dieses Problem umgangen werden, denn bei diesem Prozess befinden sich die Elektronen gar nicht erst im Halbleiter.

Weiterhin wurde auch hier untersucht, ob diese Materialien neben der Photokatalyse auch für die photoelektrochemische Wasserspaltung geeignet sind. Die dafür aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen einen nicht unerheblichen Stromfluss unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Dieser konnte darüber hinaus auch schon bei sehr geringer Polarisierung beobachtet werden. Das Redoxpotential der generierten reduzierten Mangan-Spezies ist mit  $-0,2$  bis  $+0,4$  V vs. RHE allerdings nur teilweise ausreichend für die Reduktion von Wasserstoff. Daher sollten diese Materialien für diese Anwendung noch genauer untersucht werden.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Unter Verwendung einer einfachen Sol-Gel Technik konnten Pulverproben von modifizierten Zinkoxid erfolgreich synthetisiert werden. Dabei wurden acht verschiedene Übergangsmetalle zur Modifikation verwendet (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ru, Ti, Zr) und jedes Element in mindestens drei Konzentrationen untersucht. Auf diese Weise wurden insgesamt 47 verschiedene modifizierte Zinkoxide synthetisiert. Als Qualitätsmerkmal dieser Photokatalysatoren wurde zunächst die Aktivität beim Abbau von Acetaldehyd untersucht, das als Modellschadstoff für einen Luftschadstoff dient.

Durch die Modifikation mit Übergangsmetallionen konnte die UV-Aktivität von Zinkoxid um ein Vielfaches gesteigert werden. Während reines Zinkoxid eine deutlich niedrigere photokatalytische Aktivität als Titandioxid zeigt, erreichen einige der modifizierten Zinkoxide eine ähnlich hohe Aktivität wie die verwendeten Titandioxid-Standards. Als besonders effizient stellte sich dabei die Modifizierung mit Ruthenium heraus, die die Aktivität um den Faktor 3,6 gegenüber reinem Zinkoxid erhöhte. Auch die Modifikationen mit Eisen (3,4-fache Aktivität), Kupfer (2,9-fache Aktivität) und Titan (2,5-fache Aktivität) lieferten sehr gute Ergebnisse. Die hohe Aktivität ist insbesondere deshalb bemerkenswert, da die Zinkoxide nur eine sehr kleine BET-Oberfläche im Vergleich zu den Titandioxiden aufweisen. Entsprechend modifizierte Zinkoxide eignen sich daher für den photokatalytischen Abbau von Luftschadstoffen und stellen somit eine Alternative zu Titandioxid als UV-Photokatalysator dar.

Bei der Betrachtung der photokatalytischen Aktivitäten fiel auf, dass es für jedes Modifikationselement eine optimale Konzentration gibt. Einerseits erhöht bereits die Zugabe von sehr geringen Mengen an Übergangsmetallen die Aktivität deutlich, andererseits sinkt die Aktivität wieder, wenn die Konzentration über das Optimum hinaus erhöht wird. Die Lage des Konzentrationsoptimums unterscheidet sich dabei je nach verwendetem Modifikationselement und liegt im Bereich von 0,002 bis 0,1 at%. Die Ursache für die unterschiedlichen Optima ist vermutlich, dass die verschiedenen Übergangsmetalle nicht in gleichem Maße in das Zinkoxidgitter eingebaut werden. Der tatsächliche Dotiergrad kann sich daher bei gleichem Modifikationsgrad unterscheiden.

Weiterhin wurde ein Modell entwickelt, um dieses Aktivitätsoptimum zu erklären. Dieses Modell basiert auf den Annahmen, dass die Übergangsmetallionen in niedriger Konzentration als Fangstellen (*traps*) wirken und so die Ladungsträgertrennung verbessern. Bei höheren Konzentrationen bilden sie jedoch Rekombinationszentren, die die photokatalytische Aktivität stark verringern. Aus der Kombination dieser beiden Effekte ergibt sich ein Modell, mit dem die experimentellen Daten erfolgreich beschrieben wurden.

Der in dieser Arbeit ermittelte optimale Dotiergrad weicht dabei erheblich von den Werten anderer Autoren ab, die einen wesentlich höheren optimalen Dotiergrad berichten.<sup>[56]</sup> Die dort verwendeten Partikel sind allerdings auch deutlich kleiner. Um diese

Studien trotzdem vergleichen zu können, wurde das hier entwickelte Modell zusätzlich erweitert, um als weiteren Parameter auch die Partikelgröße zu berücksichtigen. Dabei wird als zusätzliches Kriterium die Anzahl an Fremddionen pro Partikel berücksichtigt. Um ein optimales Ergebnis zu erreichen, sollte jedes Partikel mindestens ein Fremddion enthalten. Gleichzeitig darf der Dotiergrad aber auch nicht so hoch werden, dass viele Rekombinationszentren entstehen. Der Kompromiss aus diesen beiden Einflüssen stellt dabei den optimalen Dotiergrad dar, der sehr stark von der Partikelgröße abhängt und für sphärische Partikel annähernd mit folgender Formel beschrieben werden kann:

$$r_{d,opt} \approx \frac{6 \cdot M}{N_A \cdot \rho \cdot \pi \cdot d^2} \cdot 1,74 \text{ nm}^{-1} \quad (6.1)$$

Dabei ist der optimale Dotiergrad ( $r_{d,opt}$ ) abhängig von der molaren Masse ( $M$ ) und der Dichte ( $\rho$ ) des Materials und dem Partikeldurchmesser ( $d$ ). Für Zinkoxid-Partikel mit einem Durchmesser von 50 nm, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, liefert die Gleichung einen optimalen Dotiergrad von 0,0032 at%. Dieser Wert liegt sehr nahe an den für Titan- und Eisen-Modifikation experimentell ermittelten Optima (0,002 und 0,005 at%), jedoch deutlich unter denen der anderen Übergangsmetalle. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der tatsächliche Dotiergrad dieser Proben deutlich unter dem Modifikationsgrad liegt und ein Großteil der Fremddionen gar nicht ins Zinkoxidgitter eingebaut ist.

Die mithilfe dieser Formel berechneten optimalen Dotiergrade passen zudem sehr gut zu den experimentell ermittelten optimalen Dotiergraden anderer Autoren.<sup>[56,85]</sup> Weiterhin erklärt dieser Zusammenhang, dass die in dieser Arbeit ermittelten optimalen Dotiergrade deutlich geringer sind als in der Literatur beschrieben, da die hier verwendeten Partikel relativ groß sind ( $\approx 50$  nm). Dieser komplexe Zusammenhang zwischen Dotiergrad und Partikelgröße wurde so noch nie beschrieben und sollte in der Zukunft dabei helfen, verbesserte und maßgeschneiderte Photokatalysatoren zu entwickeln. Eine weitere Erkenntnis dieses Modells ist es, dass es für unterhalb eines kritischen Partikeldurchmessers ( $d < 2,8$  nm bei Zinkoxid) keine optimale Lösung gibt. Für so kleine Partikel enthalten immer entweder zu viele Partikel kein Fremddion oder es existieren zu viele Rekombinationszentren. Übergangsmetall-dotierte Photokatalysatoren sollten daher stets einen größeren Partikeldurchmesser aufweisen.

Desweiteren konnte durch die Modifikation von Zinkoxid mit Ruthenium oder Mangan auch die Nutzung von sichtbarem Licht ermöglicht werden. Beachtenswert ist dabei vor allem die VIS-Aktivität der Ruthenium-modifizierten Zinkoxide. Diese übertreffen alle Titandioxid-Standards deutlich um bis zu 163 % in ihrer photokatalytischen Aktivität. Damit wurde selbst die Aktivität der beiden ausgewiesenen VIS-Photokatalysatoren Toho PP10 und Kronos KronoClean 7001 um 17 und 77 % überboten. Die maximale photokatalytische Aktivität wurde bei einer Ruthenium-Konzentration von 0,1 at% festgestellt.

Diese Proben zeigen eine dunkelgrüne Färbung und eine entsprechende Absorption bei 800 nm, die durch Ru(VI)-Ionen auf Zinkplätzen im Zinkoxidgitter hervorgerufen wird. Die Absorption entspricht einem  $d-d$ -Übergang im tetragonalen Ligandenfeld des Zinkoxidgitters. Dadurch kann ein Elektron in das Leitungsband des Photokatalysators injiziert werden. Dieses Leitungsbandelektron bildet zusammen mit dem entsprechend

---

oxidierten Ru(VII)-Ion das reaktive Redoxpaar, das für die VIS-Aktivität verantwortlich ist. Dabei reduziert das Leitungsbandelektron molekularen Sauerstoff über eine Ein- oder Zwei-Elektronen-Reaktion, um Superoxidradikale oder Wasserstoffperoxid zu bilden. Diese reaktiven Sauerstoffspezies und das durch Photoabsorption gebildete Ru(VII)-Ion können anschließend auf der Oberfläche des Halbleiters adsorbierte Moleküle oxidieren.

Die Ruthenium-modifizierten Zinkoxide und auch die Verwendung von tetragonal koordiniertem Ruthenium zur photokatalytischen Nutzung von langwelligem sichtbarem Licht sind bisher weder untersucht noch beschrieben worden. Allgemein ist ein Photokatalysator, der wie in diesem Fall rotes bzw. nah-infrarotes Licht (800 nm) nutzen kann, völlig neuartig. Durch die einmalige Nutzung dieses Wellenlängenbereiches ergibt sich zudem die Möglichkeit, diesen Photokatalysator mit einem zweiten zu kombinieren, der blaues und/oder grünes Licht nutzt, um so ein noch effizienteres photokatalytisches System zur Nutzung von sichtbarem Licht zu kreieren.

Der große Nachteil der Ru-modifizierten Zinkoxide als Photokatalysator ist lediglich der hohe Preis des Rutheniums. Diese Tatsache macht dieses Material für großflächige Anwendungen in einigen Fällen unwirtschaftlich. In vielen Anwendungen wird allerdings nur eine sehr geringe Menge Photokatalysator verarbeitet oder die Kosten spielen eine der Funktion untergeordnete Rolle. Für diese Anwendungen stellt Ruthenium-modifiziertes Zinkoxid eine effizientere Alternative oder Ergänzung zu Titandioxid-basierenden Systemen dar.

Eine wirtschaftlich günstigere Alternative stellen dagegen die Mangan-modifizierten Zinkoxide dar. Hier werden die Herstellungskosten durch die Modifizierung kaum beeinflusst, da Mangan ein günstiges und häufiges Element ist. Der Nachteil dieses Materials ist allerdings, dass die photokatalytische Aktivität auch deutlich geringer als bei den Ruthenium-modifizierten Zinkoxiden ist. So sinkt die photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit UV-Licht sehr deutlich durch die Modifikation mit Mangan. Beim Acetaldehyd-Abbau wurde bei einem Mangananteil von über 2 at% keine Aktivität mehr beobachtet. Auch die VIS-Aktivität war um den Faktor zwei bis drei geringer als bei den Ruthenium-modifizierten Proben. Trotzdem liegt die VIS-Aktivität noch in der selben Größenordnung wie die der als Standard verwendeten, auf Titandioxid basierenden, VIS-Photokatalysatoren und kann daher als Alternative zu diesen Materialien angesehen werden.

Diese Mangan-modifizierten Zinkoxide zeigen eine braune Färbung mit einer korrespondierenden Absorption im Bereich von 400 bis 500 nm. Etwa 6 % der Manganionen sind als Mn(III) auf Zinkplätzen in das Zinkoxidgitter eingebaut und führen dort unter anderem zu einer Erhöhung der Donordichte. Zwar konnte die Lokalisation der übrigen Manganionen nicht eindeutig ermittelt werden, vermutlich liegt ein Teil des Mangans jedoch als auf der Oberfläche des Zinkoxides adsorbierte Ionen oder Cluster vor und ist in dieser Form auch für die VIS-Aktivität verantwortlich.

Die VIS-Aktivität kann entsprechend durch einen direkten Grenzflächen-Ladungstransfer erklärt werden. Dabei wird durch die Absorption eines Photos ein Elektron vom Valenzband des Halbleiters direkt auf ein auf der Oberfläche adsorbiertes Metallion transferiert. Durch diesen Mechanismus wird die hohe Dichte an Rekombinationszentren innerhalb des Halbleiters umgangen. Die so gebildete reduzierte adsorbierte

Metallspezies kann sich durch die Reaktion mit molekularem Sauerstoff zu Superoxidradikalen oder Wasserstoffperoxid regenerieren. Die durch die Photoabsorption generierten Valenzbandlöcher können anschließend Hydroxylradikale bilden oder direkt andere auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle oxidieren.

Die Verwendung von Mangan-modifizierten Zinkoxiden für die Photokatalyse wurde schon in einigen früheren Publikationen beschrieben.<sup>[8,9,94]</sup> Allerdings wurde dieses Material bislang nicht systematisch untersucht und auch nicht mithilfe eines standardisierten Testverfahrens charakterisiert. Zudem wurde bisher kein geeigneter Mechanismus vorgeschlagen, um die VIS-Aktivität dieses Materials zu erklären. Durch die umfangreiche Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit konnte ein entsprechender Mechanismus postuliert werden und zudem der optimale Mangananteil bestimmt werden (3 at%).

Zudem wurde untersucht, ob sich diese neu entwickelten Materialien auch für die photoelektrochemische Wasserspaltung eignen. Dabei zeigte sich, dass die Ruthenium-modifizierten Proben im Bereich niedriger Polarisierung einen deutlich erhöhten Photostrom unter Bestrahlung mit UV-Licht aufweisen. Dieser wird vermutlich durch die katalytische Wirkung der RuO<sub>2</sub>-Partikel verursacht, die ein bekannter Katalysator für die Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff sind. Unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht konnte dagegen kein Photostrom festgestellt werden, das Redoxpotential des unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht gebildeten Ru(VII) reicht anscheinend nicht aus, um Wasser zu molekularem Sauerstoff zu oxidieren. Die Mangan-modifizierten Zinkoxide zeigten dagegen auch unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht einen signifikanten Photostrom. Diese Materialien könnten sich daher auch für die photoelektrochemische Wasserspaltung mit Hilfe von sichtbarem Licht eignen, während die Ruthenium-modifizierten Proben nur für eine Anwendung unter UV-Licht geeignet sind.

Zusätzlich wurden die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten Photokatalysatoren auch auf ihre Fähigkeit zur Oxidation von Stickstoffmonoxid untersucht. Diese bei Verbrennungsprozessen gebildete Verbindung ist einer der problematischsten Luftschadstoffe in urbanen Regionen. Dabei ist es besonders wichtig, dass das Stickstoffmonoxid (NO) auch tatsächlich komplett zum Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) bzw. der Salpetersäure (HONO<sub>2</sub>) oxidiert wird. Denn es existieren mit salpetriger Säure (HONO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) auch Zwischenprodukte der Oxidation, die erheblich gefährlicher sind als das NO selbst.<sup>[165]</sup> Die Photokatalyse birgt also bei unvollständiger Oxidation das Risiko, die Luftqualität nicht zu verbessern, sondern im Gegenteil sogar zu verschlechtern.

