Jan Ungelenk (Autor)

# Zinnwolframat – ein solar aktivierbarer Fotokatalysator und Übergangsmetallwolframate als nanoskalige Funktionsmaterialien

https://cuvillier.de/de/shop/publications/6423

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

# 1 Einleitung

Zu den drängendsten Fragen unserer Zeit gehört die Erschließung von regenerativen Energiequellen. Die Sonne ist nach menschlichen Maßstäben eine unerschöpfliche Energiequelle. So übertrifft die täglich auf die Landflächen der Erde auftreffende Sonnenenergie den globalen Primärenergiebedarf eines ganzen Jahres.[1]

Es besteht großes Interesse dieses enorme Potential für die Chemie nutzbar zu machen.[2] Die Fotokatalyse erlaubt die direkte Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie.[2, 3] Das kann zum Beispiel bei der fotokatalytischen Spaltung von Wasser in die Elemente geschehen, also durch die Generierung des Energieträgers Wasserstoff.[4] Eine attraktive Anwendung ist aber auch der fotokatalytische Abbau von Umweltschadstoffen.[5, 6] Weitere Beispiele umfassen die Inaktivierung von Krankheitserregern, z. B. von Bakterien und Viren oder die Abtötung von Algen und Pilzen.[3, 7]

Bislang fehlt es allerdings an geeigneten Materialien, um das Überangebot der Sonnenenergie effizient für fotokatalytische Zwecke zu nutzen. Der bestuntersuchte und weltweit am meisten eingesetzte Fotokatalysator ist Titandioxid in der Anatasmodifikation. Dieser Fotokatalysator ist relativ einfach in großen Mengen kostengünstig darstellbar und gilt als toxikologisch unbedenklich. Allerdings ist $TiO_2$ durch seine relativ große Bandlücke von 3,2 eV auf die Aktivierung durch UV-Licht begrenzt (Abb. 1.1).[8]

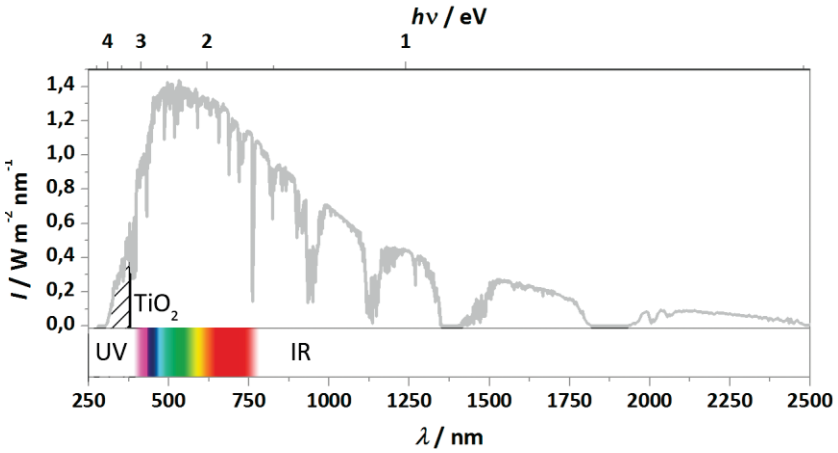


Abb. 1.1: Standardspektrum der Solarstrahlung auf der Erdoberfläche (AM 1,5) und Absorptionskante von Anatas-$TiO_2$.[8, 9]

Das auf der Erdoberfläche auftreffende Sonnenlicht weist aber nur einen geringen Anteil an UV-Licht auf: Abb. 1.1 zeigt das so genannte AM1,5-Spektrum (engl.: *air mass*), welches

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

gemeinhin als Standardspektrum für die solare Strahlungsintensität auf der Erdoberfläche gilt (Einfallswinkel: 48°).[9] Die Eintragung der Absorptionskante von Anatas-$TiO_2$ macht deutlich: Nur der schraffierte Bereich der solaren Strahlung kann zu dessen Aktivierung herangezogen werden (Abb. 1.1). Der größte Anteil des Sonnenlichts – einschließlich des gesamten sichtbaren Anteils – bleibt durch Anatas-$TiO_2$ ungenutzt.

