

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOLLOID- UND GRENZFLÄCHENFORSCHUNG

Ionothermale Synthese funktioneller
Kohlenstoffnitrid basierter Materialien

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

in der Wissenschaftsdisziplin
Kolloidchemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von Christian Fettkenhauer
geboren am 10.01.1988 in Magdeburg

Datum der Einreichung: 4. Februar 2015

Datum der Disputation: 9. Juni 2015

1. Gutachter: Prof. Dr. Markus Antonietti
2. Gutachter: Prof. Dr. Arne Thomas
3. Gutachter: Prof. Dr. Peter Strauch

Ever tried.
Ever failed.
No matter.
Try again.
Fail again.
Fail better.
(Samual Beckett)

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Oktober 2012 bis Februar 2015 am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam/Golm.

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus4-78087](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-78087)
<http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-78087>

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungen	xi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	6
2.1 Kohlenstoffnitride	6
2.1.1 Struktur	6
2.1.2 Eigenschaften und Anwendungen von PCN	8
2.2 Photokatalytische Wasserspaltung	10
3 Ausgewählte experimentelle Methoden	17
3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	17
3.2 Diffuse UV/VIS-Spektroskopie	21
3.3 Photokatalytische Testreaktionen	24
3.3.1 Photokatalytische Wasserreduktion	24
3.3.2 Photoabbau von Rhodamin B	25
3.3.3 Sauerstoffgehaltsbestimmung mittels Fluoreszenzsensor	27
4 Kohlenstoffnitrid Komposite in ZnCl₂ basierten Lösemittelsystemen	29
4.1 Motivation und Synthese	29
4.2 Struktur	30
4.3 Strukturbildung von Kohlenstoffnitriden in ZnCl ₂ -Schmelzen	36
4.4 Eigenschaften und Anwendung	40

4.4.1	Optische Eigenschaften	40
4.4.2	CO ₂ Adsorption	42
4.4.3	Photoabbau von Rhodamin B	43
4.5	Zusammenfassung	44
5	SnO₂/Kohlenstoffnitrid Komposite für die Photokatalytische Wasser-	
	reduktion	46
5.1	Motivation und Synthese	46
5.2	Struktur	46
5.3	Optische Eigenschaften und Photokatalyse	57
5.3.1	Photoabbau von Rhodamin B	59
5.3.2	Photokatalytische Wasserreduktion	59
5.3.3	Verbesserungen der photokatalytischen Eigenschaften durch Ober-	
	flächenmodifikationen	63
5.3.3.1	Photosensibilisierung	63
5.3.3.2	Oberflächenmodifikation mit PIL	64
5.4	Zusammenfassung	66
6	Cobalt haltige Kohlenstoffnitrid Komposite zur photokatalytischen Was-	
	seroxidation	67
6.1	Motivation und Synthese	67
6.2	Struktur	68
6.3	Photokatalytische Wasseroxidation	73
6.4	Zusammenfassung	76
7	MoS₂/Kohlenstoffnitrid Komposite	78
7.1	Motivation und Synthese	78
7.2	Struktur	79
7.3	Optische Eigenschaften und Edelmetall freie photokatalytische Wasserre-	
	duktion	84
7.4	Zusammenfassung	86
8	Zusammenfassung und Ausblick	88

A	Synthesen und Methoden	91
A.1	Chemikalien	91
A.2	Synthesevorschriften	91
A.2.1	Synthese der Referenzmaterialien	91
A.2.1.1	Synthese von PCN	91
A.2.1.2	Synthese von mp-CN	91
A.2.1.3	Synthese von LiK-CN	92
A.2.1.4	Synthese von CNS-Co ₃ O ₄	93
A.2.2	Ionothermale Synthesen	94
A.2.3	Herstellung der KSn-CN/Pt Komposite	94
A.3	Methoden	96
B	Zusätzliche Informationen	103
B.1	Zu Kapitel 4	103
B.2	Zu Kapitel 5	105
B.3	Zu Kapitel 6	108
B.4	Zu Kapitel 7	110
	Literaturverzeichnis	111
	Danksagung	121
	Selbstständigkeitserklärung	124

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung isobarer eutektischer Phasendiagramme für binäre Gemische mit den Komponenten A und B	2
2.1	2,4,6-Triamino-s-Triazin (Melamin) und 2,6,10-Triamino-s-Heptazin (Mellem) und davon abgeleitete Kohlenstoffnitrid-Polymere	7
2.2	Kondensationsschema von DCDA zum hypothetischen gh-C ₃ N ₄	8
2.3	Schematische Darstellung der Prozesse bei der photokatalytischen Wasserspaltung an einem Halbleiter und eines Metall-Halbleiter-Übergangs .	12
2.4	Schematische Darstellung der Elektroneninjektion in einem Farbstoff sensibilisierten System und bei einem System aus zwei Halbleitern	14
2.5	Schematische Darstellung eines Z-Schemas	15
3.1	Elektronische Primär- und Sekundärprozesse bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie	18
3.2	Schematischer Aufbau eines Röntgenphotoelektronenspektrometers	20
3.3	Wechselwirkungen elektromagnetischer Strahlung mit einer Probe und schematischer Aufbau einer Integrationskugel	22
3.4	Wellenlängenabhängige Reflektivität, Kubelka-Munk-Funktion und Tauch-Plot zur Bestimmung des Bandlücke einer PCN Probe	23
3.5	Versuchsordnung zur photokatalytischen Wasserreduktion	25
3.6	Strukturformel von Rhodamin B	26
3.7	Schematische Darstellung eines fluoreszenzbasierten Sauerstoffsensors . .	28
4.1	Röntgenpulverdiffraktogramme von MZn-CN bzw. LiK-CN	32
4.2	XP- Spektren von CsZn-CN: (a) C1s und (b) N1s; (c) Wiederholungseinheit von PTI (C ₃ N ₃) ₂ (NH) ₃	34
4.3	XP- Spektren von CsZn-CN: (a) O1s, (b) Zn3p und (c) Cl2p	35

4.4	XP- Spektren von CsZn-CN nach Ar-Ionen-Beschuss: a) Cl2p, b) Zn3p	36
4.5	REM-Aufnahmen von MZn-CN	37
4.6	REM-Aufnahmen und Röntgenpulverdiffraktogramme von NaZn-CN bei Verwendung verschiedener Precursor-Salz Verhältnisse	39
4.7	Elektronenmikroskopische Untersuchungen an PTI/ZnO	40
4.8	Absorptions- und Emissionsspektren von MZn-CN und LiK-CN	41
4.9	N ₂ - und CO ₂ -Adsorptionsisothermen für NaZn-CN	42
4.10	Zeitlicher Verlauf des Photoabbaus von RhB bei Bestrahlung mit Licht $\lambda > 420$ nm	44
5.1	REM-EDX Elementverteilungsbilder für KSn-CN	47
5.2	REM-Aufnahmen und Stickstoffadsorptionsisothermen von MSn-CN (M = Li, Na, K, Cs)	48
5.3	REM Aufnahme von KSn-CN vor dem sauren Waschschrift und TEM Aufnahme von KSn-CN nach dem sauren Waschschrift	49
5.4	Röntgenpulverdiffraktogramme von MSn-CN und PCN sowie schematische Darstellung einer idealen Schicht aus kondensierten Heptazineinheiten	50
5.5	TEM-Aufnahmen von KSn-CN mit FFT-Abbildung	51
5.6	XP-Spektren von KSn-CN: C1s und N1s; Struktur der Wiederholungseinheit von Melon	53
5.7	XP-Spektren von KSn-CN, a) Sn3d b) O1s und c) Cl2p	54
5.8	Vereinfachte schematische Darstellung der Strukturen von idealisiertem Heptazin-basierten Kohlenstoffnitrid und der postulierten Phasen I und II mit interkalierten Zinn-Spezies	55
5.9	Röntgenpulverdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von KSn-CN synthetisiert zwischen 400 °C und 550 °C	56
5.10	Röntgenpulverdiffraktogramme von KSn-CN synthetisiert mit verschiedenen Precursor Konzentrationen	57
5.11	Absorptions- und Emissionsspektren von MSn-CN und PCN	58
5.12	Photoabbau von Rhodamin B katalysiert durch MSn-CN(M = Li, Na, K, Cs)	60
5.13	Photokatalytische Wasserreduktion mit MSn-CN/Pt (M = Li, Na, K, Cs) und mp-CN/Pt	61