Die Kontrolle und Selektivität der NO-Oxidation ist daher von elementarer Bedeutung, wenn die Photokatalyse zur NO-Reduktion in der Luft eingesetzt werden soll. Bei der Untersuchung der Titandioxid-Standards zeigte sich, dass diese ohne Ausnahme neben Nitrat auch eine große Menge Stickstoffdioxid bilden. Die Selektivität der NO-Oxidation zu Nitrat beträgt dabei zwischen 6 und 63 %. Es wird also selbst im optimalen Falle nur zwei Drittel des Stickstoffmonoxids zu Nitrat abgebaut, während ein Drittel als Stickstoffdioxid verbleibt. Diese Materialien sind daher in dieser Form, ohne z.B. ein zusätzliches Adsorbermaterial, nicht zur photokatalytischen Luftreinigung zu empfehlen. Bei der Analyse der Ergebnisse des photokatalytischen Abbaus von Stickstoffmonoxid fiel jedoch auf, dass die mit Ruthenium und Mangan modifizierten

---

Zinkoxide die Bildung von Stickstoffdioxid stark unterdrücken. Die Selektivität ist hier mit 84 bis 99 % deutlich höher als bei den Titandioxiden. Besonders hervorzuheben ist dabei die Selektivität der Proben unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Unter diesen Bedingungen wiesen alle mit Ruthenium oder Mangan modifizierten Proben eine Selektivität von mindestens 91 % auf.

Zum Mechanismus dieser erhöhten Selektivität können allerdings an dieser Stelle nur Vermutungen geäußert werden. Da sowohl die Ruthenium- als auch die Mangan-modifizierten Zinkoxide deutlich mehr Wasserstoffperoxid als reines Zinkoxid bilden, könnte dies erklären, warum bei diesen Proben fast kein Stickstoffdioxid nachgewiesen werden kann. Denn Wasserstoffperoxid reagiert bekanntermaßen mit Stickstoffdioxid deutlich schneller als mit Stickstoffmonoxid. Daher kann bei der Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoffperoxid kaum Stickstoffdioxid als Zwischenprodukt nachgewiesen werden.<sup>[98]</sup>

Weiterhin wäre auch eine verstärkte Adsorption oder katalytische Umsetzung von salpetriger Säure und Stickstoffdioxid an RuO<sub>2</sub>- und MnO<sub>x</sub>-Partikeln möglich. Zumindest bei den Ruthenium-Proben wurde direkt nachgewiesen, dass ein Teil des Rutheniums als separate RuO<sub>2</sub>-Partikel vorliegt. Bei den Mangan-Proben wurde zwar keine kristalline Manganphase beobachtet, die XRD-Spektren deuten allerdings auf die Existenz von amorphem Material, bei dem es sich vermutlich um amorphes MnO<sub>x</sub> handelt. Über Rutheniumdioxid ist bekannt, dass es die Disproportionierung von Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid und Nitrat katalysiert.<sup>[166,167]</sup> Weiterhin ist diese Eigenschaft auch schon bei einer Reihe anderer oxidischer Materialien wie CeO<sub>2</sub> und MgO beobachtet worden.<sup>[168]</sup> Es ist daher auch möglich, dass in den Mangan-Proben vorhandene MnO<sub>x</sub>-Partikel ebenfalls katalytisch Stickstoffdioxid zersetzen können.

Die in Rahmen dieser Arbeit entwickelten Ruthenium- und Mangan-modifizierten Zinkoxide zeigen mit ihrer stark erhöhten Selektivität bei der Oxidation von Stickstoffmonoxid zum Nitrat eine Eigenschaft, die gegenüber allen bisher bekannten Photokatalysatoren einen klaren Vorteil darstellt. Diese neuen Materialien sind daher für den photokatalytischen Abbau von Luftschadstoffen deutlich besser geeignet, als der bisherige Stand der Technik auf Titandioxid-Basis. Nur durch die Verwendung dieser modifizierten Zinkoxide kann sichergestellt werden, dass durch die Photokatalyse aus dem mindergiftigen Stickstoffmonoxid kein sehr giftiges Stickstoffdioxid gebildet wird.

Der genaue Mechanismus dieser erhöhten Selektivität ist allerdings noch nicht bekannt und bietet somit viel Potential für zukünftige Forschungsarbeiten. Durch das Verständnis dieses Mechanismus kann die erhöhte Selektivität dann auch möglicherweise auf andere Materialien übertragen werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] MOHR, P. J.; TAYLOR, B. N.; NEWELL, D. B.: CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 37 (2008), 1187. DOI: 10.1063/1.2844785
- [2] AMTSBLATT DER EUROPÄISCHEN UNION: Richtlinie 2008/50/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa. 2008
- [3] PICHAT, P.; DISDIER, J.; HOANG-VAN, C.; MAS, D.; GOUTAILLER, G.; GAYSSE, C.: Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Catalysis Today* 63 (2000), 363–369. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00480-6
- [4] LI, D.: Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155 (2003), 171–178. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00371-4
- [5] CHO, S.; JANG, J.-W.; LEE, J. S.; LEE, K.-H.: Carbon-doped ZnO nanostructures synthesized using vitamin C for visible light photocatalysis. *CrystEngComm* 12 (2010), 3929. DOI: 10.1039/c0ce00063a
- [6] XIAO, Q.; ZHANG, J.; XIAO, C.; TAN, X.: Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O under visible light irradiation. *Materials Science and Engineering: B* 142 (2007), 121–125. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.06.021
- [7] KANADE, K.; KALE, B.; BAEG, J.-O.; LEE, S. M.; LEE, C. W.; MOON, S.-J.; CHANG, H.: Self-assembled aligned Cu doped ZnO nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics* 102 (2007), 98–104. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2006.11.012
- [8] ULLAH, R.; DUTTA, J.: Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 156 (2008), 194–200. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.033
- [9] EKAMBARAM, S.; IKUBO, Y.; KUDO, A.: Combustion synthesis and photocatalytic properties of transition metal-incorporated ZnO. *Journal of Alloys and Compounds* 433 (2007), 237–240. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.06.045
- [10] KLINGSHIRN, C.: ZnO: material, physics and applications. *ChemPhysChem* 8 (2007), 782–803. DOI: 10.1002/cphc.200700002

- 
- [11] TAYLOR, S.: Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28 (1964), 1273–1285. DOI: 10.1016/0016-7037(64)90129-2
- [12] AKHTER, S.; LUI, K.; KUNG, H. H.: Comparison of the chemical properties of the zinc-polar, the oxygen-polar, and the nonpolar surfaces of zinc oxide. *The Journal of Physical Chemistry* 89 (1985), 1958–1964. DOI: 10.1021/j100256a029
- [13] BÜSGEN, T.: Nasschemische Synthese dotierter Zinkoxidnanostäbchen, *Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn*, Dissertation, 2008
- [14] BERGER, L.: Properties of Semiconductors. In: *Handbook of Chemistry & Physics, 91th Edition*. CRC Press, 2010
- [15] LIMMER, S. J.; KULP, E. A.; SWITZER, J. A.: Epitaxial electrodeposition of ZnO on Au(111) from alkaline solution: exploiting amphotericism in Zn(II). *Langmuir* 22 (2006), 10535–9. DOI: 10.1021/la061185b
- [16] BLOOM, S.; ORTENBURGER, I.: Pseudopotential Band Structure of ZnO. *Physica Status Solidi (b)* 58 (1973), 561–566. DOI: 10.1002/pssb.2220580216
- [17] GÖPEL, W.; BAUER, R.; HANSSON, G.: Ultraviolet photoemission studies of chemisorption and point defect formation on ZnO nonpolar surfaces. *Surface Science* 99 (1980), 138–156. DOI: 10.1016/0039-6028(80)90584-1
- [18] XU, Y.; SCHOONEN, M. A.: The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist* 85 (2000), 543–556
- [19] IRICK, G.: Determination of the photocatalytic activities of titanium dioxides and other white pigments. *Journal of Applied Polymer Science* 16 (1972), 2387–2395. DOI: 10.1002/app.1972.070160917
- [20] SERPONE, N.; DONDI, D.; ALBINI, A.: Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sun care products. *Inorganica Chimica Acta* 360 (2007), 794–802. DOI: 10.1016/j.ica.2005.12.057
- [21] ÖZGÜR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇ, H.: A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* 98 (2005), 041301. DOI: 10.1063/1.1992666
- [22] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A.: TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 63 (2008), 515–582. DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001
- [23] MILLS, A.; LE HUNTE, S.: An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997), 1–35. DOI: 10.1016/S1010-6030(97)00118-4

- [24] CARRAWAY, E. R.; HOFFMAN, A. J.; HOFFMANN, M. R.: Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids. *Environmental Science & Technology* 28 (1994), 786–793. DOI: 10.1021/es00054a007
- [25] HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W.: Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* 95 (1995), 69–96. DOI: 10.1021/cr00033a004
- [26] FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A.: Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000), 1–21. DOI: doi: DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2
- [27] FOX, M. A.; DULAY, M. T.: Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Reviews* 93 (1995), 341–357. DOI: 10.1021/cr00017a016
- [28] NOSAKA, Y.; DAIMON, T.; NOSAKA, A. Y.; MURAKAMI, Y.: Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO<sub>2</sub> aqueous suspension. *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (2004), 2917–2918. DOI: 10.1039/B405084C
- [29] TACHIKAWA, T.; FUJITSUKA, M.; MAJIMA, T.: Mechanistic Insight into the TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Reactions : Design of New Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), 37–39. DOI: 10.1021/jp069005u
- [30] HERRMANN, J. M.: Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Topics in Catalysis* 34 (2005), 49–65. DOI: 10.1007/s11244-005-3788-2
- [31] MENDIVE, C. B.; HANSMANN, D.; BAHNEMANN, D. W.; BREDOW, T.: New Insights into the Mechanism of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Thermal Processes beyond the Electron-Hole Creation. *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), 19676–19685. DOI: 10.1021/jp112243q
- [32] KIKUCHI, Y.; SUNADA, K.; IYODA, T.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.: Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 106 (1997), 51–56. DOI: 10.1016/S1010-6030(97)00038-5
- [33] PARK, J. S.; CHOI, W.: Remote Photocatalytic Oxidation Mediated by Active Oxygen Species Penetrating and Diffusing through Polymer Membrane over Surface Fluorinated TiO<sub>2</sub>. *Chemistry Letters* 34 (2005), 1630. DOI: 10.1246/cl.2005.1630
- [34] NAITO, K.; TACHIKAWA, T.; CUI, S.-C.; SUGIMOTO, A.; FUJITSUKA, M.; MAJIMA, T.: Single-molecule detection of airborne singlet oxygen. *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), 16430–1. DOI: 10.1021/ja066739b
- [35] TATSUMA, T.; TACHIBANA, S.-I.; FUJISHIMA, A.: Remote oxidation of organic compounds by UV-irradiated TiO<sub>2</sub> via the gas phase. *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), 6987–6992. DOI: 10.1021/jp011108j

- [36] TATSUMA, T.; TACHIBANA, S.-I.; MIWA, T.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A.: Remote Bleaching of Methylene Blue by UV-Irradiated TiO<sub>2</sub> in the Gas Phase. *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), 8033–8035. DOI: 10.1021/jp9918297
- [37] NAITO, K.; TACHIKAWA, T.; FUJITSUKA, M.; MAJIMA, T.: Single-molecule fluorescence imaging of the remote TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), 23138–40. DOI: 10.1021/jp0556005
- [38] LEE, M. C.; CHOI, W.: Solid Phase Photocatalytic Reaction on the Soot/TiO<sub>2</sub> Interface: The Role of Migrating OH Radicals. *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), 11818–11822. DOI: 10.1021/jp026617f
- [39] PARK, J. S.; CHOI, W.: Enhanced remote photocatalytic oxidation on surface-fluorinated TiO<sub>2</sub>. *Langmuir* 20 (2004), 11523–7. DOI: 10.1021/la048051n
- [40] CHO, S.; CHOI, W.: Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO<sub>2</sub> polymer composites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 143 (2001), 221–228. DOI: 10.1016/S1010-6030(01)00499-3
- [41] KAWAHARA, K.; OHKO, Y.; TATSUMA, T.; FUJISHIMA, A.: Surface diffusion behavior of photo-generated active species or holes on TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003), 4764. DOI: 10.1039/b311230f
- [42] HAICK, H.; PAZ, Y.: Remote Photocatalytic Activity as Probed by Measuring the Degradation of Self-Assembled Monolayers Anchored near Microdomains of Titanium Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), 3045–3051. DOI: 10.1021/jp0037807
- [43] HAICK, H.; PAZ, Y.: "Dark" photocatalysis: the degradation of organic molecules anchored to dark microdomains of titanium dioxide. *hemPhysChem* 4 (2003), 617–20. DOI: 10.1002/cphc.200200622
- [44] ISHIKAWA, Y.; MATSUMOTO, Y.; NISHIDA, Y.; TANIGUCHI, S.; WATANABE, J.: Surface treatment of silicon carbide using TiO<sub>2</sub>(IV) photocatalyst. *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), 6558–62. DOI: 10.1021/ja020359i
- [45] TATSUMA, T.; KUBO, W.; FUJISHIMA, A.: Patterning of Solid Surfaces by Photocatalytic Lithography Based on the Remote Oxidation Effect of TiO<sub>2</sub>. *Langmuir* 18 (2002), 9632–9634. DOI: 10.1021/la026246u
- [46] JOSHI, U. A.; DARWENT, J. R.; YIU, H. H. P.; ROSSEINSKY, M. J.: The effect of platinum on the performance of WO<sub>3</sub> nanocrystal photocatalysts for the oxidation of Methyl Orange and iso-propanol. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86 (2011), 1018–1023. DOI: 10.1002/jctb.2612
- [47] ABE, R.; TAKAMI, H.; MURAKAMI, N.; OHTANI, B.: Pristine simple oxides as visible light driven photocatalysts: highly efficient decomposition of organic compounds over platinum-loaded tungsten oxide. *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), 7780–1. DOI: 10.1021/ja800835q