In Entwicklungsländern ist die Sonne oftmals die einzige verfügbare Energiequelle, aber auch in industrialisierten Ländern ergäben sich durch Nutzung von sichtbarem Licht für die Fotokatalyse große Kostenvorteile sowie neue Anwendungen. Interessante Perspektiven eröffnen sich z. B. für die Medizin: Sichtbares Licht ist weniger zellschädigend als UV-Licht und weist zudem eine viel höhere Eindringtiefe in Organismen auf. Mit langwelligem Licht aktivierbare Fotokatalysatoren sind einschaltbar zytotoxisch. Das erlaubt die minimal-invasive und dennoch wirkungsvolle, gezielte lokale Bekämpfung von Tumoren im Inneren eines Organismus.[10, 11] Die Entwicklung von neuen effizienten, mit sichtbarem Licht aktivierbaren Fotokatalysatoren stellt folglich aus ökonomischen, ökologischen, sozialen wie auch ethischen Gesichtspunkten eine attraktive Aufgabenstellung für die Forschung dar.[12]

Aus Sicht des anorganischen Chemikers stellt sich zunächst die Aufgabe der Identifikation bzw. der erfolgreichen Präparation einer für die Fotokatalyse besonders geeigneten Verbindung (Kapitel 7.1). Die erfolgreiche Umsetzung dieser für sich genommen bereits herausfordernden Aufgabenstellung markiert aber keinesfalls den Endpunkt eines solchen Forschungsvorhabens. Vielmehr ist sie als Ausgangspunkt eines interdisziplinären, komplexen Entwicklungsprozesses zu sehen. So ist neben der chemischen Konstitution (Summenformel, Phase) ebenso die physikalisch-stoffliche Ausprägung (Morphologie, Abmessungen, Kristallinität) des Fotokatalysators von großer Bedeutung (Kapitel 7.2, 7.3). Darüber hinaus sind Umgebungseinflüsse (pH, Temperatur, Elektrolytgehalt) in Betracht zu ziehen, da diese zum Teil massiv auf Funktion und Effizienz eines Fotokatalysators einwirken können (Kapitel 7.4). Zuletzt müssen Fotokatalysatoren noch aufgabenspezifisch optimiert werden. Dafür ist der Blick über die Grenzen des klassischen Fachgebiets der anorganischen Chemie hinaus, z. B. in die Biologie, Biochemie, Medizin oder auch Wasserchemie, unerlässlich (Kapitel 7.5).

Die vorliegende Arbeit widmet sich den Metallwolframaten mit überwiegend kovalenten Bindungsanteilen. Diese Verbindungsklasse ist attraktiv für eine Vielzahl an Anwendungen. Zugleich sind einige Metallwolframate bislang aber nur eingeschränkt zugänglich. Dies gilt nicht zuletzt für Zinnwolframat. Theoretischen Arbeiten zufolge gilt Zinnwolframat als aussichtsreicher Kandidat für einen effizient im Sichtbaren arbeitenden Fotokata-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

lysator.[13-16] Dennoch ist diese interessante Verbindung praktisch unerforscht geblieben, da sie bislang experimentell nur aufwändig und in ungenügender Qualität dargestellt werden konnte.[14, 15, 17]

Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit liegt auf der Entwicklung neuer Syntheserouten von $\beta$-$SnWO_4$ sowie auf der Charakterisierung und Optimierung von $\beta$-$SnWO_4$ als vielversprechendem Fotokatalysator. Im Rahmen vielfältiger, multidisziplinärer Kooperationen wurde zudem mit der Erkundung des Anwendungspotentials von $\beta$-$SnWO_4$ begonnen (→ Kapitel 7).