5.14	Stabilitätsuntersuchungen bei wiederholter photokatalytischer Wasserreduktion mit KSn-CN/Pt	62
5.15	Zeitabhängige Druckentwicklung während der photokatalytischen Wasserreduktion mit KSn-CN/Pt bei Verwendung von Rhodamin B und Erythrosin B als Photosensibilisatoren und VIS Absorptionsspektren vor und nach der Reaktion	64
5.16	pH-Wertabhängigkeit der Aktivität von KSn-CN/Pt in der photokatalytischen Wasserreduktion und Aktivität nach erfolgter Oberflächenmodifikation mit Poly(3-ethyl-1-vinyl-imidazoliumbromid)	65
6.1	Röntgenpulverdiffraktogramme und FTIR Spektren von MCo-CN (M = Na, K, Sn, Zn)	69
6.2	XP- Spektren von KCo-CN, (a) C1s, (b) N1s und (c) Cl2p	70
6.3	XP- Spektren von KCo-CN, (a) O1s, (b) Co2p und (c) Co _{LMM} Peak	71
6.4	REM-Aufnahmen von MCo-CN (M = Na, K, Zn, Sn)	72
6.5	Absorptionsspektren von MCo-CN (M = Na, K, Zn, Sn) und CNS/Co ₃ O ₄ und die Aktivität der Materialien in der Photokatalytischen Wasseroxidation	73
6.6	Röntgenpulverdiffraktogramme von SnCo-CN bei Variation der DCDA Konzentration und Aktivität beim Photoabbau von RhB und Photokatalytischer Wasseroxidation	75
6.7	Röntgenpulverdiffraktogramme und FTIR-Spektren von KCo-CN bei Variation der DCDA Konzentration sowie Aktivität für die Photokatalytische Wasseroxidation	77
7.1	Röntgenpulverdiffraktogramme von CN-MoS ₂ -x-550 und CN-MoS ₂ -x-600	79
7.2	TEM-Aufnahmen von CN-MoS ₂ -x-T für x = 5, 10 bzw. T = 550, 600	81
7.3	C1s und N1s XP-Spektrum von CN-MoS ₂ -10-550	82
7.4	Mo3d und O1s XP-Spektrum von CN-MoS ₂ -10-550	83
7.5	Fotografische Aufnahmen und optische Absorptionsspektren von CN-MoS ₂ -x-550	84
7.6	Photokatalytische Wasserreduktion mit CN-MoS ₂ -x-T	85
A.2	Schematische Emissionsspektren des weißen LED Moduls Bridgelux BXRA-50C-5300-H und einer Xe-Gasentladungslampe	100
A.3	Versuchsaufbau zur Untersuchung der photokatalytischen Wasseroxidation	101

B.1	FTIR Spektren von Kohlenstoffnitriden synthetisiert in verschiedenen $ZnCl_2$ -Schmelzen und von LiK-CN	103
B.2	Strukturelle und morphologische Veränderung von NaZn-CN bei Verwendung verschiedener Synthesetemperaturen	104
B.3	Porengrößenverteilung nach QSDFT für M ₃ Sn-CN (M = Li, Na, K, Cs)	105
B.4	$^{13}C/\{^1H\}$ CP/MAS NMR von K ₃ Sn-CN	106
B.5	XP-Spektren von K ₃ Sn-CN nach Argon-Plasma Behandlung a) Sn3d, b) Cl2p und c) N1s	106
B.6	Optische Derivativspektren 1. Ordnung von MCo-CN (M = Na, K, Zn)	108
B.7	FT-IR Spektren von CN-MoS ₂ -x-550	110
B.8	a) Postulierte Struktur der Kohlenstoffnitrid-Phase von CN-MoS ₂ -x-T und b) S2p XP-Spektrum von CN-MoS ₂ -10-550	110

Tabellenverzeichnis

4.1	Zusammensetzung und Schmelzpunkte der verwendeten ZnCl_2 haltigen Salzmischungen	30
4.2	Elementare Zusammensetzung und spezifische Oberflächen (nach BET) von MZn-CN bzw. LiK-CN	31
4.3	Zuordnung der IR Absorptionsbanden von Zn-CN	31
5.1	Zusammensetzung und Schmelzpunkte der verwendeten SnCl_2 haltigen Salzmischungen	47
6.1	Zusammensetzung und Schmelzpunkte der verwendeten CoCl_2 haltigen Salzmischungen	68
6.2	Elementare Zusammensetzung und spezifische Oberflächen von MCo-CN	70
7.1	Absoluter Mo-Gehalt, Gehalt an Mo in Form von MoS_2 und Gehalt an Mo in Form von MoO_3 in $\text{CN-MoS}_2\text{-x-T}$	83
A.1	Eingesetzte und kommerziell erhältliche Chemikalien	92
A.2	Zusammensetzung und Schmelzpunkte der in dieser Arbeit zum Einsatz gekommen Salzmischungen	95
A.3	Korrekturfaktoren für Phototelektronen-Linien	97
A.4	Fit-Parameter (q, a, u, b) und Korrelationskoeffizient R^2 für die Anpassung der Stickstoff- und CO_2 -Adsorptionsisothermen an eine doppel- bzw. einseitige Langmuir-Funktion	98
B.1	Elementare Zusammensetzung spezifische Oberflächen von MSn-CN (M=Li, Na, K, Cs).	105
B.2	Elementare Zusammensetzung von KSn-CN synthetisiert bei verschiedenen Temperaturen.	106

B.3	Elementare Zusammensetzung und spezifische Oberflächen von KSn-CN, synthetisiert bei Variation des DCDA-Salz Masseverhältnisses	107
B.4	Photoabbau von Rhodamin B und photokatalytische Wasseroxidation mit SnCo-CN bei Variation der DCDA Konzentration in den Reaktionsmischungen	108
B.5	Photokatalytische Wasseroxidation mit KCo-CN bei Variation der DCDA Konzentration in den Reaktionsmischungen	109

Abkürzungen

δ	Deformationsschwingung
ν	Streckschwingung
S_{BET}	Spezifische Oberfläche
T_m	Schmelztemperatur
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (<i>engl. Attenuated Total Reflection</i>)
ATT	3-Amino-5-Thio-1,2,4-Triazol
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CA	Cyanamid
CP	Kreuzpolarisation (<i>engl. Cross Polarization</i>)
CTF	Kovalente Triazin basierte Netzwerke (<i>engl. Covalent Triazine based Frameworks</i>)
DCDA	Dicyandiamid
EDS	Energiedisperse Röntgenspektroskopie
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (<i>engl.: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>)
FFT	Schnelle Fourier Transformation (<i>engl. Fast Fourier Transformation</i>)
FTIR	Fouriertransform Infrarotspektroskopie
HER	<i>engl. Hydrogen Evolution Reaction</i>
HOMO	Energetisch höchstes besetztes Molekül-Orbital (<i>engl. Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
IAST	<i>engl. Ideal Adsorbed Solution Theory</i>
ICP-AES	Ionen gekoppeltes Plasma- Atomemissionsspektroskopie (<i>engl. Ion Coupled Plasma- Atom Emission Spectroscopy</i>)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LUMO	Energetisch niedrigstes unbesetztes Molekül-Orbital (<i>engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)