- [48] HELLER, A.: Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films. *Accounts of Chemical Research* 28 (1995), 503–508. DOI: 10.1021/ar00060a006
- [49] OHKO, Y.; TRYK, D. A.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.: Autoxidation of Acetaldehyde Initiated by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under Weak UV Illumination. *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), 2699–2704. DOI: 10.1021/jp9732524
- [50] NIMLOS, M. R.; WOLFRUM, E. J.; BREWER, M. L.; FENNELL, J. A.; BINTNER, G.: Gas-Phase Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethanol: Pathways and Kinetic Modeling. *Environmental Science & Technology* 30 (1996), 3102–3110. DOI: 10.1021/es9602298
- [51] MAEDA, K.; DOMEN, K.: Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010), 2655–2661. DOI: doi: 10.1021/jz1007966
- [52] KUDO, A.; MISEKI, Y.: Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews* 38 (2009), 253–278. DOI: 10.1039/B800489G
- [53] WOODHOUSE, M.; PARKINSON, B. A.: Combinatorial approaches for the identification and optimization of oxide semiconductors for efficient solar photoelectrolysis. *Chemical Society Reviews* 38 (2009), 197–210. DOI: 10.1039/b719545c
- [54] DODD, A. C.; MCKINLEY, A. J.; SAUNDERS, M.; TSUZUKI, T.: Effect of Particle Size on the Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Zinc Oxide. *Journal of Nanoparticle Research* 8 (2006), 43–51. DOI: 10.1007/s11051-005-5131-z
- [55] GARNWEITNER, G.; GHAREEB, H.; GROTE, C.: Small-molecule in situ stabilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the facile preparation of stable colloidal dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 372 (2010), 41–47. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.09.024
- [56] ZHANG, Z.; WANG, C.-C.; ZAKARIA, R.; YING, J. Y.: Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), 10871–10878. DOI: 10.1021/jp982948+
- [57] HARRIS, C.; KAMAT, P.: Photocatalysis with CdSe nanoparticles in confined media: mapping charge transfer events in the subpicosecond to second timescales. *ACS Nano* 3 (2009), 682–690. DOI: doi: 10.1021/nm800848y
- [58] MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.; BLANCO, J.; GERNJAK, W.: Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147 (2009), 1–59. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.018
- [59] WANG, C.; AO, Y.; WANG, P.; ZHANG, S.; QIAN, J.; HOU, J.: A simple method for large-scale preparation of ZnS nanoribbon film and its photocatalytic activity for dye degradation. *Applied Surface Science* 256 (2010), 4125–4128. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.01.095

- [60] OHTANI, B.: Preparing Articles on Photocatalysis-Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation. *Chemistry Letters* 37 (2008), 216–229. DOI: 10.1246/cl.2008.216
- [61] REHMAN, S.; ULLAH, R.; BUTT, A. M.; GOHAR, N. D.: Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009), 560–9. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.064
- [62] HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A.: TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (2005), 8269–8285. DOI: 10.1143/JJAP.44.8269
- [63] ZHANG, X.-T.; SATO, O.; TAGUCHI, M.; EINAGA, Y.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A.: Self-Cleaning Particle Coating with Antireflection Properties. *Chemistry of Materials* 17 (2005), 696–700. DOI: 10.1021/cm0484201
- [64] ZHANG, X.; FUJISHIMA, A.; JIN, M.; EMELINE, A. V.; MURAKAMI, T.: Double-Layered TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Nanostructured Films with Self-Cleaning and Antireflective Properties. *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), 25142–25148. DOI: 10.1021/jp064442u
- [65] CASSAR, L.: Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air. *MRS Bulletin* 29 (2004), 328–331
- [66] ABIDI, N.; CABRALES, L.; HEQUET, E.: Functionalization of a Cotton Fabric Surface with Titania Nanosols: Applications for Self-Cleaning and UV-Protection Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces* 1 (2009), 2141–2146. DOI: doi: 10.1021/am900315t
- [67] TUNG, W. S.; DAOUD, W. A.: Photocatalytic self-cleaning keratins: A feasibility study. *Acta biomaterialia* 5 (2009), 50–6. DOI: 10.1016/j.actbio.2008.08.009
- [68] NAKAMURA, H.; TANAKA, M.; SHINOHARA, S.; GOTOH, M.; KARUBE, I.: Development of a self-sterilizing lancet coated with a titanium dioxide photocatalytic nano-layer for self-monitoring of blood glucose. *Biosensors & bioelectronics* 22 (2007), 1920–5. DOI: 10.1016/j.bios.2006.08.018
- [69] RUPP, F.; HAUPT, M.; KLOSTERMANN, H.; KIM, H.-S.; EICHLER, M.; PEETSCH, A.; SCHEIDELER, L.; DOERING, C.; OEHR, C.; WENDEL, H. P.; SINN, S.; DECKER, E.; VON OHLE, C.; GEIS-GERSTORFER, J.: Multifunctional nature of UV-irradiated nanocrystalline anatase thin films for biomedical applications. *Acta biomaterialia* 6 (2010), 4566–77. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.06.021
- [70] YAO, Y.; OHKO, Y.; SEKIGUCHI, Y.; FUJISHIMA, A.; KUBOTA, Y.: Self-sterilization using silicone catheters coated with Ag and TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin film. *Journal of Biomedical Materials Research, Part B, Applied Biomaterials* 85 (2008), 453–60. DOI: 10.1002/jbm.b.30965

- [71] AO, C.; LEE, S.: Enhancement effect of TiO<sub>2</sub> immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level. *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003), 191–205. DOI: 10.1016/S0926-3373(03)00054-7
- [72] AO, C.; LEE, S.: Combination effect of activated carbon with TiO<sub>2</sub> for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 161 (2004), 131–140. DOI: 10.1016/S1010-6030(03)00276-4
- [73] KIM, J.-H.; SEO, G.; CHO, D.-L.; CHOI, B.-C.; KIM, J.-B.; PARK, H.-J.; KIM, M.-W.; SONG, S.-J.; KIM, G.-J.; KATO, S.: Development of air purification device through application of thin-film photocatalyst. *Catalysis Today* 111 (2006), 271–274. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.10.058
- [74] GRINSHPUN, S. A.; ADHIKARI, A.; HONDA, T.; KIM, K. Y.; TOIVOLA, M.; RAMCHANDER RAO, K. S.; REPONEN, T.: Control of Aerosol Contaminants in Indoor Air: Combining the Particle Concentration Reduction with Microbial Inactivation. *Environmental Science & Technology* 41 (2007), 606–612. DOI: 10.1021/es061373o
- [75] KOSITZI, M.; POULIOS, I.; MALATO, S.; CACERES, J.; CAMPOS, A.: Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water research* 38 (2004), 1147–54. DOI: 10.1016/j.watres.2003.11.024
- [76] OLLER, I.; GERNJAK, W.; MALDONADO, M. I.; PÉREZ-ESTRADA, L. A.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MALATO, S.: Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *Journal of Hazardous Materials* 138 (2006), 507–17. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.075
- [77] PÉREZ, M. H.; PEÑUELA, G.; MALDONADO, M. I.; MALATO, O.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; MALATO, S.: Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006), 272–281. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.11.013
- [78] ABE, R.; HARA, K.; SAYAMA, K.; DOMEN, K.; ARAKAWA, H.: Steady hydrogen evolution from water on Eosin Y-fixed TiO<sub>2</sub> photocatalyst using a silane-coupling reagent under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 137 (2000), 63–69. DOI: 10.1016/S1010-6030(00)00351-8
- [79] BESSEKHOUD, Y.; ROBERT, D.; WEBER, J.: Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and CdS/TiO<sub>2</sub> heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004), 569–580. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2004.02.006
- [80] HO, W.; YU, J. C.: Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe and CdSe/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 247 (2006), 268–274. DOI: 10.1016/j.molcata.2005.11.057

- [81] LI, D.; HANEDA, H.; LABHSETWAR, N. K.; HISHITA, S.; OHASHI, N.: Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO<sub>2</sub> powders by the creation of surface oxygen vacancies. *Chemical Physics Letters* 401 (2005), 579–584. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.11.126
- [82] PENG, F.; CAI, L.; HUANG, L.; YU, H.; WANG, H.: Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008), 1657–1664. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.12.003
- [83] WANG, Y.; LI, J.; PENG, P.; LU, T.; WANG, L.: Preparation of S-TiO<sub>2</sub> photocatalyst and photodegradation of L-acid under visible light. *Applied Surface Science* 254 (2008), 5276–5280. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.02.050
- [84] XU, C.; KILLMEYER, R.; GRAY, M. L.; KHAN, S. U.: Photocatalytic effect of carbon-modified n-TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006), 312–317. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.11.008
- [85] CHOI, W.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M. R.: The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994), 13669–13679
- [86] AMBRUS, Z.; BALÁZS, N.; ALAPI, T.; WITTMANN, G.; SIPOS, P.; DOMBI, A.; MOGYORÓSI, K.: Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO<sub>2</sub> prepared from TiCl<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008), 27–37. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.11.041
- [87] HUNG, W.-C.; FU, S.-H.; TSENG, J.-J.; CHU, H.; KO, T.-H.: Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel method. *Chemosphere* 66 (2007), 2142–51. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.09.037
- [88] IRIE, H.; MIURA, S.; KAMIYA, K.; HASHIMOTO, K.: Efficient visible light-sensitive photocatalysts: Grafting Cu(II) ions onto TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> photocatalysts. *Chemical Physics Letters* 457 (2008), 202–205. DOI: 10.1016/j.cplett.2008.04.006
- [89] NOSAKA, Y.; TAKAHASHI, S.; SAKAMOTO, H.; NOSAKA, A. Y.: Reaction Mechanism of Cu(II)-Grafted Visible-Light Responsive TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> Photocatalysts Studied by Means of ESR Spectroscopy and Chemiluminescence Photometry. *Journal of Physical Chemistry C* (2011)
- [90] YU, H.; IRIE, H.; SHIMODAIRA, Y.; HOSOGI, Y.; KURODA, Y.; MIYAUCHI, M.; HASHIMOTO, K.: An Efficient Visible-Light-Sensitive Fe(III)-Grafted TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry C* (2010), 16481–16487
- [91] LIN, H.-F.; LIAO, S.-C.; HUNG, S.-W.: The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 174 (2005), 82–87. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.02.015

- [92] LI, D.; HANEDA, H.; OHASHI, N.; HISHITA, S.; YOSHIKAWA, Y.: Synthesis of nanosized nitrogen-containing  $\text{MO}_x\text{-ZnO}$  ( $M = \text{W}, \text{V}, \text{Fe}$ ) composite powders by spray pyrolysis and their visible-light-driven photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition. *Catalysis Today* 93-95 (2004), 895–901. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.06.099
- [93] MAEDA, K.; TAKATA, T.; HARA, M.; SAITO, N.; INOUE, Y.; KOBAYASHI, H.; DOMEN, K.: GaN:ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting. *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), 8286–7. DOI: 10.1021/ja0518777
- [94] ZHANG, D.: Structural, optical, electrical, and photocatalytic properties of manganese doped zinc oxide nanocrystals. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 86 (2011), 93–99. DOI: 10.1134/S0036024412010086
- [95] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: ISO 21348: Space environment (natural and artificial) - Process for determining solar irradiances. 2007
- [96] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: ISO 22197-2: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 2 : Removal of acetaldehyde. 2011
- [97] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: ISO 22197-1: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 1 : Removal of nitric oxide. 2007
- [98] GRAY, D.; LISSI, E.; HEICKLEN, J.: The Reaction of Hydrogen Peroxide with Nitrogen Dioxide and Nitric Oxide. *The Journal of Physical Chemistry* 76 (1972), 1919–1924
- [99] BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L.: The Reflection of X-rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 88 (1913), 428–438. DOI: 10.1098/rspa.1913.0040
- [100] PATTERSON, A.: The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* 56 (1939), 978–982
- [101] SCHERRER, P.: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* (1918), 98–100
- [102] ALTHUES, H.: Lumineszierende, transparente Nanokomposite - Synthese und Charakterisierung, *Technische Universität Dresden, Dissertation*, 2007
- [103] WILLIAMSON, G.; HALL, W.: X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica* 1 (1953), 22–31. DOI: 10.1016/0001-6160(53)90006-6

- 
- [104] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.: Absorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023
- [105] KUBELKA, P.; MUNK, F.: Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für Technische Physik* 12 (1931), 593–601
- [106] JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G.: Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics* 72 (2009), 126501. DOI: 10.1088/0034-4885/72/12/126501
- [107] WANG, Z. L.: Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004), R829–R858. DOI: 10.1088/0953-8984/16/25/R01
- [108] TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A.: Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)* 15 (1966), 627–637. DOI: 10.1002/pssb.19660150224
- [109] TAUC, J.: Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin* 3 (1968), 37–46. DOI: 10.1016/0025-5408(68)90023-8
- [110] PANKOVE, J. I.: *Optical processes in semiconductors*. Bd. 1. Courier Dover Publications, 1971. – ISBN 0486602753
- [111] BRUGGER, P.-A.; CUENDET, P.; GRÄTZEL, M.: Ultrafine and Specific Catalysts Affording Efficient Hydrogen Evolution from Water under Visible Light Illumination. *Journal of the American Chemical Society* 103 (1981), 2923–2927
- [112] BAUMANIS, C.: Synthesewege und photoelektrochemische Eigenschaften von Hämatit-Nanomaterialien, *Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover*, Dissertation, 2011
- [113] STEINMILLER, E. M. P.; CHOI, K.-S.: Photochemical deposition of cobalt-based oxygen evolving catalyst on a semiconductor photoanode for solar oxygen production. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106 (2009), 20633–6. DOI: 10.1073/pnas.0910203106
- [114] BAUMANIS, C.: Bestimmung der Halbleitereigenschaften von nanokristallinen Titandioxidfilmen mittels Impedanzspektroskopie, *Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover*, Diplomarbeit, 2008
- [115] MOTT, N. F.: The Theory of Crystal Rectifiers. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 171 (1939), 27–38. DOI: 10.1098/rspa.1939.0051
- [116] SCHOTTKY, W.: Vereinfachte und erweiterte Theorie der Randschicht-Gleichrichter. *Zeitschrift für Physik* 118 (1942), 539–592. DOI: 10.1007/BF01329843

- [117] SCHOTTKY, W.: Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. *Zeitschrift für Physik* 113 (1939), 367–414. DOI: 10.1007/BF01340116
- [118] ALEXANDER, T.; BUKOWSKI, T.; UHLMANN, D.; TEOWEE, G.; MCCARTHY, K.; DAWLEY, J.; ZELINSKI, B.: Dielectric Properties of Sol-Gel Derived ZnO Thin Films. *ISAF '96. Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* 2 (1996), 585–588. DOI: 10.1109/ISAF.1996.598048
- [119] FREDERIKSE, H.: Permittivity (Dielectric Constant) of Inorganic Solids. In: *Handbook of Chemistry & Physics, 91th Edition*. CRC Press, 2010
- [120] YOUNG, K. F.; FREDERIKSE, H. P. R.: Compilation of the Static Dielectric Constant of Inorganic Solids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 2 (1973), 313. DOI: 10.1063/1.3253121
- [121] WARDMAN, P.: Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 18 (1989), 1637–1755. DOI: 10.1016/S0014-5793(01)02601-1
- [122] VANÝSEK, P.: Electrochemical Series. In: *Handbook of Chemistry & Physics, 91th Edition*. CRC Press, 2010
- [123] ISHIBASHI, K.-I.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K.: Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochemistry Communications* 2 (2000), 207–210. DOI: 10.1016/S1388-2481(00)00006-0
- [124] ISHIBASHI, K.-I.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K.: Quantum yields of active oxidative species formed on TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 134 (2000), 139–142. DOI: 10.1016/S1010-6030(00)00264-1
- [125] BAUMANIS, C.; BLOH, J. Z.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W.: Hematite Photocatalysis: Dechlorination of 2,6-Dichloroindophenol and Oxidation of Water. *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), 25442–25450. DOI: 10.1021/jp210279r
- [126] HOFFMAN, A. J.; CARRAWAY, E. R.; HOFFMANN, M. R.: Photocatalytic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Colloids. *Environmental Science & Technology* 28 (1994), 776–785. DOI: 10.1021/es00054a006
- [127] GUILBAULT, G. G.; BRIGNAC, P. J.; JUNEAU, M.: New substrates for the fluorometric determination of oxidative enzymes. *Analytical chemistry* 40 (1968), 1256–63. DOI: 10.1021/ac60264a027
- [128] KORMANN, C.; BAHNEMANN, D. W.; HOFFMANN, M. R.: Photocatalytic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and Desert Sand. *Environmental Science & Technology* 22 (1988), 798–806