Angesichts ihrer ebenfalls vielseitigen und vielversprechenden Eigenschaften, wurden ergänzend die Übergangsmetallwolframate $LWO_4$ (L = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) der vierten Periode untersucht. Von besonderem Interesse ist die Entwicklung einer möglichst allgemeinen Syntheseroute, welche die Darstellung der Verbindungsklasse $LWO_4$ in Form qualitativ hochwertiger Nanopartikel ermöglicht und dabei idealerweise noch die Einstellung von Stoffeigenschaften erlaubt (→ Kapitel 8).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

# 2 Grundlagen und Stand der Technik zur Fotokatalyse

## 2.1 Definition des Begriffs Fotokatalyse

Der Begriff Fotokatalyse ist ohne weitere Erläuterung unscharf und irreführend. Nach klassischem Verständnis steht der Begriff Katalyse für (i) die Beschleunigung einer spontan ablaufenden chemischen Reaktion unter (ii) der Beteiligung eines Katalysators, welcher aus der Reaktion in Menge und Eigenschaften wieder unverändert hervorgeht.[18] Bei einer spontan ablaufenden Reaktion nimmt die Gibbs-Energie ab ($\Delta G < 0$, *exergone Reaktion*); ihre katalytische Beschleunigung erfolgt durch die Absenkung der Aktivierungsenergie (Abb. 2.1). Beide Wesensmerkmale fehlen jedoch der Fotokatalyse (Photonen-Katalyse). Weder gehen Photonen unverändert aus der Reaktion hervor, da sie verbraucht werden, noch ist die Fotokatalyse auf spontane Reaktionen begrenzt.[18] Zwar kann die Fotokatalyse ebenfalls exergone Reaktionen beschleunigen, sie ermöglicht aber auch endergone Reaktionen, also solche Reaktionen, die – für sich genommen – mit einer Erhöhung der Gibbs-Energie einhergehen ($\Delta G > 0$). Ein prominentes Beispiel ist etwa die Fotosynthese der grünen Pflanzen, die energiereiche Moleküle durch die Umwandlung von Lichtenergie aufzubauen vermögen (Abb. 2.1).[19]

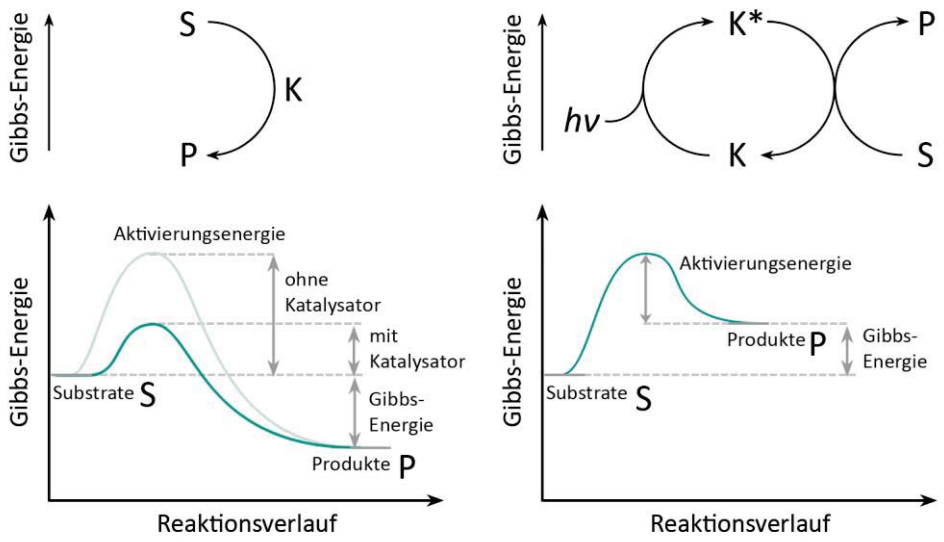


Abb. 2.1: Schematische Darstellung und Energiediagramme einer klassischen katalytischen Reaktion (links) im Vergleich zu einer fotokatalytischen Reaktion im Verständnis dieser Arbeit, d. h. einer fotoassistierten katalytischen Reaktion (rechts).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Der zum Teil diffus benutzte Begriff *Fotokatalyse* bedarf daher vor seiner Verwendung einer Präzisierung. In dieser Arbeit ist mit Fotokatalyse einfachheitshalber gemeint: eine *fotoassistierte katalytische Reaktion* unter Verwendung eines *Halbleiters* (→ 2.2) als *heterogenem* Katalysator (K*) der fortwährend durch Absorption von Photonen in einen angeregten Zustand rückversetzt werden muss, um aktiv zu bleiben (Abb. 2.1).