MAS	<i>engl. Magic Angle Spinning</i>
MOF	Metallorganische Gerüststruktur (<i>engl. Metal Organic Framework</i>)
mp-CN	mesoporöses Kohlenstoffnitrid
o.o.p	<i>engl. out of plane</i>
PCN	Polymere Kohlenstoffnitride
PHI	Poly(Heptazinimid)
PIL	Polyionische Flüssigkeit (<i>engl. Polyionic liquid</i>)
PTI	Poly(Triazinimid)
PTI/Li ⁺ Cl ⁻	..	Poly(Triazinimid) mit interkalierten Lithium- und Chloridionen
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (<i>engl. Powder X-Ray Diffraction</i>)
QSDFE	<i>engl. Quenched Solid State Functional Theory</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RhB	Rhodamin B
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOA	Triethanolamin
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)

Kapitel 1

Einleitung

Chemische Reaktionen in flüssiger Phase werden oftmals von Chemikern bevorzugt. Die homogene Lösung von Molekülen ermöglicht zum einen eine hohe Beweglichkeit der selbigen bei zugleich hoher Dichte und damit gesteigerter Reaktionswahrscheinlichkeit [1]. Dies stellt den wesentlichen Vorteil gegenüber Festphasenreaktionen (geringe Teilchenbeweglichkeit) und Gasphasenreaktionen (geringe Teilchendichte) dar. Ein Nachteil der Chemie in üblichen Lösungsmitteln liegt allerdings darin, dass sie in der Regel nur bis zu Temperaturen von bis zu 400 °C durchgeführt werden kann (unter Verwendung solvothermaler Verfahren) [2]. Um diese Restriktion zu überwinden kann zu ionothermalen Synthesen übergegangen werden.

Darunter versteht man Synthesen, die in flüssigen ionischen Medien durchgeführt werden. Im Zusammenhang mit dem Begriff der ionischen Flüssigkeit wird häufig an die Klasse organischer Salze gedacht, deren Schmelzpunkt unter 100 °C liegt. Obwohl es eine Vielzahl von Veröffentlichungen zur Verwendung dieser ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel bei der (an)organischen Materialsynthese gibt (siehe z.B. [3, 4, 5, 6]), soll betont werden, dass auch Schmelzen anorganischer Salze als ionische flüssige Reaktionsmedien in Betracht kommen und bereits seit den 1930er Jahren diesbezüglich untersucht werden [1].

Bei der Verwendung von Salzschnmelzen ist man nicht auf Einkomponentensysteme beschränkt, sondern man greift häufig auf eutektische Mischungen mindestens zweier Salze zurück, da der Schmelzpunkt eines solchen Systems unter dem der reinen Komponenten liegt. So beträgt beispielsweise der Schmelzpunkt eines eutektischen Gemisches aus LiCl und KCl 350 °C [7] (Das Phasendiagramm dieses Systems ist in Abbildung 1.1

dargestellt) während reines LiCl bei 605 °C und KCl bei 770 °C schmilzt. Damit ist es möglich über große Temperaturbereiche in Schmelzen zu arbeiten. Dieser Bereich wird zum einen durch die Schmelztemperatur und zum anderen durch die Siedetemperatur bzw. Zersetzungstemperatur der Salze bestimmt [8].

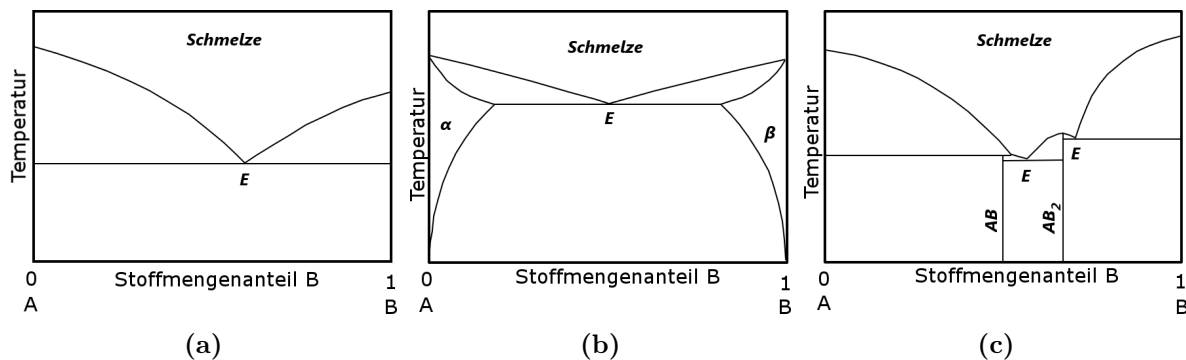


Abbildung 1.1 – Schematische Darstellung isobarer eutektischer Phasendiagramme für binäre Gemische mit den Komponenten A und B: (a) mit vollständiger Unmischbarkeit im festen Zustand (z.B. LiCl/KCl); (b) mit Bildung fester Lösungen (α und β); (c) mit Bildung stabiler, stöchiometrischer Verbindungen AB und AB₂; **E**-Eutektischer Punkt

Seither sind Schmelzen anorganischer Salze Bestandteil technischer Prozesse. So werden Schmelzen aus Kryolith (Na₃[AlF₆]) und Aluminium(III)oxid (Al₂O₃) im Hall-Héroult-Prozess zur Gewinnung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse verwendet. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit chemische Reaktionen in geschmolzenen Salzen durchzuführen. So basiert eine Methode zur Monosilan-Synthese auf der Reaktion von Lithiumhydrid mit Silicium(IV)chlorid in einer Schmelze aus LiCl/KCl bei 400 °C [9].

Darüber hinaus hat sich herausgestellt, dass bei Verwendung von Salzschnmelzen neben einer verbesserten Kristallisation eine gezielte Texturierung und Strukturierung der Materialien erreicht werden kann [8]. Dies hat im Rahmen des Materialdesigns eine große Bedeutung für spätere technologische Anwendungen. So können in Salzschnmelzen nanostrukturierte binäre Oxide wie SnO₂ in Form von Nanopartikeln [10] oder Nanodrähten [11] oder auch ZnO Röhren [12] synthetisiert werden um nur einige Beispiele zu nennen¹. Außerdem wird von Wong et al. die Synthese von einkristallinem Hämatit Rhomboedern

¹Für einen umfassenderen Überblick über die Synthese in Salzschnmelzen sei zum Beispiel auf den Übersichtsartikel von Liu et al. [8] verwiesen.

in NaCl Schmelzen berichtet [13]. Aber auch ternäre Oxide können in Salzschnmelzen synthetisiert werden. So können technologisch relevante Perovskite wie BaTiO_3 in Form von Nanodrähten oder SrTiO_3 Nanowürfeln [14] in NaCl-Schnmelzen hergestellt werden. Im Rahmen der Oxidsynthese soll abschließend am Beispiel der Synthese von Zeolithen erwähnt sein [15], dass auch noch komplexere Verbindungen durch ionothermale Synthesen zugänglich sind.

Neben Oxiden sind in Salzschnmelzen auch andere nanostrukturierte Materialien wie Boride, Carbide etc. zugänglich. In diesem Zusammenhang soll als Beispiel die Synthese von Übergangsmetallboriden in einer LiCl/KCl Schnmelze durch Reduktion mit NaBH_4 erwähnt sein [16] oder die Synthese polykristalliner Metallcarbide im System LiCl/KCl/KF [17].