- [129] HARRINGTON, S. P.; DEVINE, T. M.: Analysis of Electrodes Displaying Frequency Dispersion in Mott-Schottky Tests. *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008), C381. DOI: 10.1149/1.2929819
- [130] HARRINGTON, S. P.; DEVINE, T. M.: Relation Between the Semiconducting Properties of a Passive Film and Reduction Reaction Rates. *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009), C154. DOI: 10.1149/1.3077576
- [131] CÁMARA, O.; PAULI, C.; VASCHETTO, M.; RETAMAL, B.; AQUIRRE, M.; ZAGAL, J.; BIAGGIO, S.: Semiconducting properties of TiO<sub>2</sub> films thermally formed at 400 °C. *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995), 247–251. DOI: 10.1007/BF00262963
- [132] RANGLES, J. E. B.: Kinetics of rapid electrode reactions. *Discussions of the Faraday Society* 1 (1947), 11. DOI: 10.1039/df9470100011
- [133] YUAN, X.-Z. R.; SONG, C.; WANG, H.; ZHANG, J.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications*. Springer, 2009. – ISBN 1848828454
- [134] BRUG, G. J.; VAN DEN EEDEN, A.; SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTERS, J.: The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 176 (1984), 275–295
- [135] KAYSER, M.: Elektrochemische Metallisierung organischer Schichten auf Metall- und Halbleiterelektroden, *Universität Ulm*, Dissertation, 2010
- [136] GELDERMAN, K.; LEE, L.; DONNE, S. W.: Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation. *Journal of Chemical Education* 84 (2007), 685. DOI: 10.1021/ed084p685
- [137] OZCAN, O.; POHL, K.; KEIL, P.; GRUNDMEIER, G.: Effect of hydrogen and oxygen plasma treatments on the electrical and electrochemical properties of zinc oxide nanorod films on zinc substrates. *Electrochemistry Communications* 13 (2011), 837–839. DOI: 10.1016/j.elecom.2011.05.016
- [138] SEIBEL, T.: Photokatalytische Oxidation von Terephthalsäure, *Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover*, Bachelorarbeit, 2012
- [139] KANEVA, N. V.; DIMITROV, D. T.; DUSHKIN, C. D.: Effect of nickel doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films under UV and visible light. *Applied Surface Science* 257 (2011), 8113–8120. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.04.119
- [140] VAN DE KROL, R.: Principles of Photoelectrochemical Cells. In: VAN DE KROL, R.; GRÄTZEL, M.: *Photoelectrochemical Hydrogen Production* Bd. 102. Boston, MA : Springer US, 2012. – ISBN 978–1–4614–1379–0

- [141] ZHOU, M.; YU, J.; CHENG, B.: Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> powders prepared by an ultrasonic method. *Journal of Hazardous Materials* 137 (2006), 1838–47. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.028
- [142] TONG, T.; ZHANG, J.; TIAN, B.; CHEN, F.; HE, D.: Preparation of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008), 572–9. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.106
- [143] TAHIRI, H.; SERPONE, N.; LE VAN MAO, R.: Application of concept of relative photonic efficiencies and surface characterization of a new titania photocatalyst designed for environmental remediation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 93 (1996), 199–203. DOI: 10.1016/1010-6030(95)04195-8
- [144] NAVALE, S. C.; RAVI, V.; MULLA, I.: Investigations on Ru doped ZnO: Strain calculations and gas sensing study. *Sensors and Actuators B: Chemical* 139 (2009), 466–470. DOI: 10.1016/j.snb.2009.03.068
- [145] FISCHER, D.; HOPPE, R.: Über Gemischt-Koordinierte einkernige Anionen. Ein Oxoruthenat(VI) neuen Typs: CsK<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub> = CsK<sub>5</sub>[RuO<sub>5</sub>][RuO<sub>4</sub>]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 617 (1992), 37–44
- [146] FISCHER, D.; HOPPE, R.: Zur Konstitution von Oxoruthenaten(VI) 1. Über den Aufbau von Cs<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 691 (1990), 87–94
- [147] BRUNOLD, T. C.; GU, H. U.: Ruthenium(VI) Doped into Single Crystals with the BaSO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Structures : Optical Absorption Spectra of RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. *Inorganic Chemistry* 36 (1997), 2084–2091
- [148] RAUK, A.; ZIEGLER, T.; ELLIS, D. E.: The electronic structure of FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, RuO<sub>4</sub>, RuO<sub>4</sub><sup>-</sup>, RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and OsO<sub>4</sub> by the HFS-DVM method. *Theoretica Chimica Acta* 34 (1974), 49–59. DOI: 10.1007/BF00553231
- [149] LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T.: Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* 95 (1995), 735–758
- [150] OVER, H.: Surface chemistry of ruthenium dioxide in heterogeneous catalysis and electrocatalysis: from fundamental to applied research. *Chemical Reviews* 112 (2012), 3356–426. DOI: 10.1021/cr200247n
- [151] CHANG, C.; WEN, T.: Kinetics of oxygen reduction at RuO<sub>2</sub>-coated titanium electrode in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997), 355–363
- [152] DUONGHONG, D.; BORGARELLO, E.; GRAETZEL, M.: Dynamics of light-induced water cleavage in colloidal systems. *Journal of the American Chemical Society* 103 (1981), 4685–4690. DOI: 10.1021/ja00406a004

- [153] TAKASU, Y.; OOHORI, K.; YOSHINAGA, N.; SUGIMOTO, W.: An examination of the oxygen reduction reaction on RuO<sub>2</sub>-based oxide coatings formed on titanium substrates. *Catalysis Today* 146 (2009), 248–252. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.02.003
- [154] BURKE, L. D.; WHELAN, D. P.: The behaviour of ruthenium anodes in base. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 103 (1979), 179–187. DOI: 10.1016/S0022-0728(79)80439-8
- [155] BURKE, L. D.; HEALY, J.: The importance of reactive surface groups with regard to the electrocatalytic behaviour of oxide (especially RuO<sub>2</sub>) anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 124 (1981), 327–332
- [156] FU, Y.; LIU, L.; YU, H.-Z.; WANG, Y.-M.; GUO, Q.-X.: Quantum-chemical predictions of absolute standard redox potentials of diverse organic molecules and free radicals in acetonitrile. *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), 7227–34. DOI: 10.1021/ja0421856
- [157] HAYNES, W.: Ionic Radii in Crystals. In: *Handbook of Chemistry & Physics, 91th Edition*. CRC Press, 2010
- [158] SPARKS, T. D.; GURLO, A.; CLARKE, D. R.: Enhanced n-type thermopower in distortion-free LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), 4631. DOI: 10.1039/c2jm16297k
- [159] HÅLENIUS, U.: Stabilization of trivalent Mn in natural tetragonal hydrogarnets on the join 'hydrogrossular' - henritermierite, Ca<sub>3</sub>Mn<sup>3+</sup>[SiO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]. *Mineralogical Magazine* 68 (2004), 335–341. DOI: 10.1180/0026461046820190
- [160] RAVIKUMAR, R.; MADHU, N.; CHANDRASEKHAR, A.; REDDY, B.; REDDY, Y.; RAO, P.: Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology Cu(II), Mn(II) in tetragonal site in chrysocolla. *Radiation Effects and Defects in Solids* 143 (1998), 37–41
- [161] SHERMAN, D.; VERGO, N.: Optical spectrum, site occupancy, and oxidation state of Mn in montmorillonite. *American Mineralogist* 73 (1988), 140–144
- [162] OELKRUG, D.: Das Mangan(II)-Ion im tetragonalen Ligandenfeld: Optische Absorption von [Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* 63 (1969), 66–83
- [163] WANG, Y. S.; THOMAS, P. J.; O'BRIEN, P.: Optical properties of ZnO nanocrystals doped with Cd, Mg, Mn, and Fe ions. *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), 21412–5. DOI: 10.1021/jp0654415
- [164] CHENG, F.; SHEN, J.; JI, W.; TAO, Z.; CHEN, J.: Selective synthesis of manganese oxide nanostructures for electrocatalytic oxygen reduction. *ACS applied materials & interfaces* 1 (2009), 460–6. DOI: 10.1021/am800131v

- [165] WORLD HEALTH ORGANIZATION: Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide. 2003
- [166] WANG, H.; SCHNEIDER, W. F.: Adsorption and reactions of  $\text{NO}_x$  on  $\text{RuO}_2(110)$ . *Catalysis Today* 165 (2011), 49–55. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.11.046
- [167] AMADELLI, R.; BATTISTI, A.; DOUBOVA, L.; VELICHENKO, A. B.: Nitrite oxidation on  $\text{RuO}_2$  electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry* 44 (2008), 131–137. DOI: 10.1134/S1023193508010187
- [168] RODRIGUEZ, J. A.; JIRSAK, T.; SAMBASIVAN, S.; FISCHER, D.; MAITI, A.: Chemistry of  $\text{NO}_2$  on  $\text{CeO}_2$  and  $\text{MgO}$ : Experimental and theoretical studies on the formation of  $\text{NO}_3$ . *The Journal of Chemical Physics* 112 (2000), 9929. DOI: 10.1063/1.481629
- [169] HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A.: A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 235 (1956), 518–536. DOI: 10.1098/rspa.1956.0102

# Anhang

## A. Verwendete Chemikalien

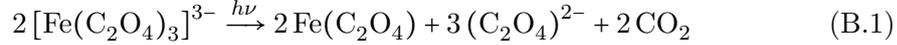
In der folgenden Tabelle sind alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, ihre Reinheit sowie die Bezugsquelle angegeben.

**Tabelle A.:** Alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, ihre Reinheit und die Hersteller von denen sie bezogen wurden.

Chemikalie	Reinheit	Bezugsquelle
Cumarin	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Diethanolamin	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Eisen(II)-acetat	≥ 95 %	Sigma-Aldrich
Eisen(III)-sulfat hydrat	≥ 76 %	Fluka
Essigsäure	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Ethanol (verg. mit 1 % Methylethylketon)	≥ 99,8 %	Roth
Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat	37,5 % Pt	Sigma-Aldrich
7-Hydroxycumarin	≥ 99,5 %	Supelco
p-Hydroxyphenylelessigsäure	≥ 98 %	Fluka
2-Hydroxyterephthalsäure	≥ 97 %	Sigma-Aldrich
Kaliumchlorid	≥ 99,8 %	Fluka
Kaliumhydroxid	≥ 86 %	Fluka
Kaliumoxalat-Monohydrat	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Kobalt(II)-acetat-Tetrahydrat	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Kupfer(II)-acetat-Monohydrat	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Meerrettichperoxidase	140 U mg <sup>-1</sup>	Sigma-Aldrich
Natriumcitrat-Dihydrat	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
1,10-Phenanthrolin	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Ruthenium(III)-acetylacetonat	≥ 97 %	Sigma-Aldrich
Terephthalsäure	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Titan(IV)-isopropoxid	≥ 97 %	Sigma-Aldrich
Wasserstoffperoxid	31 %	Solvay
Zinkacetat-Dihydrat	≥ 99,5 %	Roth
Zirkonium(IV)-acetat	≥ 98 %	Sigma-Aldrich

## B. Bestimmung des Photonenflusses durch Aktinometrie

Für die korrekte Quantifizierung der Photoneffizienzen ist es erforderlich, den Photonenfluss der verwendeten Lampen genau zu kennen. Dazu wurden die verwendeten Lampen mittels Ferrioxalat-Aktinometrie kalibriert. Diese Methode beruht auf der folgenden, lichtinduzierten Reaktion:



Dabei ist die Quantenausbeute dieser Reaktion bekannt, so dass über die Menge an gebildetem Eisen(II) der Photonenfluss bestimmt werden kann. Der Photonenfluss ( $\Phi$ ) ergibt sich aus dem Quotienten von Rate an gebildetem Eisen(II) ( $r_{Fe}$ ) und Photoneffizienz ( $\xi$ ):

$$\Phi = \frac{r_{Fe}}{\xi} \quad (\text{B.2})$$

Die Rate an gebildetem Eisen(II) kann photometrisch durch Komplexierung mit 1,10-Phenanthrolin zum Ferroin-Komplex bestimmt werden. Dazu wird zunächst mit einer Eisen(II)-Lösung kalibriert, um den molaren Extinktionskoeffizienten des Ferroin-Komplexes ( $\epsilon_{Ferroin} = 11\,371 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) zu bestimmen. Schließlich wird die Aktinometrie-Lösung eine definierte Zeitspanne lang bestrahlt und dadurch die Absorptionsänderung mit der Zeit bestimmt. Aus diesen Parametern errechnet sich schließlich die Rate an gebildetem Eisen(II) wie folgt:

$$r_{Fe} = \frac{V \cdot f}{\epsilon_{Ferroin} \cdot d \cdot A} \cdot \frac{dAbs_{510}}{dt} \quad (\text{B.3})$$

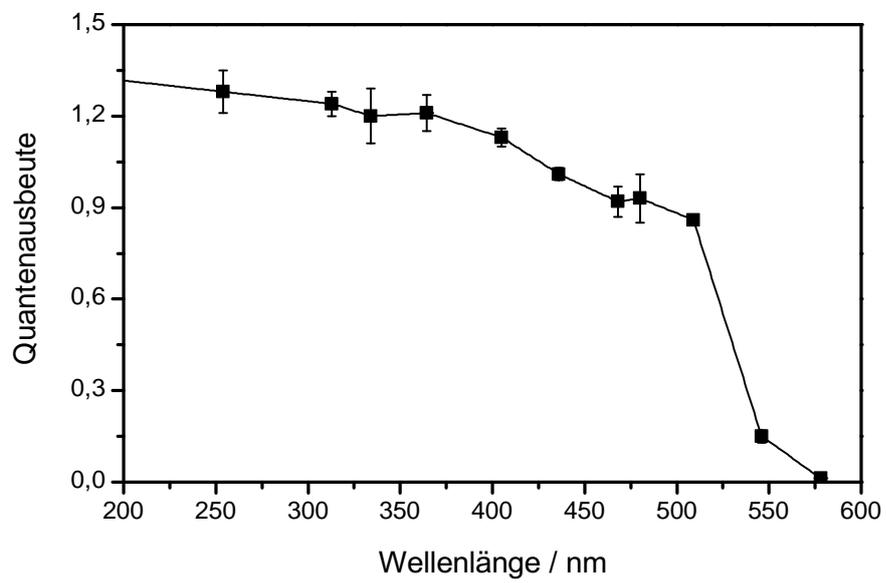
Dabei muss neben der Bestrahlungsfläche ( $A$ ) auch der Verdünnungsfaktor ( $f$ ), das Volumen ( $V$ ) sowie die Länge des Strahlenganges der verwendeten Küvette ( $d$ ) berücksichtigt werden.