## 2.2 Funktionsprinzip eines Halbleiterfotokatalysators

Allgemein besetzen Elektronen in Festkörpern erlaubte Energiebereiche, welche als Bänder bezeichnet werden. Im Falle eines Halbleiters ist das energetisch höchste Elektronen beinhaltende Band, das so genannte Valenzband, vollständig bis zur Energie $E_V$ besetzt. Im nächsten darauffolgenden ersten unbesetzten Band, welches bei der Energie $E_C$ beginnt, ist Ladungstransport über freie Zustände möglich, weshalb es Leitungsband genannt wird. Bei Halbleitern entspricht der, Bandlücke genannte, Abstand $E_G$ zwischen Valenzbandoberkante und Leitungsbandunterkante der Energie von Photonen $E_{Ph}$ aus dem nahen UV bzw. aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums (Abb. 2.2). Trifft Licht ausreichender Energie ($E_{Ph} = h\nu \geq E_G$) auf einen Halbleiter wird es absorbiert und regt Elektronen ($e^-$) vom Valenzband in das Leitungsband an (K → K*, Abb. 2.1, Abb. 2.2).[20]

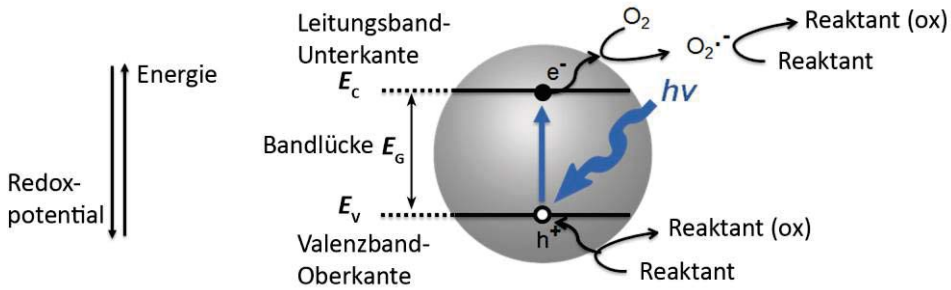


Abb. 2.2: Schema zur Ladungsträgergenerierung in Halbleiter-basierten Fotokatalysatoren.

Dabei bleiben im Valenzband so genannte Löcher oder Defektelektronen zurück, welche formal als positiv geladene Quasiteilchen ($h^+$) beschrieben werden. Etwaige überschüssige Energie wird schnell thermisch dissipiert. Die Ladungsträger, nämlich Elektronen ($e^-$) und Löcher ($h^+$), können sich frei bewegen und stehen nach Diffusion zur Oberfläche für chemische Reaktionen zur Verfügung: Löcher wirken auf geeignete, adsorbierte Reaktanten oxidierend, Elektronen reduzierend (Abb. 2.2).[20]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

## 2.3 Optoelektronische Eigenschaften eines Fotokatalysators

Die optoelektronischen Eigenschaften eines Halbleiterfotokatalysators werden maßgeblich von den Eigenschaften seiner Bandlücke bestimmt. Dazu gehören insbesondere (i) die *Größe*, (ii) die *Lage* und (iii) die *Art* der Bandlücke sowie (iv) die *Krümmung* der Bandkanten.

(i) Die *Größe* der Bandlücke bestimmt, welche Energie auftreffende Photonen mindestens aufweisen müssen, um absorbiert werden zu können ($E_{\mathrm{Ph}} = h\nu \geq E_{\mathrm{G}}$).

(ii) Die *energetische Lage* der Bandlücke bestimmt das Redoxvermögen ($E^0$) und damit das Anwendungsspektrum des Fotokatalysators: Je niedriger die Valenzbandoberkante liegt, desto größer ist das Oxidationsvermögen der dort befindlichen Löcher bzw. je höher die Leitungsbandunterkante liegt, desto größer ist das Reduktionsvermögen der dorthin angeregten Elektronen. So entscheidet die energetische Lage der Bandkanten z. B. über die Eignung zur fotokatalytischen Spaltung von Wasser in die Elemente oder zumindest für eine der Halbreaktionen. Dabei findet die Freisetzung von Sauerstoff aus Wasser an der Valenzbandoberkante bei $E^0$ < -0,413 V statt bzw. von Wasserstoff an der Leitungsbandunterkante bei $E^0$ > +0,82 V (beide Werte gegen die Normal-Wasserstoffelektrode NHE bei pH 7).[21] Die energetische Lage der Leitungsbandunterkante ist weiterhin maßgeblich für die Übertragung von Elektronen auf Sauerstoff zur Erzeugung von Sauerstoff basierenden freien Radikalen, darunter u. a. $O_2^{\cdot-}$, HO· oder HOO·. Da diese reaktiven Sauerstoffspezies (ROS, engl.: *reactive oxygen species*) selbst wiederum stark oxidierend wirken, können neben den Defektelektronen also auch die fotoangeregten Elektronen indirekt zur Oxidation von Reaktanten beitragen (Abb. 2.2).[20]