Doch nicht nur zur Synthese anorganischer nanostrukturierter Materialien können Salzschnmelzen als Reaktionsmedien eingesetzt werden, sondern sie können auch bei der Synthese organischer Polymere oder von Kohlenstoffnanostrukturen beteiligt sein. So wurde durch Thomas et al. [18] von der Ionothermalsynthese poröser kovalenter Triazin basierter Polymernetzwerke (CTF) in ZnCl_2 -Schnmelzen berichtet. In diesem Fall erfolgt die Synthese bei 400°C und die ZnCl_2 -Schnmelze dient nicht nur als Lösungsmittel für die Ausgangsstoffe sondern zugleich auch als Trimerisierungskatalysator [18]. Dieser universelle Ansatz kann durch Variation der Precursoren und Einstellung des Salzgehaltes dazu genutzt werden, mikro- bis mesoporöse Netzwerke (Porengrößen von 1,2 nm [18] bis >20 nm [19]) herzustellen.

Kohlenstoff, als eines der wichtigsten Materialien [2], kann auch unter Zuhilfenahme von Salzschnmelzen strukturiert und den jeweiligen Anforderungen angepasst werden. So können mikroporöse Kohlenstoffe mit spezifischen Oberflächen von bis zu $600\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ durch Karbonisierung von Glucose in einer LiCl/KCl Schnmelze synthetisiert werden [20]. Durch Verringerung der Glucose-Konzentration in den Schnmelzen ist es in diesem Fall ebenfalls möglich Graphen herzustellen [20]. Darüber hinaus wurde das Potential organischer ionischer Flüssigkeiten erkannt, als Ausgangsstoff zur Herstellung Stickstoff dotierter Kohlenstoffe zu dienen [21, 22]. Die Karbonisierung der selbigen resultiert jedoch in nicht porösen Kohlenstoffen [2]. Aus dieser Tatsache heraus wurde das Konzept des „salt templating“ entwickelt [23]. Dabei kann bei der Karbonisierung von organischen ionischen Flüssigkeiten durch Anwesenheit von ZnCl_2 haltigen Salzgemischen die

Porosität und Morphologie der erhaltenen Kohlenstoffe gesteuert werden [23].

Erhöht man ausgehend von Stickstoff dotierten Kohlenstoffen das Stickstoff zu Kohlenstoff Verhältnis, gelangt man zur Verbindungsklasse der Kohlenstoffnitride, C_xN_y . Im Speziellen erregte das halbleitende graphitische Kohlenstoffnitrid ($g-C_3N_4$) wegen seiner photokatalytischen Eigenschaften großes Interesse. Da die Kondensationsreaktion der Ausgangsstoffe erst bei Temperaturen zwischen 550°C und 600°C vollständig ablaufen, wurde auf der Suche nach temperaturstabilen Lösungsmitteln auf eine LiCl/KCl Schmelze zurückgegriffen [24]. Weiterführende Untersuchungen beschränkten sich im Wesentlichen auf LiX/KX ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) Systeme [25, 26, 27, 28, 29].

An diesem Punkt setzt die hier vorliegende Arbeit an, die die Synthese Kohlenstoffnitrid basierter Materialien in Lösemittelsystemen eutektischer Mischungen bivalenter Metallchloride behandelt. Der Fokus liegt dabei auf $ZnCl_2$ -, $SnCl_2$ - und $CoCl_2$ - haltigen eutektischen Mischungen in denen die Kondensation gebräuchlicher Kohlenstoffnitrid Precursoren, wie Dicyandiamid oder Melamin, durchgeführt wird.

Im Rahmen dessen wird untersucht wie durch die Reaktionsführung in Salzschnmelzen unterschiedlicher Lewis-Acidität, neben der Molekülstruktur auch andere strukturelle Merkmale der Kohlenstoffnitride, wie Morphologie, Kristallinität und Partikelgrößen kontrolliert werden können.

Darüber hinaus werden optische Eigenschaften wie Lichtabsorption und Photolumineszenz erörtert und in diesem Zusammenhang auch die Eignung der Materialien bezüglich ihrer Aktivität in photokatalytischen Reaktionen, wie dem Photoabbau von Rhodamin B, der photokatalytischen Wasserreduktion und -oxidation untersucht.

Neben der Untersuchung dieser eutektischen Systeme wird außerdem gezeigt, wie im System LiCl/KCl in einem einstufigen Prozess ein Kohlenstoffnitrid/ MoS_2 Komposit synthetisiert werden kann und dessen Eignung zur Edelmetall freien photokatalytischen Wasserreduktion untersucht.

Die Beschreibung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse beginnt in Kapitel 4 mit der Betrachtung der Strukturbildung von Kohlenstoffnitriden in $ZnCl_2$ haltigen Lösungsmittelsystemen, gefolgt von den Untersuchungen zur Synthese von Kompositen für die photokatalytische Wasserreduktion in $SnCl_2$ Schmelzen in Kapitel 5. Nachdem in Kapitel 6 die $CoCl_2$ Schmelzen als Reaktionsmedien zur Herstellung von Wasseroxi-

dationskatalysatoren eingehender behandelt werden, widmet sich Kapitel 7 einer neuen Methode zur Herstellung von Kohlenstoffnitrid/MoS₂ Kompositen. Die Arbeit schließt mit einer zusammenfassenden Darstellung der gewonnenen Erkenntnisse ab.

Vor der Diskussion der Ergebnisse soll im Folgenden ein Überblick über die Klasse der Kohlenstoffnitride und grundlegende Überlegungen zur photokatalytischen Wasserspaltung gegeben werden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Kohlenstoffnitride¹ [30, 31, 32]

2.1.1 Struktur

Bereits 1834 stellten Berzelius und Liebig bei der thermischen Zersetzung von $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ einen gelben Feststoff mit der Summenformel $(\text{C}_2\text{N}_3\text{H})_n$ her, der Melon (Abbildung 2.1f) genannt wurde [33]. Erste Untersuchungen zur Strukturaufklärung erfolgten erst im 20. Jahrhundert durch Franklin (1922) [44], Pauling und Sturdivant (1937), die zeigen konnten, dass s-Heptazin aus drei kondensierten s-Triazin-Ringen besteht [45], sowie Redemann und Lucas [40]. Alles in allem war das wissenschaftliche Interesse an dieser Stoffklasse jedoch eher gering. Erst als Mitte der 1980er Jahre theoretische Berechnungen ein dichtes Kohlenstoffnitrid ($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$) mit einem Kompressionsmodul ähnlich dem von Diamant voraus sagten [46, 47], erwachte das Interesse von Neuem².

Im Zuge der Untersuchungen zu sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffnitriden, wie $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, wurde deutlich, dass die graphitische Kohlenstoffnitrid-Modifikation $g\text{-C}_3\text{N}_4$ das unter Normalbedingungen stabilste Allotrop ist [37]. Dieses erhielt seinen Namen durch die postulierten Ähnlichkeiten zu Graphit, wie der Aufbau aus planaren, aromatischen

¹Es sei darauf hingewiesen, dass der Wortbedeutung entsprechend nur binäre Verbindung aus Kohlenstoff und Stickstoff als Kohlenstoffnitrid bezeichnet werden können [30]. Im Rahmen dieser Arbeit soll dieser Begriff auch auf $\text{C}_x\text{N}_y\text{H}_z$ Polymere angewendet werden, die aus Triazin- oder Heptazineinheiten aufgebaut sind.

²Die zugrunde gelegte Struktur von $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ basiert auf der von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ unter Berücksichtigung der kürzeren C–N-Bindungen.