$$\xi = \frac{\int \phi(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot (1 - T(\lambda)) \cdot \lambda \, d\lambda}{\int I(\lambda) \cdot \lambda \, d\lambda} \quad (\text{B.4})$$

$I(\lambda)$  ist das Spektrum der verwendeten Lampe in  $\text{W nm}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ,  $\phi(\lambda)$  ist die Wellenlängenabhängige Quanteneffizienz der Ferrioxalat-Photoreaktion und stammt aus linearer Interpolation der von HATCHARD und PARKER<sup>[169]</sup> bestimmten Einzelwerte (siehe Abbildung B.1). Werden diese Gleichungen nun zusammengefasst, so lässt sich der Photonenfluss direkt in Abhängigkeit der verschiedenen Parameter angeben:

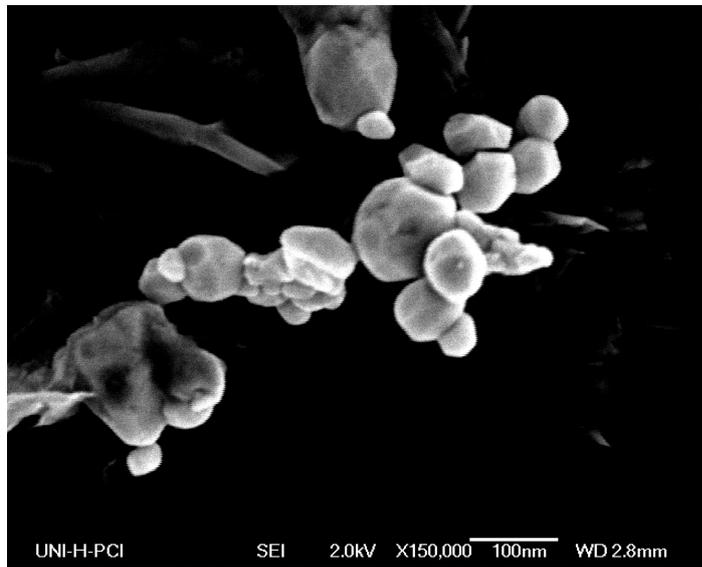
$$\Phi = \frac{dAbs_{510} \cdot V \cdot f}{dt \cdot \epsilon_{Ferroin} \cdot d \cdot A} \cdot \int (I(\lambda) \cdot \lambda) \, d\lambda \cdot \left( \int (\phi(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot (1 - T(\lambda)) \cdot \lambda) \, d\lambda \right)^{-1} \quad (\text{B.5})$$

Die in Tabelle 3.3 auf Seite 15 dargestellten Werte wurden über diese Gleichung berechnet.

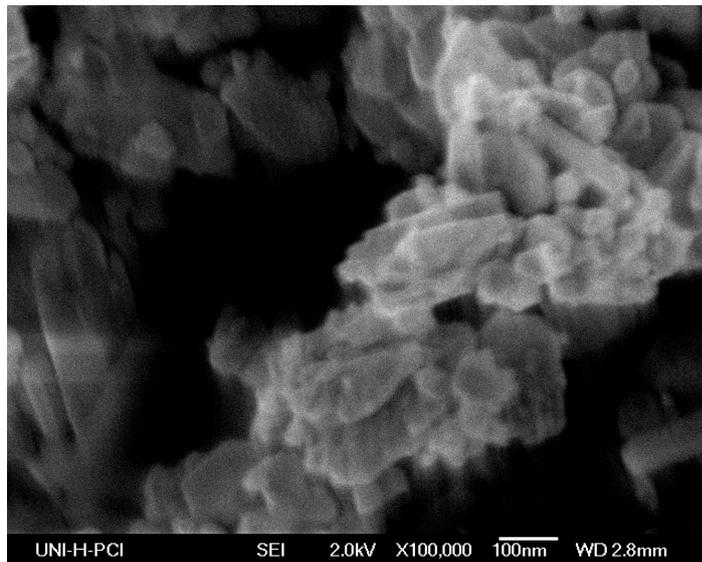


**Abbildung B.1.:** Die wellenlängenabhängige Quantenausbeute  $\phi(\lambda)$  nach linearer Interpolation der von HATCHARD und PARKER bestimmten Einzelwerte.<sup>[169]</sup>

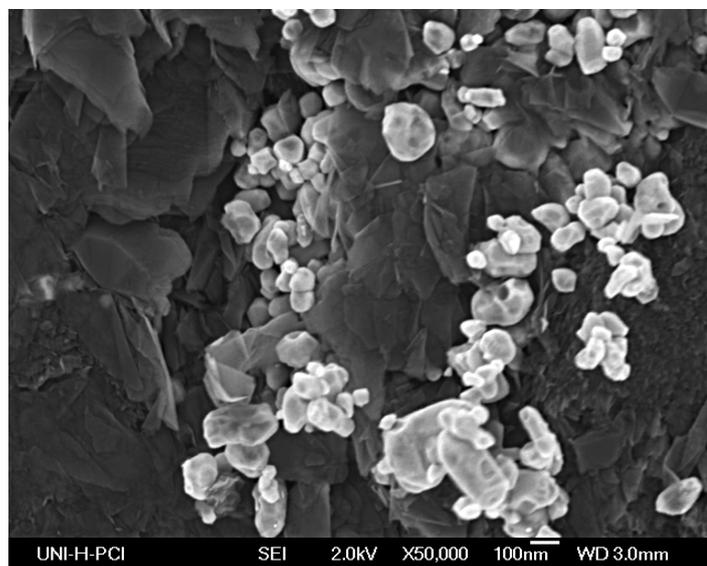
## C. REM-Bilder



**Abbildung C.2.:** Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Pulverprobe aus unmodifiziertem Zinkoxid.



**Abbildung C.3.:** Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Pulverprobe aus Zinkoxid mit 3 at% Mangan.



**Abbildung C.4.:** Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Pulverprobe aus Zinkoxid mit 0,01 at% Titan.

## D. Kalibrationsgeraden

Die für die Kalibration der Hydroxylradikal-Nachweisreaktionen angefertigten Kalibrationsgeraden sind im Folgenden dargestellt.

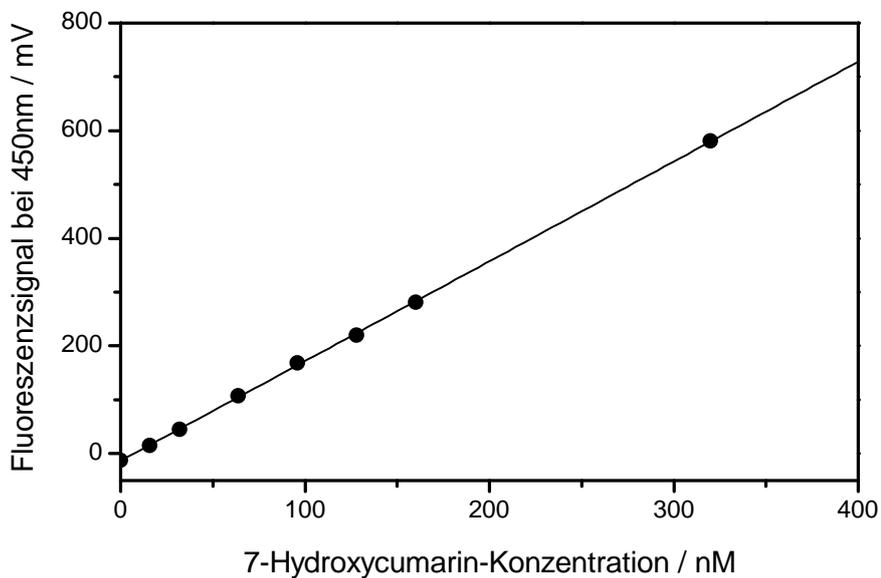


Abbildung D.5.: Kalibrationsgerade von 7-Hydroxycumarin. Die Steigung beträgt  $1,854 \pm 0,009 \text{ mV nM}^{-1}$  ( $R^2 = 0,99982$ ).

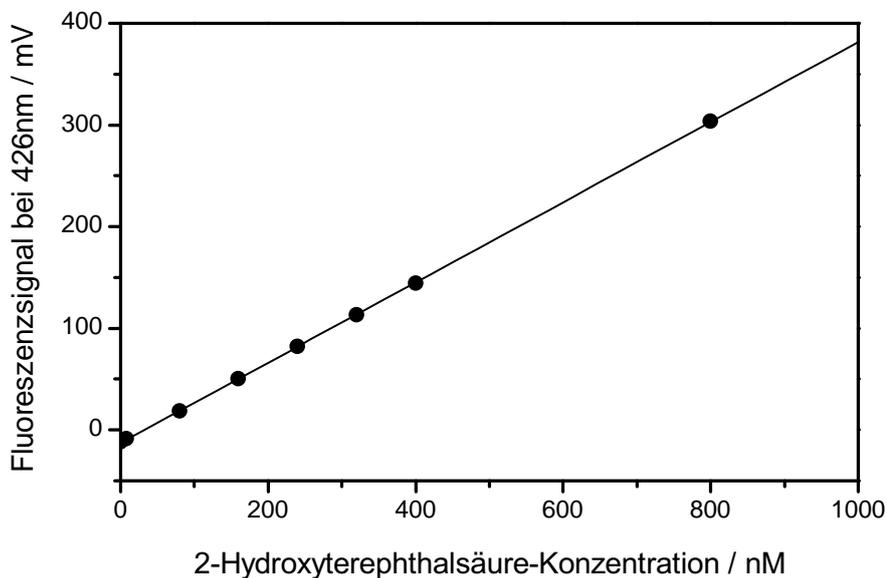


Abbildung D.6.: Kalibrationsgerade von 2-Hydroxyterephthalsäure. Die Steigung beträgt  $0,394 \pm 0,001 \text{ mV nM}^{-1}$  ( $R^2 = 0,99997$ ).

## E. Tauc-Plots

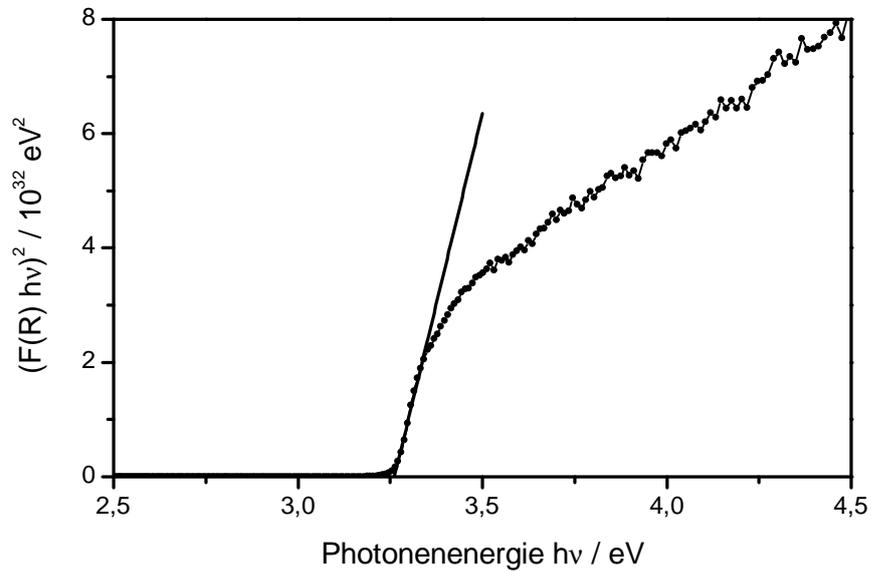


Abbildung E.7.: Tauc-Plot des diffusen Reflexionsspektrums von Zinkoxid, das mit 0,1 at% Ruthenium modifiziert wurde. Dargestellt sind die einzelnen Messpunkte (—●—) sowie die Extrapolation des linearen Bereiches (—).

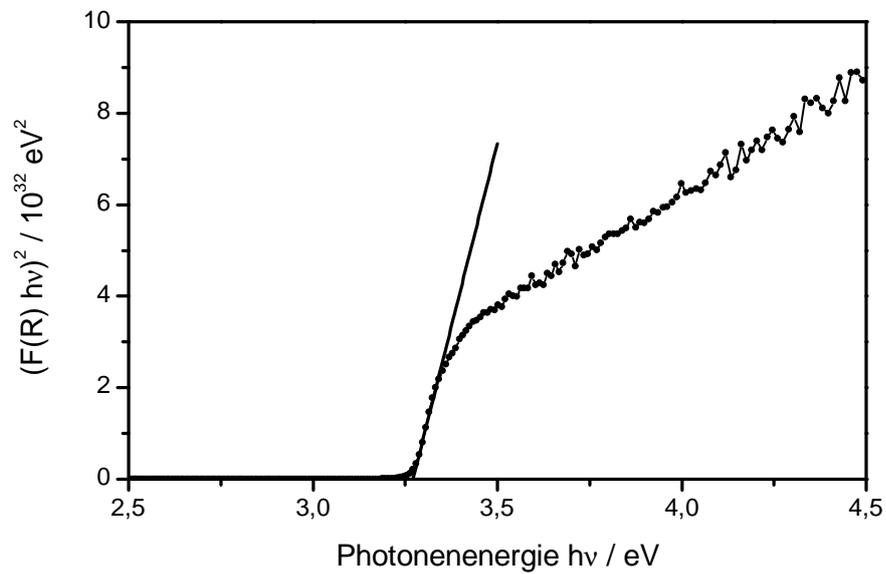
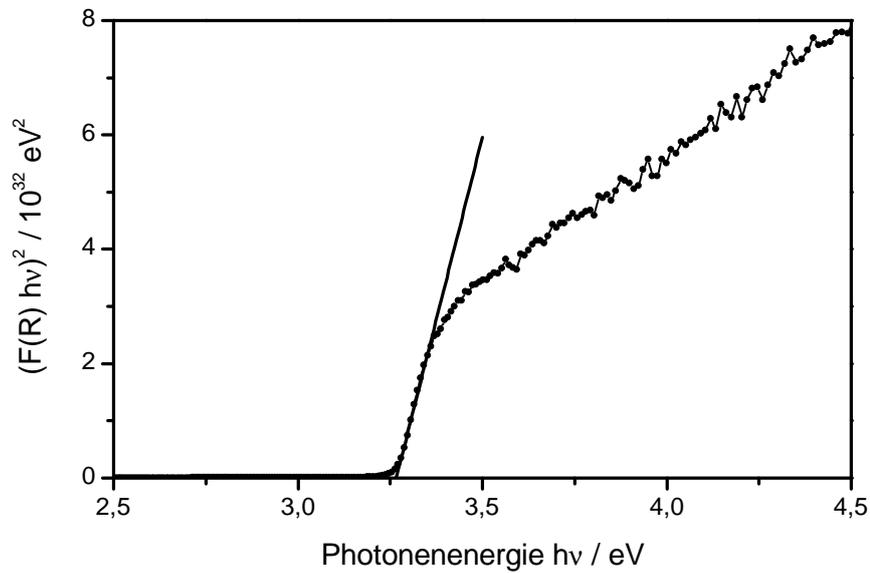
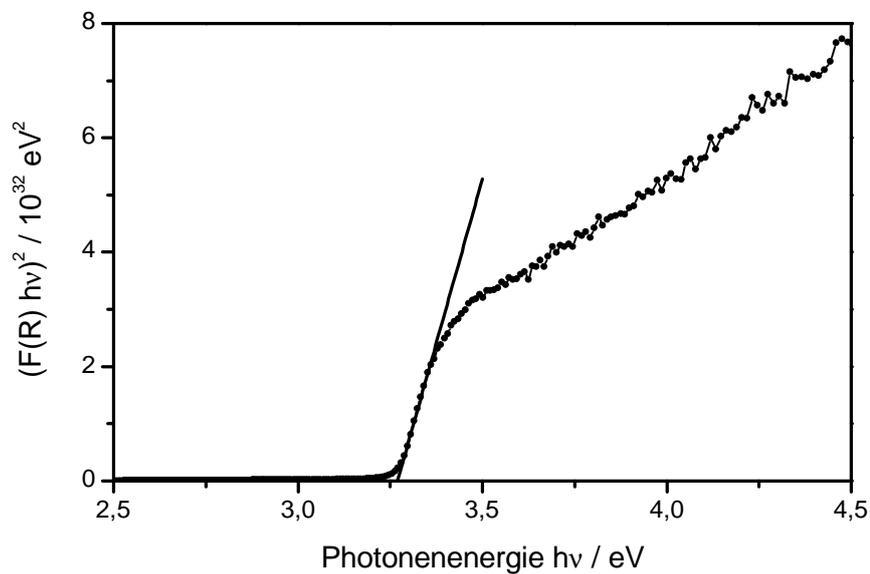


Abbildung E.8.: Tauc-Plot des diffusen Reflexionsspektrums von Zinkoxid, das mit 0,3 at% Ruthenium modifiziert wurde. Dargestellt sind die einzelnen Messpunkte (—●—) sowie die Extrapolation des linearen Bereiches (—).