(iii) Die *Art* der Bandlücke ist wesentlich für den Absorptionsgrad eines Fotokatalysators. In Abb. 2.2 sind zur Beschreibung des Wirkprinzips eines Halbleiterfotokatalysators stark vereinfachte Bandstrukturen gezeigt, welche die erlaubten Energieniveaus für Elektronen in Abhängigkeit von deren Energie wiedergeben. Bei der Beschreibung der Ladungsträger im Wellenbild ist die Energie der Elektronen durch den Betrag ihres Wellenzahlvektors $\vec{k}$ gegeben:

$$E = \frac{\hbar^2 \left|\vec{k}\right|^2}{2m^*} \tag{2.1}$$

Hierbei steht $m^*$ für die effektive Masse des Elektrons und $\hbar$ für das Planck'sche Wirkungsquantum $h$ dividiert durch $2\pi$. Durch die Einführung einer formalen *effektiven* Masse $m^*$ wird das Potential berücksichtigt, in welchem sich das Elektron befindet. Die Energie von Ladungsträgern in realen, dreidimensionalen Festkörpern hängt aber neben dem Be-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

trag des Wellenzahlvektors $\vec{k}$ auch von dessen Richtung ab. Im Impulsraum ($k$-Raum) ergeben sich dadurch für die Valenzbandoberkante ein Maximum und für die Leitungsbandunterkante Minima und Maxima (Abb. 2.3).

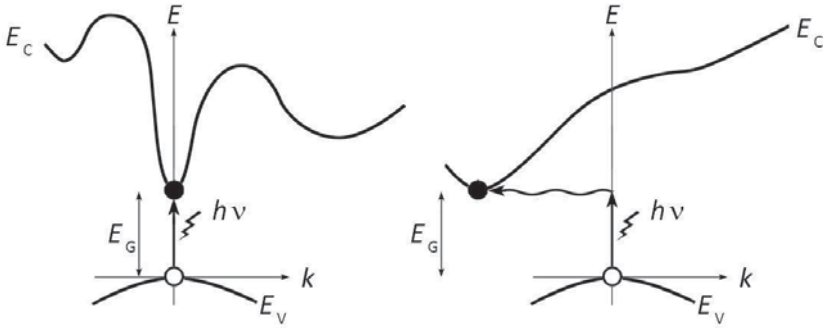


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Bandstruktur einer direkten (links) und einer indirekten Bandlücke (rechts) für vom Ursprung aus gesehen verschiedene Richtungen im $k$-Raum.

Liegen das Maximum des Valenzbandes und das globale Minimum des Leitungsbandes an derselben Stelle, ergibt sich eine direkte Bandlücke (Abb. 2.3, links); liegen diese jedoch versetzt zueinander, handelt es sich um eine indirekte Bandlücke (Abb. 2.3, rechts). Ursächlich ist, dass in Folge des äußerst geringen Impulses von Photonen ($\vec{p} = \hbar\vec{k} \approx 0$) optische Übergänge stets vertikal erfolgen (d. h. $\Delta\vec{k} = 0$). Aus diesem Grund müssen bei Übergängen in indirekten Bandlücken, Phononen – die Quasiteilchen der Gitterschwingung mit $\vec{p} = \hbar\vec{k} \approx 0$ – den Abstand ($\Delta\vec{k}$ ) zwischen dem Maximum des Valenzbandes und dem tiefst liegenden Minimum des Leitungsbandes überbrücken (Abb. 2.3, rechts, gewellter Pfeil). Dreistoßprozesse (Photon, Phonon, Elektron) sind jedoch viel unwahrscheinlicher als Zweistoßprozesse (Photon, Elektron). Aus diesem Grund ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein energetisch prinzipiell geeignetes Photon ($E_{\mathrm{Ph}} = h\nu \geq E_{\mathrm{G}}$) tatsächlich zur Generierung von Ladungsträgern beiträgt, bei Halbleitern mit indirekter Bandlücke deutlich niedriger als bei Halbleitern mit direkter Bandlücke: Bei einer indirekten Bandlücke ist der Absorptionskoeffizient proportional zur Quadratwurzel der Photonenenergie, bei einer direkten dagegen proportional zum Quadrat der Photonenenergie.[13]