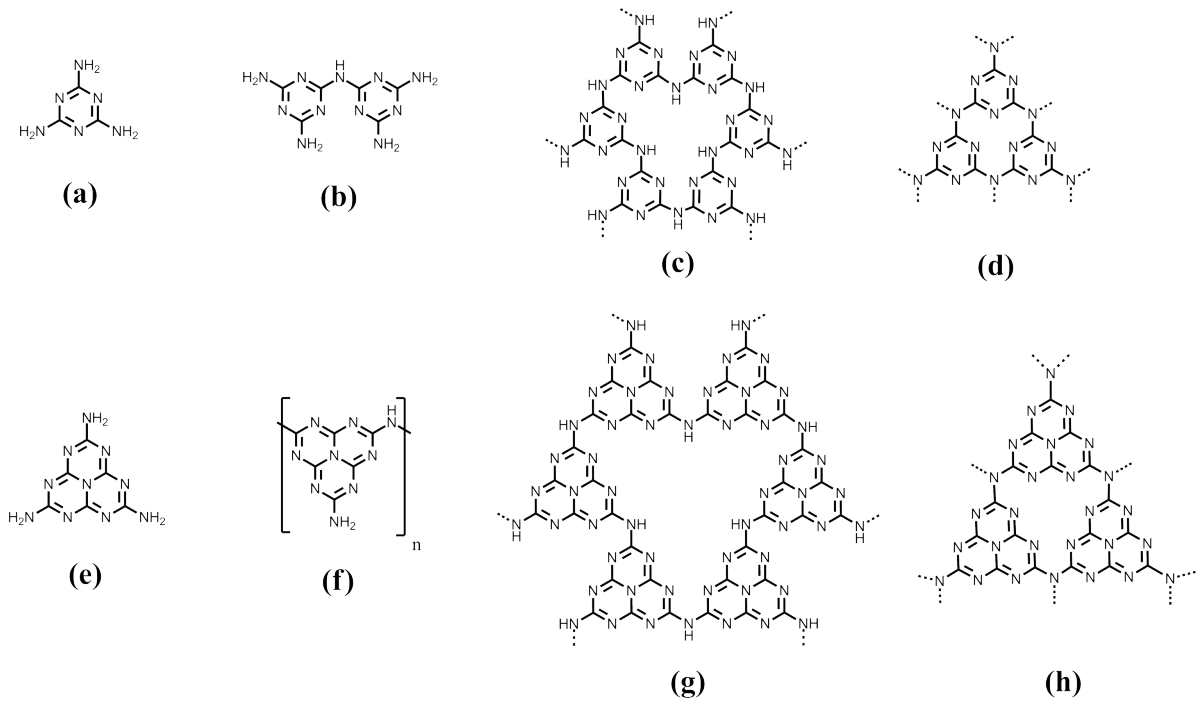


Abbildung 2.1 – 2,4,6-Triamino-s-Triazin (Melamin) und 2,6,10-Triamino-s-Heptazin (Melem) und davon abgeleitete Kohlenstoffnitrid-Polymere: (a) Melamin [33]; (b) Melam [34]; (c) Poly(Triazinimid) (PTI) [35, 36]; (d) gt-C₃N₄ [37, 38]; (e) Melem [33, 39] ; (f) Melon [40, 41] ; (g) Polyheptazinimid (PHI) [42]; (h) gh-C₃N₄ [43]

Schichten, in denen sowohl Kohlenstoff als auch Stickstoff sp^2 hybridisiert vorliegen. Neben dem von Teter und Hemley postulierten g-C₃N₄, basierend auf kondensierten Triamino-s-Triazin (Melamin, Abbildung 2.1a), lassen sich noch andere Strukturen konstruieren, die im Gegensatz dazu auf kondensierten Triamino-s-Heptazinen (Melem, Abbildung 2.1e) beruhen. Das daraus resultierende gh-C₃N₄ (Abbildung 2.1h) ist nach ab-initio Berechnungen von Kroke et al. stabiler als gt-C₃N₄ (Abbildung 2.1d) [43].

Es wurden viele Bemühungen unternommen Kohlenstoffnitride mit der stöchiometrischen Zusammensetzung C₃N₄ zu synthetisieren. In der Regel basieren die Ansätze auf Selbstkondensationen organischer Amino- und Cyanoverbindungen wie Cyanamid (CA), Dicyandiamid (DCDA), Melamin [39] oder Harnstoff [48]. In Abbildung 2.2 ist ein Schema dargestellt, dass die einzelnen Kondensationsschritte ausgehend von DCDA zu gh-C₃N₄ zeigt [49]. Ist es bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht gelungen quantitativ Kohlenstoffnitride mit der Zusammensetzung C₃N₄ herzustellen. In allen Fällen werden signi-

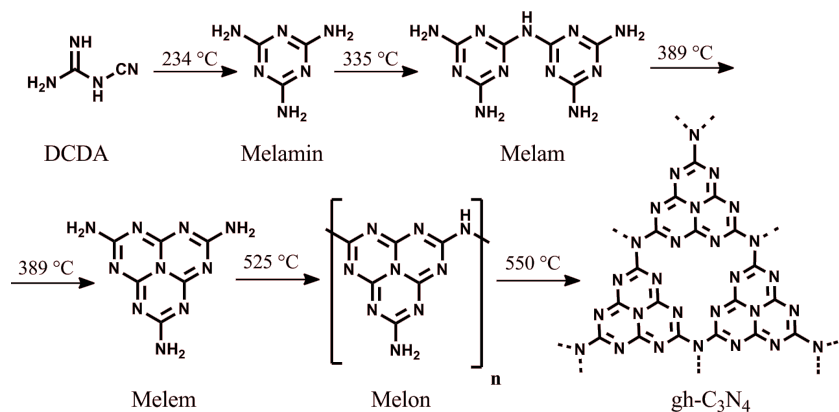


Abbildung 2.2 – Kondensationsschema von DCDA zum hypothetischen $\text{gh-C}_3\text{N}_4$ nach [49]

fikante Mengen Wasserstoff gefunden, sodass die Verbindungen als $\text{C}_x\text{N}_y\text{H}_z$ -Polymere zu beschreiben sind und im Folgenden in Anlehnung an [50] als PCN (polymere Kohlenstoffnitride) bezeichnet werden. Jedoch wurde erst kürzlich von Bojdys et al. experimentell $\text{gt-C}_3\text{N}_4$ nachgewiesen [38]. Dieses konnte als zweidimensionaler Film bei der Reaktion von Dicyandiamid (DCDA) in einer LiBr/KBr-Schmelze in einer geschlossenen Ampulle von den Glaswänden isoliert werden [38]. Das stellt nicht die ersten Versuche zur Synthese von Kohlenstoffnitriden in Salzschnmelzen dar. Bereits 2008 wird eine Synthese ausgehend von DCDA in einer Schmelze aus LiCl/KCl vorgestellt in der Absicht kristallines $\text{g-C}_3\text{N}_4$ zu synthetisieren [24]. Später wurde das Produkt als Poly(triazinimid) (PTI, Abbildung 2.1c) mit interkalierten Lithium- und Chlorid-Ionen identifiziert ($\text{PTI}/\text{Li}^+\text{Cl}^-$) [25]. Das erste Strukturmodell vom graphitischen PTI wurde bereits 1995 von Kawaguchi et al. gegeben [35].

Nichtsdestotrotz wurden die Eigenschaften von PCN intensiv untersucht, die die Grundlage vieler potentieller Anwendungen darstellen.