**Abbildung E.9.:** TAUC-Plot des diffusen Reflexionsspektrums von Zinkoxid, das mit 1 at% Ruthenium modifiziert wurde. Dargestellt sind die einzelnen Messpunkte (—●—) sowie die Extrapolation des linearen Bereiches (—).



**Abbildung E.10.:** TAUC-Plot des diffusen Reflexionsspektrums von Zinkoxid, das mit 1 at% Mangan modifiziert wurde. Dargestellt sind die einzelnen Messpunkte (—●—) sowie die Extrapolation des linearen Bereiches (—).

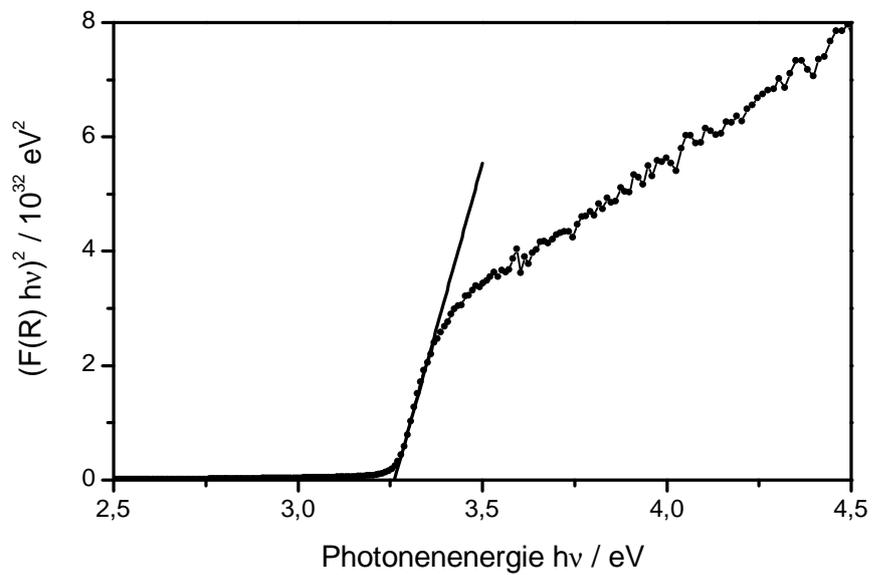


Abbildung E.11.: TAUC-Plot des diffusen Reflexionsspektrums von Zinkoxid, das mit 2 at% Mangan modifiziert wurde. Dargestellt sind die einzelnen Messpunkte (—●—) sowie die Extrapolation des linearen Bereiches (—).

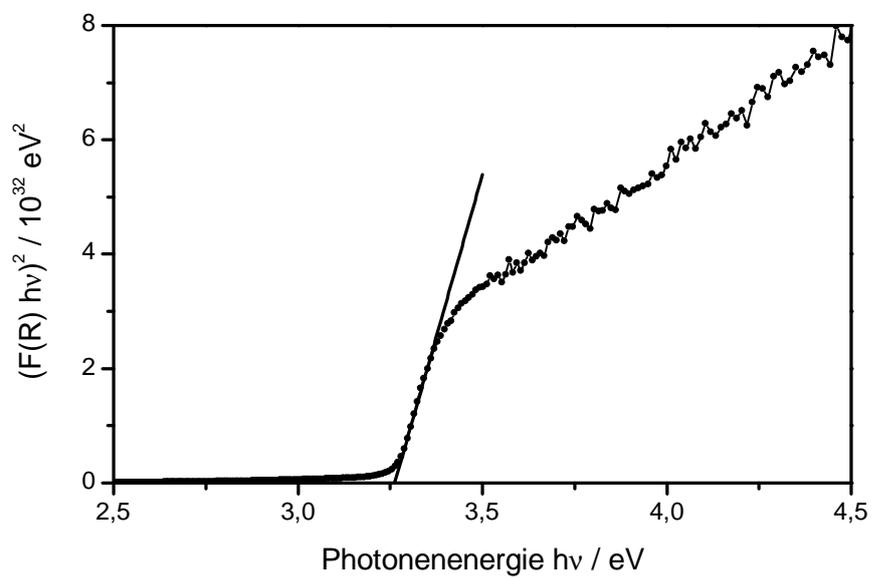
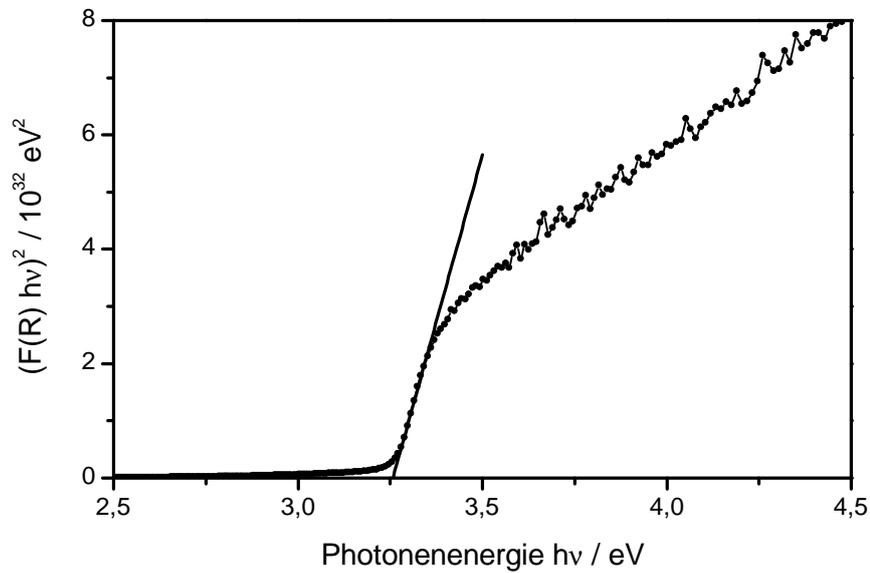
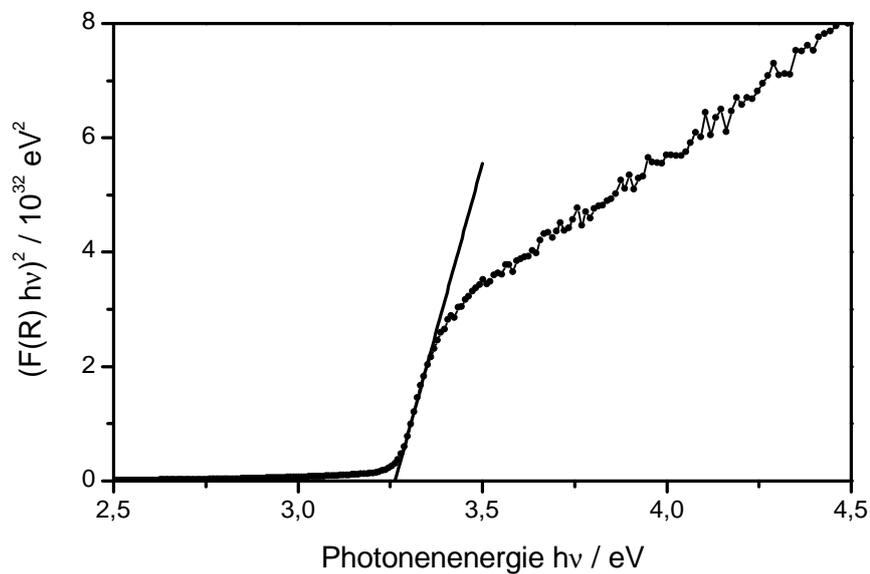


Abbildung E.12.: TAUC-Plot des diffusen Reflexionsspektrums von Zinkoxid, das mit 3 at% Mangan modifiziert wurde. Dargestellt sind die einzelnen Messpunkte (—●—) sowie die Extrapolation des linearen Bereiches (—).

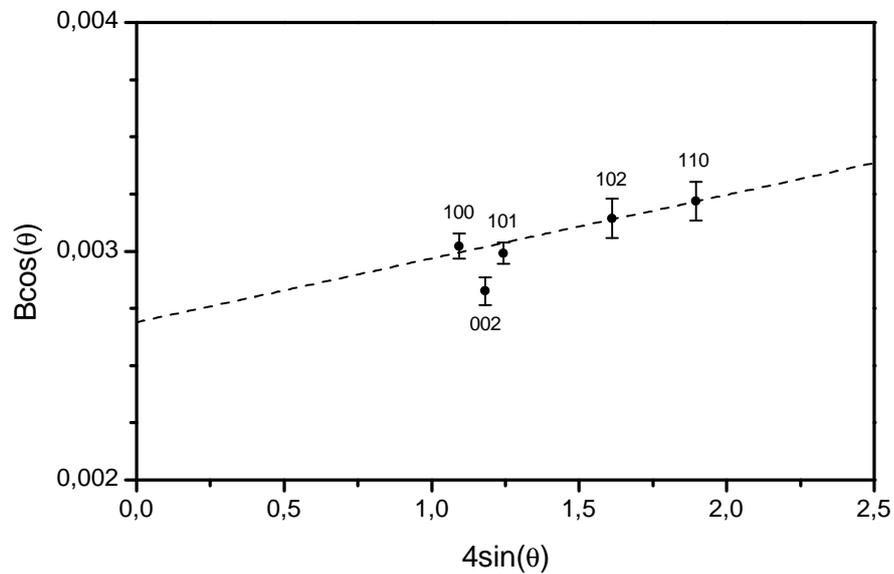


**Abbildung E.13.:** TAUC-Plot des diffusen Reflexionsspektrums von Zinkoxid, das mit 4at% Mangan modifiziert wurde. Dargestellt sind die einzelnen Messpunkte (—●—) sowie die Extrapolation des linearen Bereiches (—).

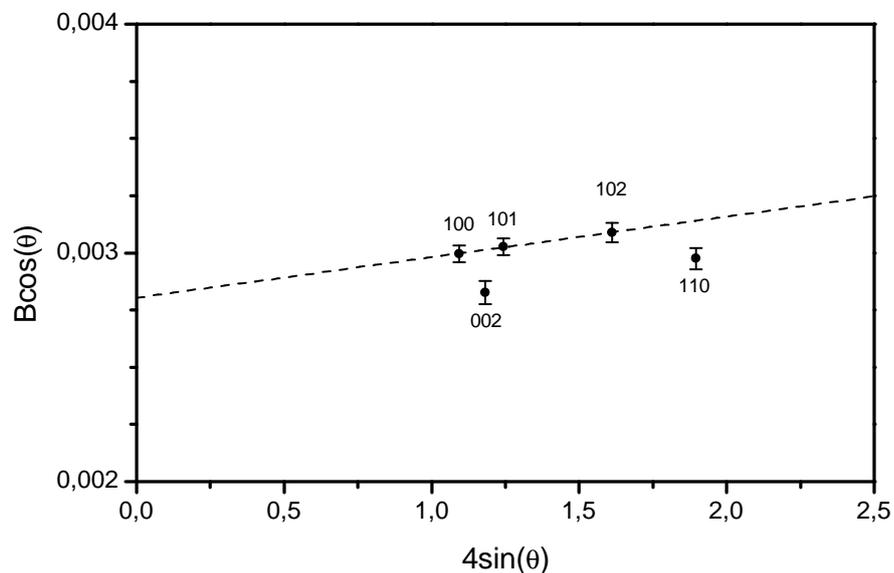


**Abbildung E.14.:** TAUC-Plot des diffusen Reflexionsspektrums von Zinkoxid, das mit 5at% Mangan modifiziert wurde. Dargestellt sind die einzelnen Messpunkte (—●—) sowie die Extrapolation des linearen Bereiches (—).