(iv) Die *Krümmung* der Bandkanten ist entscheidend für die Mobilität der fotogenerierten Ladungsträger: Da die Mobilität der Ladungsträger proportional zur reziproken effektiven Masse $m^*$ ist und letztere wiederum proportional zur reziproken Krümmung der Bandkanten ist, hängt die Leitfähigkeit eines Halbleiters direkt von der *Krümmung* der Bandkanten ab.

Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass die *Größe* der Bandlücke festlegt, welche Photonen energetisch prinzipiell für die Absorption geeignet sind, während von

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

der *Art* der Bandlücke mitbestimmt wird, wie viele dieser Photonen tatsächlich zur Generierung von Elektronenlochpaaren beitragen. Die *Krümmung* der Bandkanten ist entscheidend für die Diffusion der generierten Ladungsträger zur Oberfläche des Fotokatalysators, während es von der *energetischen Lage* der Bandlücke abhängt, auf welche Reaktanten die Ladungsträger an der Oberfläche übertragen werden können.

## 2.4 Im Sichtbaren aktivierbare Fotokatalysatoren

Zwar ist Titandioxid mit Anatasmodifikation unbestritten der besterforschte und am meisten genutzte Fotokatalysator, aber aufgrund seiner relativ großen (3,2 eV), auf UV-Licht begrenzten, indirekten Bandlücke für die solare Aktivierung denkbar ungeeignet.[8] Es ist daher ein wichtiger Gegenstand der aktuellen Forschung alternative Fotokatalysatoren zu entwickeln, welche eine starke Absorption im Sichtbaren zeigen.[12] Mögliche Strategien sind das Erzeugen zusätzlicher Zustände innerhalb der Bandlücke von $TiO_2$ bzw. die Präparation geeigneter Verbindungen, welche eine engere Bandlücke als $TiO_2$ aufweisen.[22]

### 2.4.1 Defektabsorption

Durch Hydrierung etwa, lässt sich in oberflächennahen Bereichen von $TiO_2$-Kristalliten gezielt Unordnung hervorrufen. Der Vielzahl der so erzeugten Defekte steht eine Vielzahl an neu erzeugten Zuständen in der Bandlücke gegenüber, welche zumindest teilweise auch miteinander und mit dem Valenzband überlappen können.[23] In Folge der dann im gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums erfolgenden *Defekt-Absorption* erscheinen so behandelte Proben schwarz.[24, 25] Kristallines $TiO_2$ ist dagegen, durch das Fehlen der Absorption im Sichtbaren, rein weiß.[8] Auf ähnliche Weise lassen sich neue Energieniveaus innerhalb der Bandlücke durch Selbstdotierung von $TiO_2$ mit $Ti^{3+}$ realisieren, wodurch auch Sauerstofffehlstellen erzeugt werden.[26, 27]

### 2.4.2 Dotierung mit Fremdionen

Eine Alternative zur Selbstdotierung bietet das Dotieren mit Metallen[20, 28-30] oder Nichtmetallen.[31-34] Beim Dotieren mit Nichtmetallen kann es zusätzlich zur Erzeugung neuer Energieniveaus auch zu einer Verengung der Bandlücke kommen: Durch Mischorbitalbildung (Hybridisierung) der in reinem $TiO_2$ das Valenzband bildenden Sauerstoff-2p-Orbitale mit den 2p-Orbitalen des Nichtmetalls, z. B. $N^{3-}$, wird das Valenzband angehoben.[31]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.