2.1.2 Eigenschaften und Anwendungen von PCN

Für PCN wurde eine thermische Stabilität bis 600 °C an Luft nachgewiesen, was für ein organisches Polymer außerordentlich hoch ist. Es löst sich bzw. quillt nicht in konventionellen Lösungsmitteln [51]. Die Struktur unterliegt einer Hydrolyse in Alkalihydroxiden bzw. wird in konzentrierten Säuren reversibel delaminiert [52].

Bemerkenswert und die Grundlage diverser Anwendungen sind die optoelektronischen Eigenschaften von PCN. Es ist ein polymerer Halbleiter mit einer Bandlücke von 2,7 eV [53, 54], das heißt der Stoff absorbiert blaues Licht und erscheint hellgelb. DFT Berechnungen für eine polymere Melonstruktur ergaben dabei, dass das Valenzband von HOMOs (dominiert von N p_z -Orbitalen) und das Leitungsband von LUMOs (dominiert von C p_z -Orbitalen) der Melem-Einheiten gebildet wird [54]. Die elektronische Bandstruktur erlaubt die Generierung von Photoströmen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht [55, 56, 57] und damit die Anwendung in photoelektrochemischen Zellen [55]. Des Weiteren erlauben die Bandpositionen des Halbleiters eine Anwendung als Photokatalysator zur Wasserspaltung [54] (für eine eingehendere Behandlung zum Thema photokatalytische Wasserspaltung siehe Abschnitt 2.2) und in photokatalytischen Systemen zur CO₂-Reduktion [58]. Außerdem kann PCN auch in (photo)katalytischen Oxidationsreaktionen organischer Verbindungen verwendet werden. So konnten erfolgreich Alkane [59, 59, 60], Alkohole [61] und Amine [62] umgesetzt werden. Darüber hinaus wurde auch die Verwendung als Hydrierkatalysator (in Verbindung mit z.B. Pd) [63], Katalysator zur NO_x-Reduktion [64] und als Friedel-Crafts-Katalysator [65] berichtet.

Da gerade die photochemischen und -physikalischen Eigenschaften und Anwendungen von PCN in den Fokus der Wissenschaft gerückt sind, wurden viele Versuche unternommen durch gezieltes Design des Materials die Anwendungseigenschaften diesbezüglich zu verbessern. Ein Ansatz dafür besteht in der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. Dadurch sollen sowohl die Anzahl katalytisch aktiver Zentren auf der Oberfläche erhöht werden, als auch potentielle Diffusionswege von Ladungsträgern im Material verkürzt werden (siehe Abschnitt 2.2). Diesbezüglich wurde bereits 2006 durch Thomas et al. [66]³ die Herstellung von mesoporösem PCN (mp-CN) vorgestellt. Durch Templatierung mit SiO₂-Nanopartikeln können spezifische Oberflächen von bis zu 439 m²g⁻¹ [66] erreicht werden⁴. Neben der Verwendung harter Template folgten auch Berichte über die Anwendung von Tensiden, Block-Co-Polymeren [67] oder ionischen Flüssigkeiten [68] als weiche Template für die Synthese poröser PCN-Materialien.

³Zu diesem Zeitpunkt war die photokatalytische Aktivität von PCN noch nicht entdeckt wurden. Hier sollte durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche die Aktivität von PCN in der Friedel-Crafts-Acylierung von Benzol erhöht werden.

⁴Zum Vergleich: Die spezifischen Oberfläche von PCN durch Selbstkondensation von DCDA beträgt ca. 10 m²g⁻¹.

Die Verbesserung der Lichtabsorption von PCN ist ebenfalls ein wesentlicher Schritt zur Aktivitätssteigerung in photochemischen Anwendungen (Vgl. Abschnitt 2.2). Grundlegende Ansätze dafür sind die Co-Kondensation zweier verschiedener Ausgangsstoffe oder die Dotierung mit zusätzlichen chemischen Elementen. Beide Strategien resultieren im Wesentlichen in einer veränderten Bandstruktur von PCN, die meistens zu einer Verkleinerung der Bandlücke führt. So können durch Kondensation von DCDA zusammen mit 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborat Fluor und Bor dotierte PCN hergestellt werden [68]. Cheng et al. [69] zeigen dagegen eine Möglichkeit auf, durch Schwefel-dotierung und eine damit verbundene energetische Anhebung von Valenz- und Leitungsband die Bandlücke von PCN zu vergrößern, was in diesem Fall erst die Katalyse bestimmter Reaktionen thermodynamisch ermöglicht. 2010 wurde von PCN mit deutlicher Rotverschiebung der optischen Absorption berichtet, welches durch Co-Kondensation von DCDA mit Barbitursäure hergestellt wurde [56]. In neuerer Zeit wurde dieser Ansatz auf viele andere Systeme ausgeweitet, zum Beispiel auf die Kondensation von Harnstoff mit Phenylharnstoff [70]. Eine Weiterentwicklung der Co-Kondensationsmethode stellt der Einsatz supramolekularer Komplexe zur PCN Synthese dar. So erlaubt die Verwendung von Melamin-Cyanursäure-Komplexen als Ausgangsverbindung neben der Variation der elektronischen Struktur auch eine Modifikation der Morphologie der erhaltenen PCN [71, 72, 73].

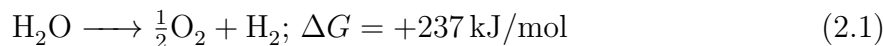
Eine andere Möglichkeit der Modifikation besteht im Einbringen von Metallionen in die PCN-Struktur. So wird beispielsweise gezeigt, dass die Einbringung von Zn und Fe-Ionen in PCN unter Erhalt der graphitischen Struktur erfolgt und in einer erhöhten Lichtabsorption im sichtbaren Bereich führt [74].

Wie in diesem Überblick bereits zu sehen ist, wird PCN intensiv hinsichtlich seiner Eignung zur photokatalytischen Wasserspaltung untersucht. Aus diesem Grund folgt im nächsten Abschnitt eine Darstellung wesentlicher Aspekte der photokatalytischen Wasserspaltung an Halbleitern.

2.2 Photokatalytische Wasserspaltung [75]

1972 berichten Fujishima und Honda von der elektrochemischen Photolyse von Wasser bei Verwendung einer (TiO₂)-Elektrode in einer Photozelle [76]. Dies stellte den Beginn

der photokatalytischen Wasserspaltung an Halbleitern und der Suche nach weiteren geeigneten Materialien dar. Die Aussicht der Möglichkeit Wasser effizient durch Sonnenlicht in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten (Gleichung (2.1)) stellt eine attraktive Grundlage für eine mögliche, auf Wasserstoff basierte Energiewirtschaft dar.



Mechanistisch beinhaltet die photokatalytische Wasserspaltung an Halbleitern mehrere Elementarschritte (Abbildung 2.3a):

1. Absorption von Photonen mit einer Energie ($h\nu$) größer als der Bandlücke (E_{bg}) des Halbleiters führt zu Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren (Exzitonen)
2. Separierung von Elektronen (e^-) und Löchern (h^+) und Migration durch den Halbleiter zur Katalysatoroberfläche
3. Reaktionen von Elektronen bzw. Löchern an der Oberfläche des Halbleiters mit H_2O -Molekülen

Wesentlich für die Eignung eines Halbleiters als Photokatalysator zur Wasserspaltung ist die energetische Lage von Valenz- und Leitungsband. Das Potential des Leitungsbandes muss negativer sein als das Redoxpotential von $2\text{H}^+/\text{H}_2$ (0 V vs. NHE) bzw. muss das Potential des Valenzbandes positiver sein als das Redoxpotential von $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,23 V vs. NHE). Aus der Potentialdifferenz beider Halbreaktionen ergibt sich, dass die energetische Differenz zwischen Leitungs- und Valenzband des Halbleiters aus rein thermodynamischer Sicht mindestens größer als 1,23 eV sein muss. Auf der anderen Seite sollte die Bandlücke nicht größer als 3,0 eV sein um auch sichtbares Licht für die Anregung nutzen zu können.