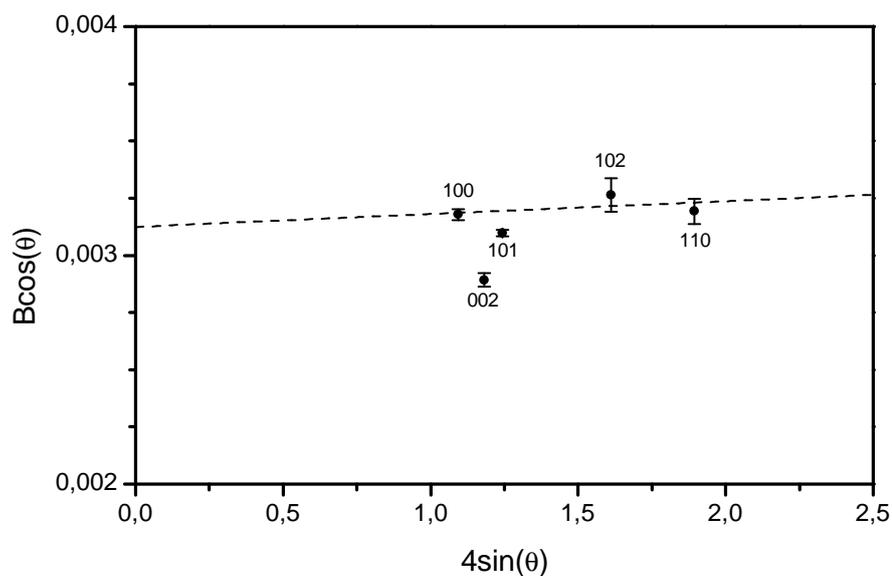
## F. Williamson-Hall-Plots



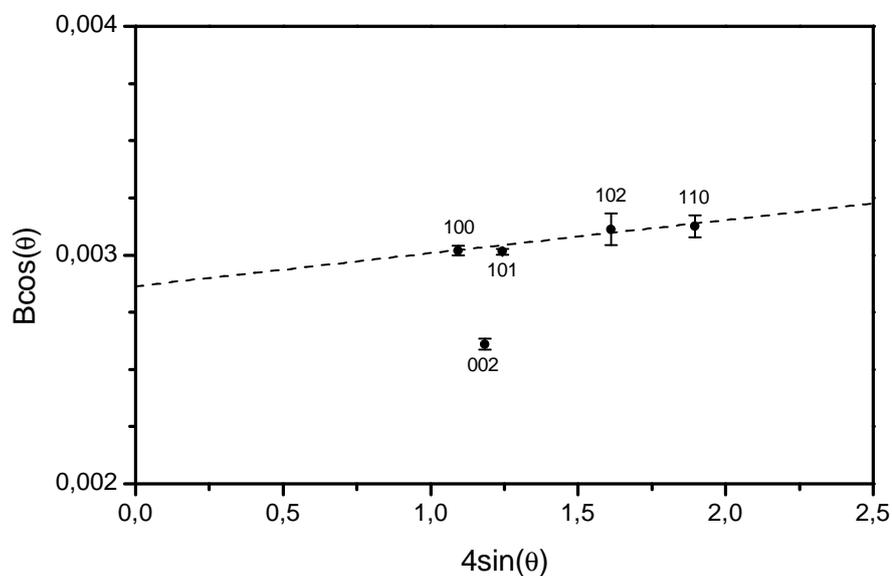
**Abbildung F.15.:** WILLIAMSON-HALL-Plot des Röntgendiffraktogramms für unmodifiziertes Zinkoxid. Dargestellt sind die einzelnen Reflexe (•) sowie die durch gewichtete lineare Regression erhaltene Gerade (---). Zu erkennen ist, dass der {002}-Reflex eine deutlich geringere Reflexverbreiterung gegenüber den übrigen Reflexen zeigt.



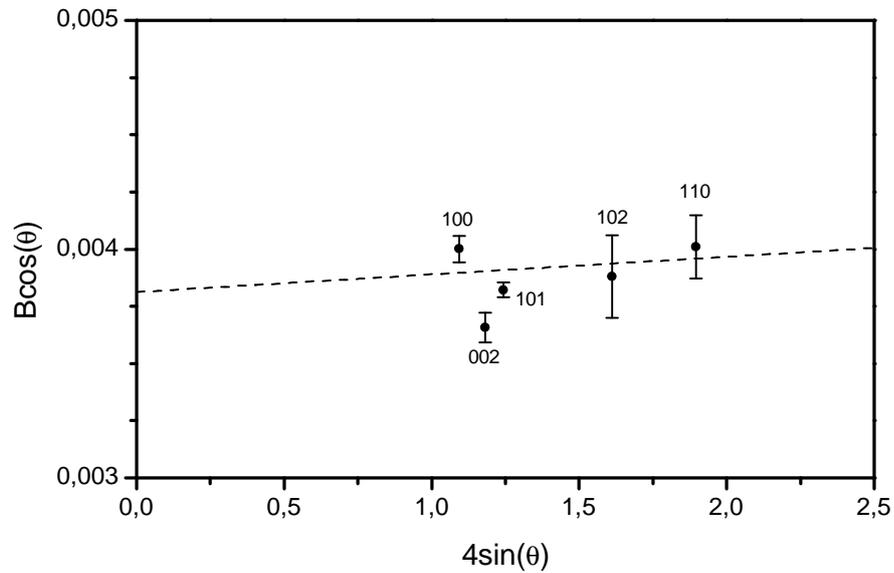
**Abbildung F.16.:** WILLIAMSON-HALL-Plot des Röntgendiffraktogramms für 0,1 at% Ruthenium-modifiziertes Zinkoxid. Dargestellt sind die einzelnen Reflexe (•) sowie die durch gewichtete lineare Regression erhaltene Gerade (---). Zu erkennen ist, dass die {110} und {002}-Reflexe eine deutlich geringere Reflexverbreiterung gegenüber den übrigen Reflexen zeigen.



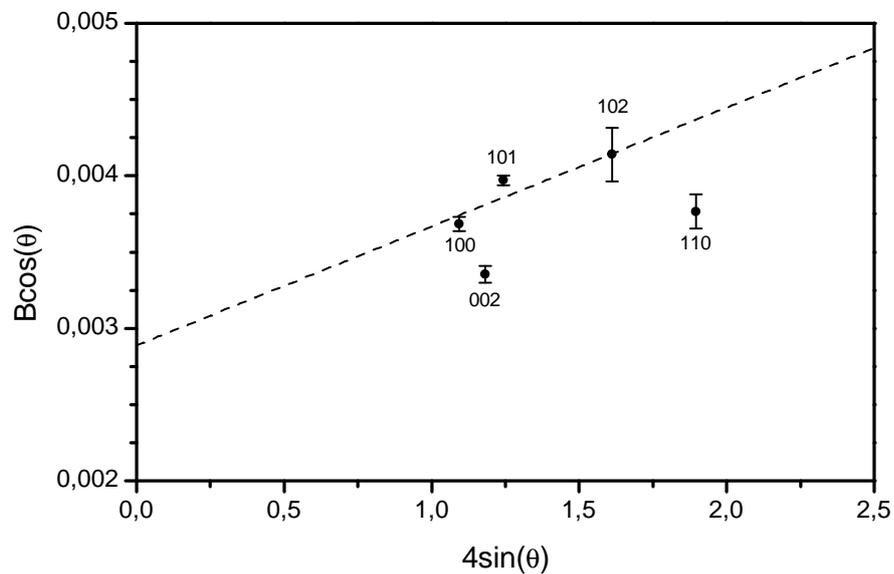
**Abbildung F.17.:** WILLIAMSON-HALL-Plot des Röntgendiffraktogramms für 0,3 at% Ruthenium-modifiziertes Zinkoxid. Dargestellt sind die einzelnen Reflexe (●) sowie die durch gewichtete lineare Regression erhaltene Gerade (---). Zu erkennen ist, dass der {002}-Reflex eine deutlich geringere Reflexverbreiterung gegenüber den übrigen Reflexen zeigt.



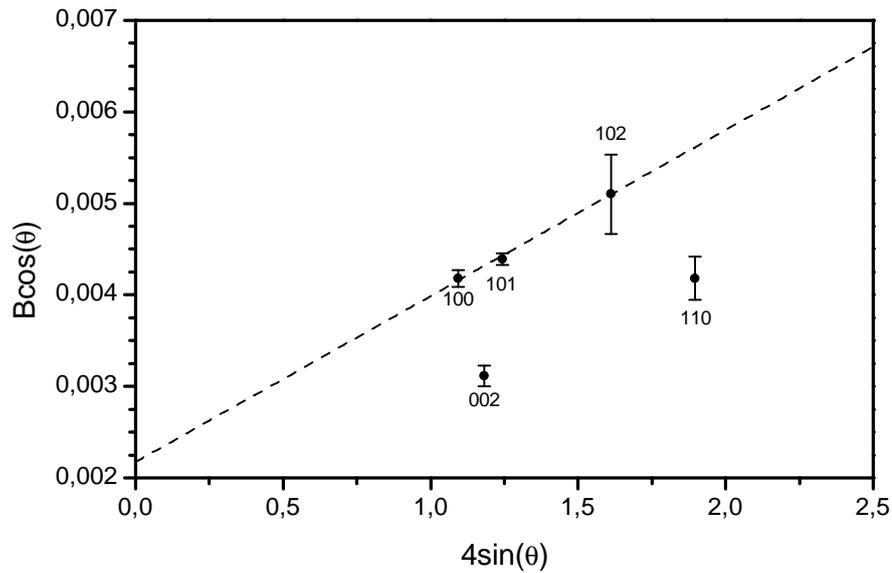
**Abbildung F.18.:** WILLIAMSON-HALL-Plot des Röntgendiffraktogramms für 1 at% Ruthenium-modifiziertes Zinkoxid. Dargestellt sind die einzelnen Reflexe (●) sowie die durch gewichtete lineare Regression erhaltene Gerade (---). Zu erkennen ist, dass der {002}-Reflex eine deutlich geringere Reflexverbreiterung gegenüber den übrigen Reflexen zeigt.



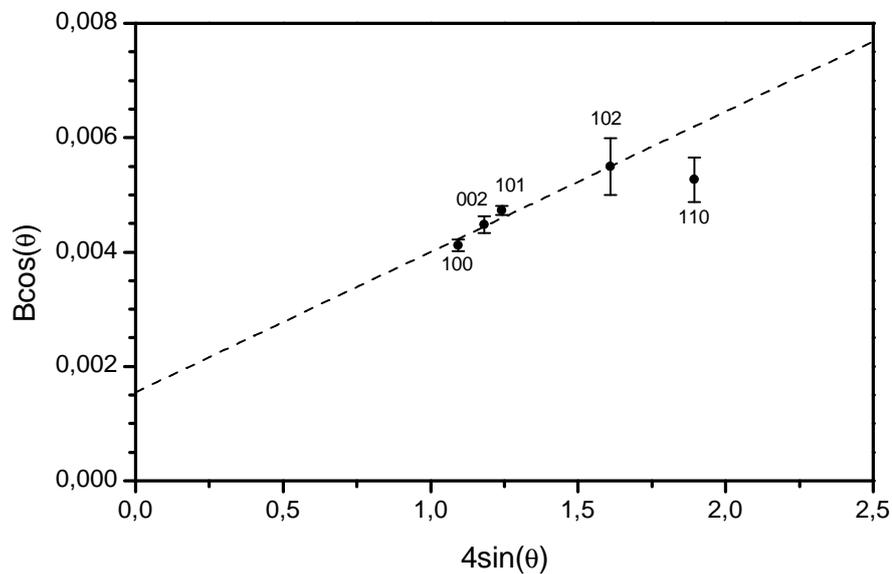
**Abbildung F.19.:** WILLIAMSON-HALL-Plot des Röntgendiffraktogramms für 2 at% Mangan-modifiziertes Zinkoxid. Dargestellt sind die einzelnen Reflexe ( $\bullet$ ) sowie die durch gewichtete lineare Regression erhaltene Gerade (---). Zu erkennen ist, dass der {002}-Reflex eine deutlich geringere Reflexverbreiterung gegenüber den übrigen Reflexen zeigt.



**Abbildung F.20.:** WILLIAMSON-HALL-Plot des Röntgendiffraktogramms für 3 at% Mangan-modifiziertes Zinkoxid. Dargestellt sind die einzelnen Reflexe ( $\bullet$ ) sowie die durch gewichtete lineare Regression erhaltene Gerade (---). Zu erkennen ist, dass die {110} und {002}-Reflexe eine deutlich geringere Reflexverbreiterung gegenüber den übrigen Reflexen zeigen.

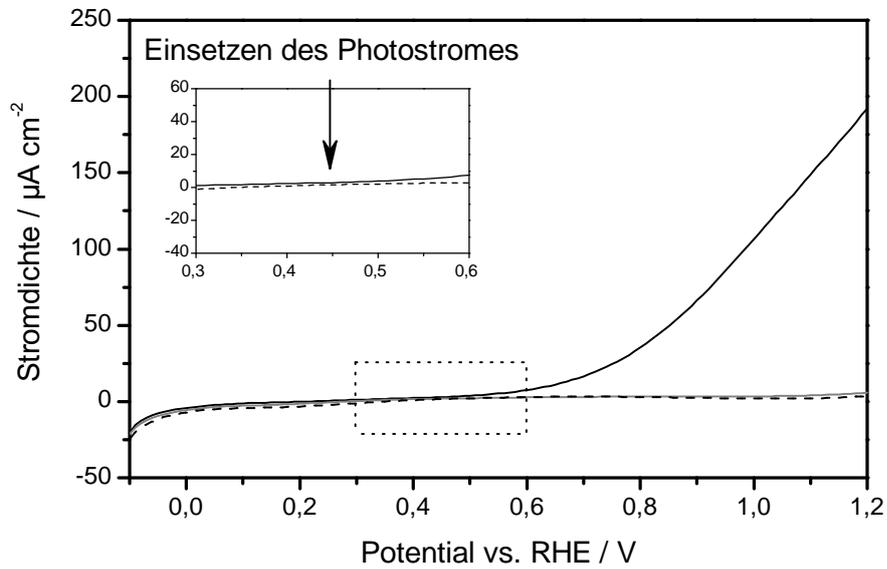


**Abbildung F.21.:** WILLIAMSON-HALL-Plot des Röntgendiffraktogramms für 4 at% Mangan-modifiziertes Zinkoxid. Dargestellt sind die einzelnen Reflexe (•) sowie die durch gewichtete lineare Regression erhaltene Gerade (---). Zu erkennen ist, dass die {110} und {002}-Reflexe eine deutlich geringere Reflexverbreiterung gegenüber den übrigen Reflexen zeigen.

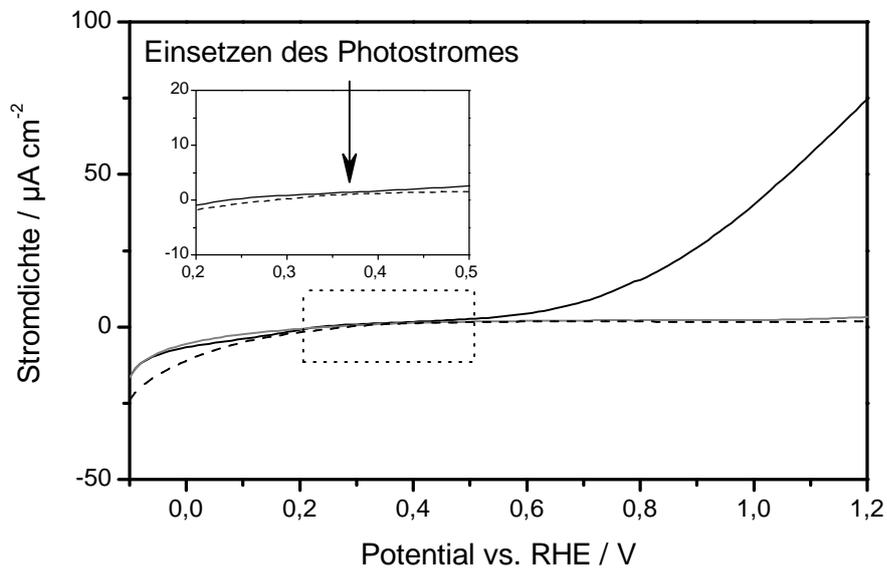


**Abbildung F.22.:** WILLIAMSON-HALL-Plot des Röntgendiffraktogramms für 5 at% Mangan-modifiziertes Zinkoxid. Dargestellt sind die einzelnen Reflexe (•) sowie die durch gewichtete lineare Regression erhaltene Gerade (---). Zu erkennen ist, dass der {110}-Reflex eine deutlich geringere Reflexverbreiterung gegenüber den übrigen Reflexen zeigt.