Beim Design von Halbleiter Photokatalysatoren gibt es diverse Möglichkeiten die Lichtabsorption zu verbessern. Dies sind zum Beispiel Dotierungen, die Kopplung mit Halbleitern mit kleinerer Bandlücke, Farbstoffsensibilisierung, gezielte Einführung von Defekten (Vgl. Schwarzes TiO_2 [77]) oder die Ausnutzung des Oberflächenplasmon-Effektes (z.B. in Au/TiO_2 [78]). Im Folgenden soll das Konzept der Farbstoffsensibilisierung näher erläutert werden. Erstmals wurde dies Anfang der 70er Jahre in elektrochemischen Experimenten untersucht [79] und später auf Solarzellen (Vgl. *Grätzel-Zelle* [80]) und photokatalytische Reaktionen ausgeweitet. Auch im Bereich photokatalytischer Reaktionen mit

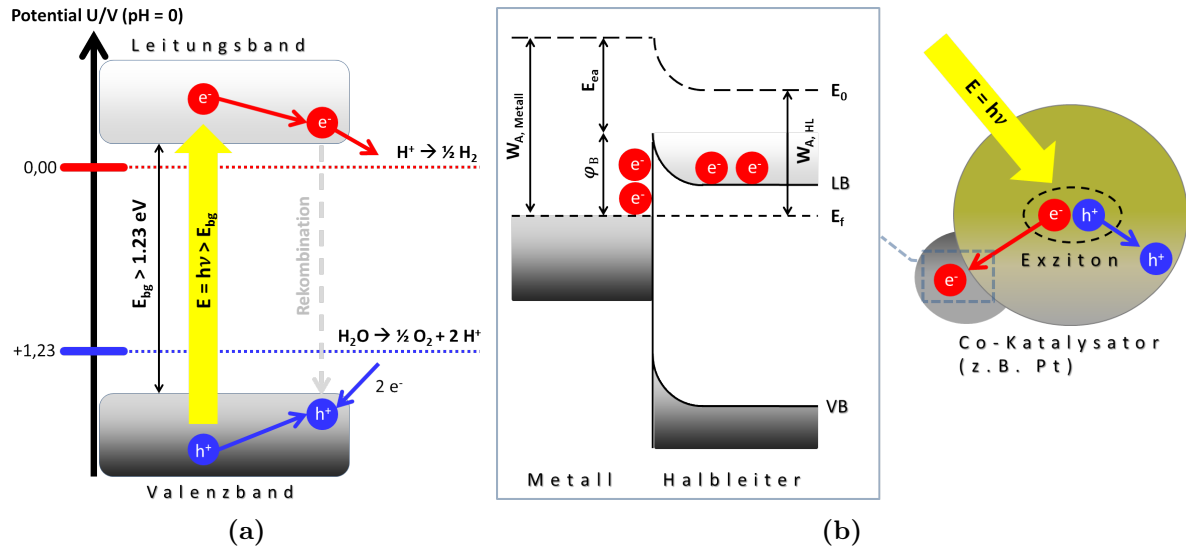


Abbildung 2.3 – Schematische Darstellung der Prozesse bei der photokatalytischen Wasserspaltung an einem Halbleiter und eines Metall-Halbleiter-Übergangs: (a) Nach Anregung eines Elektrons vom Valenz (VB)- in das Leitungsband (LB) des Halbleiters durch ein Photon mit der Energie $h\nu$, die größer als die Bandlücke ist, reduzieren die Elektronen (e^-) H_2O zu H_2 bzw. oxidieren die Löcher (h^+) H_2O zu O_2 ; die Rekombination von Elektron und Loch stellt eine möglich Nebenreaktion zum Redoxprozess dar; E_{bg} - Energie der Bandlücke (b) Metall-Halbleiter Übergänge zur effizienten Trennung der Elektron-Loch-Paare; E_f - Fermi-Energie, E_0 - Vakuumniveau, W_A - Austrittsarbeit, E_{ea} - Elektronenaffinität, ϕ_B - Potential der Schottky-Barriere

Farbstoffsensibilisierung gehen die grundlegenden Arbeiten auf Grätzel et al. zurück [81]. Diese konnten bei Verwendung von Ruthenium(II)tribipyridyl-Komplexen ($\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$) als Sensibilisatoren die photokatalytische Wasserspaltung an $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ mit sichtbaren Licht durchführen. Die Farbstoffsensibilisierung basiert auf der optischen Anregung eines Farbstoffs durch sichtbares Licht (Abbildung 2.4a) und wird häufig in Verbindung mit Halbleitern angewandt, die über eine derartig große Bandlücke verfügen, dass sie kein oder nur einen kleinen Teil des sichtbaren Lichtes absorbieren können. Das angeregte Elektron wird vom adsorbierten Farbstoff in das Leitungsband des Halbleiters übertragen, wo diese für die Wasserreduktion zur Verfügung stehen. Die durch diesen Übertragungsprozess oxidierten Farbstoffmoleküle werden durch einen zusätzlichen Elektronendonator reduziert, womit gewährleistet ist, dass der Farbstoff während der Reaktion nicht verbraucht wird.

Ein anderer wesentlicher Aspekt für effektive Wasserspaltung ist die schnelle Ladungstrennung und schneller Ladungstransport der erzeugten Elektronen-Loch-Paare (Exzitonen) um eine Rekombination zu unterbinden. Dafür wird im Wesentlichen versucht, die Materialien so zu strukturieren, dass daraus kurze Diffusionswege für die Ladungsträger resultieren (z.B. durch Herstellung von Nanopartikeln und Nanoröhren etc.) und die Anzahl der Defekte, welche mögliche Rekombinationszentren darstellen, reduziert wird [82].

Darüber hinaus stellt die Verwendung kombinierter Systeme aus zwei Halbleitern einen Weg zur effizienten Ladungstrennung dar. So beschreiben Henglein et al. [83] die Elektroneninjektion von angeregten CdS Partikel in das Leitungsband von TiO_2 oder ZnO. In Abbildung 2.4b ist dieser Sachverhalt schematisch dargestellt. Man erkennt, dass es bei Bestrahlung zur Anregung des Halbleiters mit der geringeren Bandlücke kommt. Das angeregte Elektron wird nun vom Leitungsband in das Leitungsband des zweiten, nicht angeregten Halbleiters, injiziert, während das Loch im Valenzband des angeregten Halbleiters verbleibt. Damit sind die beiden entgegengesetzten Ladungen von einander separiert.