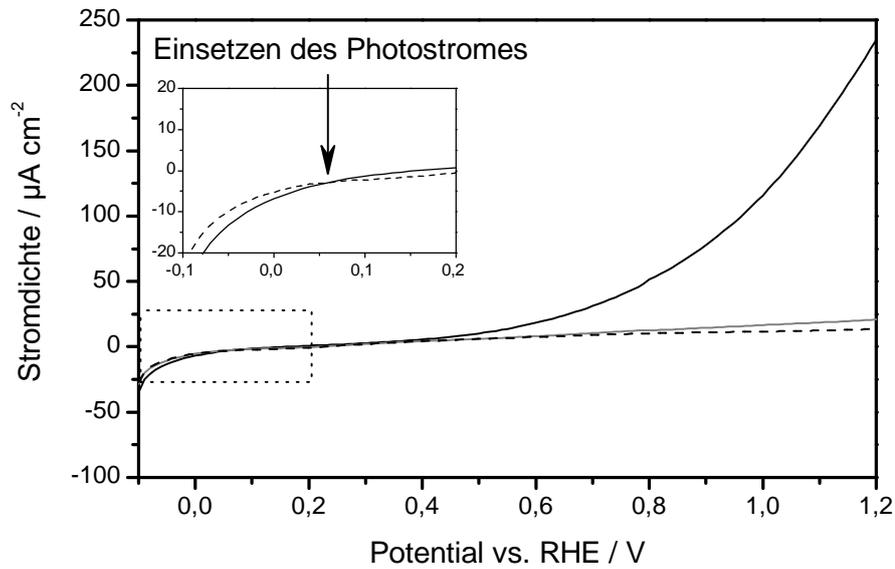
## G. Strom-Spannungs-Kennlinien



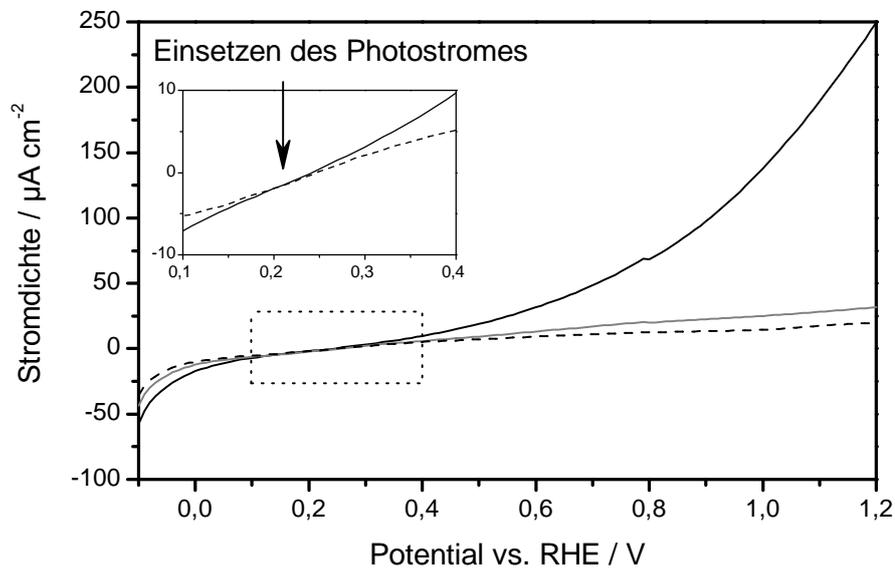
**Abbildung G.23.:** Die Strom-Spannungskurve einer Elektrode aus Zinkoxid, das mit 0,3at% Ruthenium modifiziert wurde. Dargestellt ist das Verhalten unter Bestrahlung mit UV-Licht (—) oder sichtbarem Licht (—) sowie der Dunkelstrom (— —). Die Vergrößerung zeigt den Bereich, in dem der Photostrom einsetzt.



**Abbildung G.24.:** Die Strom-Spannungskurve einer Elektrode aus Zinkoxid, das mit 1at% Ruthenium modifiziert wurde. Dargestellt ist das Verhalten unter Bestrahlung mit UV-Licht (—) oder sichtbarem Licht (—) sowie der Dunkelstrom (— —). Die Vergrößerung zeigt den Bereich, in dem der Photostrom einsetzt.



**Abbildung G.25.:** Die Strom-Spannungskurve einer Elektrode aus Zinkoxid, das mit 1at% Mangan modifiziert wurde. Dargestellt ist das Verhalten unter Bestrahlung mit UV-Licht (—) oder sichtbarem Licht (---) sowie der Dunkelstrom (- - -). Die Vergrößerung zeigt den Bereich, in dem der Photostrom einsetzt.



**Abbildung G.26.:** Die Strom-Spannungskurve einer Elektrode aus Zinkoxid, das mit 2at% Mangan modifiziert wurde. Dargestellt ist das Verhalten unter Bestrahlung mit UV-Licht (—) oder sichtbarem Licht (---) sowie der Dunkelstrom (- - -). Die Vergrößerung zeigt den Bereich, in dem der Photostrom einsetzt.

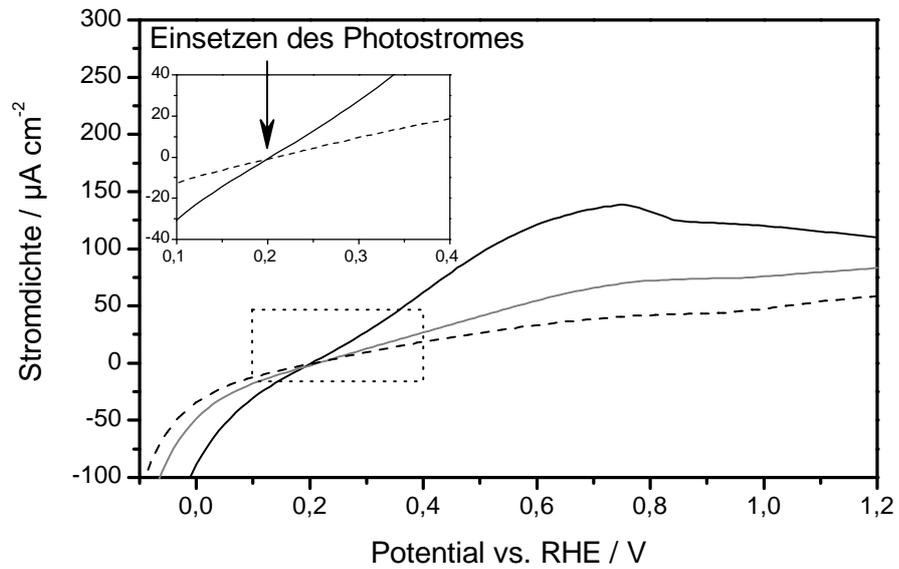


Abbildung G.27.: Die Strom-Spannungskurve einer Elektrode aus Zinkoxid, das mit 4 at% Mangan modifiziert wurde. Dargestellt ist das Verhalten unter Bestrahlung mit UV-Licht (—) oder sichtbarem Licht (—) sowie der Dunkelstrom (---). Die Vergrößerung zeigt den Bereich, in dem der Photostrom einsetzt.

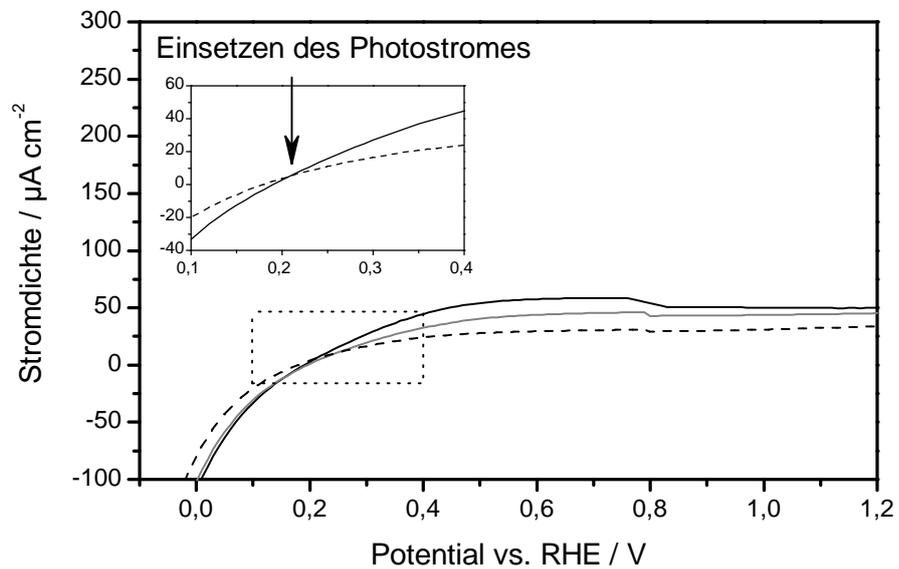


Abbildung G.28.: Die Strom-Spannungskurve einer Elektrode aus Zinkoxid, das mit 5 at% Mangan modifiziert wurde. Dargestellt ist das Verhalten unter Bestrahlung mit UV-Licht (—) oder sichtbarem Licht (—) sowie der Dunkelstrom (---). Die Vergrößerung zeigt den Bereich, in dem der Photostrom einsetzt.

## Publikationliste

### Wissenschaftliche Veröffentlichungen:

„Designing optimal metal-doped photocatalysts - correlation between photocatalytic activity, doping ratio and particle size“

BLOH, J.Z.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D.W., *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, eingereicht

„Zinc oxide photocatalysis: Influence of iron- and titanium-doping and origin of the optimal doping ratio“

BLOH, J.Z.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D.W., *ChemCatChem* **2012**, eingereicht

„Transition Metal Modified Zinc Oxide for UV and Visible Light Photocatalysis“

BLOH, J.Z.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D.W., *Environmental Science and Pollution Research* **2012**, 19, 3688-3695, DOI: 10.1007/s11356-012-0932-y

„Hematite Photocatalysis: Dechlorination of 2,6-Dichloroindophenol and Oxidation of Water“

BAUMANIS, C.; BLOH, J.Z.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D.W., *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 25442-25450, DOI: 10.1021/jp210279r

„Toxicological Issues of Nanoparticles Employed in Photocatalysis“

WAGNER, S.; BLOH, J.Z.; KASPER, C.; BAHNEMANN, D.W., *Green* **2011**, 1, 171-188, DOI: 10.1515/GREEN.2011.013

„Untersuchungen zur Zytotoxizität von photokatalytisch aktiven Titandioxid-Nanopartikeln“

BLOH, J.Z.; WAGNER, S.; BAHNEMANN, D.W.; SCHEPER, T.; KASPER, C., *Chemie Ingenieur Technik* **2009**, 82, 335-341, DOI: 10.1002/cite.200900057

### Posterpräsentationen:

„Transition Metal Modified Zinc Oxide for Visible Light Photocatalysis“ BLOH J.Z.; DILLERT R.; BAHNEMANN D.W., *JEP2011*, 29.-30. September 2011, Bordeaux, Frankreich.

„Preparation of ZnO-TiO<sub>2</sub> Composite Materials and their Photocatalytic Activity for the Degradation of Acetaldehyde“ BLOH J.Z.; DILLERT R.; BAHNEMANN D.W., *SPEA6 Konferenz*, 13-16. Juli 2010, Prag, Tschechische Republik.

„Preparation and Determination of Photocatalytic Activity of Cobalt-doped Zinc Oxide

Nanoparticles“ BLOH J.Z.; DILLERT R.; BAHNEMANN D.W., *TiO<sub>2</sub>-14*, 5.-8. Oktober 2009, Niagara Falls, USA.

„Cytotoxicity studies of photocatalytic titanium dioxide nanoparticles in the presence of UV-light“ BLOH J.Z.; WAGNER S.; BAHNEMANN D.W.; SCHEPER T.; KASPER C., *1st NanoImpactNet Conference*, 23.-27. März 2009, Lausanne, Schweiz.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Name: Jonathan Zacharias Bloh  
Geburtsdatum: 17. September 1983  
Geburtsort: Vesbeck  
Familienstand: ledig  
Nationalität: deutsch

### Studium

---

Jan. 2009 – Juli 2012      **Promotion** am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover: „Entwicklung von Zinkoxid-Photokatalysatoren für den Abbau von Luftschadstoffen“

Mai 2008 – Nov. 2008      **Masterarbeit** am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover: „Untersuchungen zur Zytotoxizität von photokatalytisch aktiven Titandioxid-Nanopartikeln“

Okt. 2006 – Nov. 2008      **Master of Science** im Studienfach Life Science an der Leibniz Universität Hannover

Okt. 2003 – Sep. 2006      **Bachelor of Science** im Studienfach Life Science an der Leibniz Universität Hannover

### Allgemeine Hochschulreife

---

Aug. 1994 – Juli 2003      **Abitur** an der Kooperativen Gesamtschule Neustadt in Neustadt a. Rbge.

## Danksagung

Nicht zuletzt möchte ich mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt haben und auf diesem Wege auch in erheblichem Maße an dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Mein Dank gilt ganz besonders Prof. Dr. Detlef W. Bahnemann für die Betreuung meiner Arbeit, Anregungen und Diskussionen und für das Vertrauen in die eigenständige Durchführung dieser Arbeit.

Prof. Dr. Thomas Scheper danke ich recht herzlich für die Möglichkeit an seinem Institut zu promovieren. Prof. Dr. Jürgen Caro vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme des Koreferats.

Besonders erwähnen möchte ich Dr. Ralf Dillert, der für kritische Diskussionen immer zur Verfügung stand und durch dessen wertvollen Erfahrungs- und Wissensaustausch die vorliegende Arbeit wesentlich geprägt wurde.

Besonderer Dank gilt Dr. Clarissa Baumanis und Janna Freitag für das Korrekturlesen und die vielen Diskussionen. Natürlich danke ich auch allen anderen Mitarbeitern des Arbeitskreises Bahnemann und dem gesamten Institut für Technische Chemie für das angenehme Arbeitsklima, die schöne Zeit und gute Zusammenarbeit.

Meinen Bacheloranden Anna Kufelt, Sascha Wolter und Marie Rinne danke ich für die gute Zusammenarbeit und dafür, dass sie mir einen großen Teil Arbeit abgenommen haben.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des „HelioClean“-Projektes, insbesondere Andreas Winzenburg, Kai Amrhein und Sameena Kamaruddin, für die gute und produktive Zusammenarbeit.

Zuletzt möchte ich meinen Freunden und meiner Familie und meiner Freundin Nadja danken, die mir bedingungslosen Rückhalt und Unterstützung gegeben haben.