Darüber hinaus muss beachtet werden, dass es sich bei den Redoxprozessen an der Oberfläche um Mehrelektronenübertragungen (2 Elektronen im Fall der Wasserreduktion bzw. 4 Elektronen für die Wasseroxidation) handelt. Aus diesem Grund treten bei diesen Reaktionen signifikante Überpotentiale auf. Beim Einsatz von Co-Katalysatoren werden durch Herabsetzen der Aktivierungsenergien der Wasserreduktion bzw. -oxidation die Überpotentiale verringert. Effiziente Co-Katalysatoren für die Wasserreduktion sind zum Beispiel Edelmetall-Nanopartikel (Pt, Rh, Ru, Pd). Erstmals wurden solche ein Halbleiter/Metall Komposite für TiO_2/Pt berichtet [84]. Bei unmittelbarem Kontakt von einem Halbleiter und einem Metall spricht man von einem Schottky-Kontakt. Damit einher gehend ist die Ausbildung einer Potentialbarriere (Schottky-Barriere) durch welche sich Elektronen im Metall ansammeln (Abbildung 2.3b). Die Ausbildung dieser Barriere beruht auf der Tatsache, dass die Austrittsarbeit des Metalls größer ist als die des Halbleiters, wodurch es zur Migration von Elektronen vom Leitungsband des Halbleiters durch die Grenzschicht zum Metall kommt. Im Zuge des Diffusionsprozesses bildet sich eine Verarmungszone auf der Seite des Halbleiters aus und die Elektronen reichern sich im Metall an. Das daraus resultierende elektrische Feld wächst soweit an, bis es den Diffusionsstrom kompensiert. Diese Gegebenheit wird im Bändermodell (Abbildung

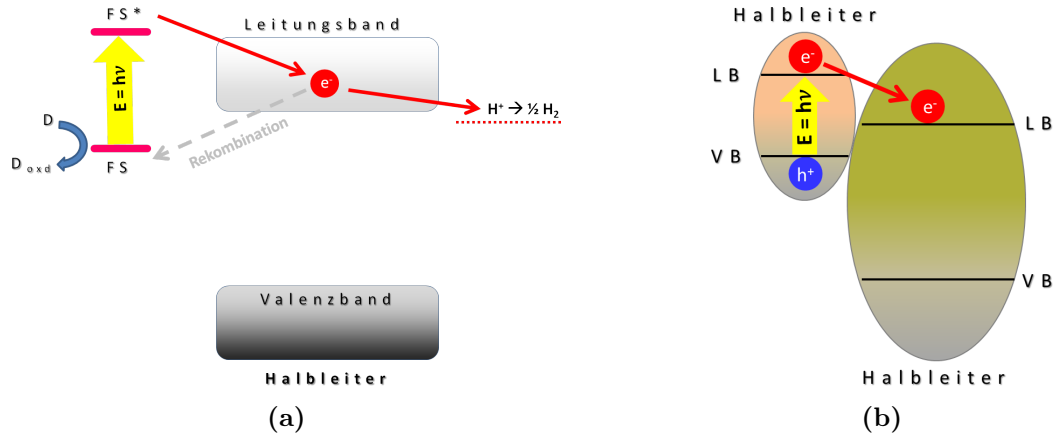


Abbildung 2.4 – Schematische Darstellung der Elektroneninjektion in einem Farbstoff sensibilisierten System und bei einem System aus zwei Halbleitern: (a) Farbstoffsensibilisierung eines Halbleiters; Durch Absorption von sichtbarem Licht werden die Farbstoffmoleküle (FS) elektronisch angeregt (FS*). Nach Elektronenübertragung in das Leitungsband des Halbleiters erfolgt die Wasserreduktion (Rekombination als mögliche Nebenreaktion). Die temporär oxidierten Farbstoffmoleküle werden durch den Elektronendonator **D** reduziert; (b) Übertragung eines Elektrons in einem angeregten Halbleiter auf einen nicht angeregten Halbleiter zur Ladungstrennung

2.3b) durch Verbiegen der Bänder nahe der Grenzfläche dargestellt. Im Gleichgewichtszustand sind die Fermi-Energien von Halbleiter und Metall gleich groß und die Höhe der Schottky-Barriere ϕ_B ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeit im Metall $W_{A,M}$ und der Elektronenaffinität des Halbleiters E_{ea} .

Darüber hinaus kann der Einsatz von Co-Katalysatoren auch die Stabilität der Halbleiter erhöhen. So kann es zum Beispiel bei (Oxy)sulfiden oder -nitriden zu Photokorrosionserscheinungen, verursacht durch die Eigenoxidation am photogenerierten Loch, kommen. Geeignete Co-Katalysatoren entziehen das Loch und verhindern die Photokorrosion.

Das in Abbildung 2.3a gezeigte vereinfachte Schema zeigt das klassische Beispiel für eine Einteilchen-Photokatalyse. Das bedeutet Wasserreduktion und -oxidation finden an dem selben Halbleiter-Partikel (i.d.R. unter Verwendung zweier verschiedener Co-Katalysatoren) statt. Durch die lokale Nähe beider Reaktionen ist ebenfalls die Geschwindigkeit der Rückreaktionen (Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff) hoch,

was die Effektivität eines solchen Systems reduziert. Ein Ausweg daraus besteht in der Zweiteilchen-Photokatalyse. Dabei werden durch Kombination zweier Halbleiter, in Anlehnung an den natürlichen Fotosyntheseapparat, Z-Schemata konstruiert (Abbildung 2.5). Die Halbleiter sind dabei so gewählt, dass die energetische Lage der Valenzbandes

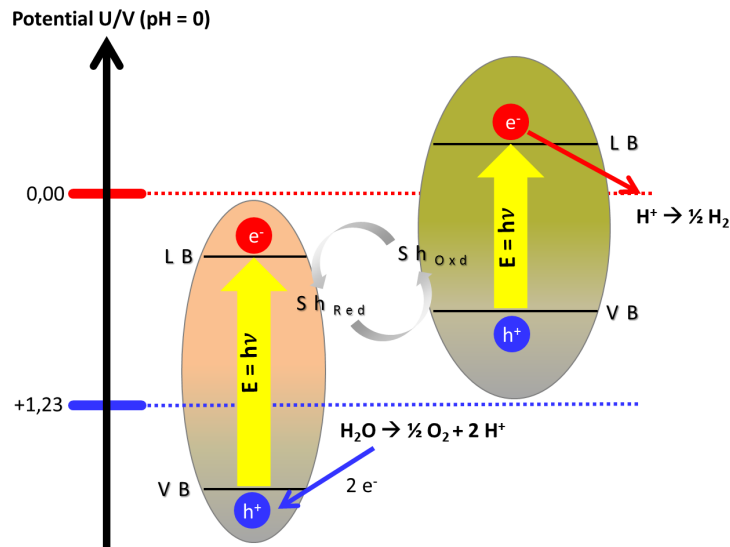


Abbildung 2.5 – Schematische Darstellung eines Z-Schemas (nach [85])

des einen Halbleiters die Wasseroxidation thermodynamisch ermöglicht, während das Potential des Leitungsbandes des zweiten Halbleiters die Wasserreduktion möglich machen muss. Des Weiteren muss die Bandlücke beider Halbleiter so groß sein, dass beide gleichzeitig unter Lichteinstrahlung angeregt werden können. Nach erfolgter Anregung kommt es zum Transport von Elektronen vom Leitungsband des Sauerstoff freisetzenden Systems in das Valenzband des Wasserstoff freisetzenden Systems. Zu diesem Zweck wird ein Redox-Shuttle (Sh_{Red}/Sh_{Oxd}) eingesetzt, das reversibel oxidiert bzw. reduziert werden kann. Die erstmalige Anwendung eines Z-Schemas zur Wasserspaltung erfolgte an einem System aus TiO_2 (Anatase)/Pt (zur Wasserstofffreisetzung) und TiO_2 (Rutil) (zur Sauerstoffentwicklung). Als Elektronenmediator wurde das Redoxpaar IO_3^-/I^- verwendet [86].

Bei der Entwicklung von Katalysatoren zur photokatalytischen Wasserspaltung werden häufig zuerst die Wasserreduktion bzw. -oxidation separat von einander untersucht. Zu diesem Zweck werden Opferreagenzien eingesetzt, die im Fall der Wasserreduktion die Löcher reduzieren (z.B. Triethanolamin (TEOA), Methanol, Ethylendiamintetraes-

sigsäure (EDTA)) bzw. bei der Oxidation, unter Aufnahme der Elektronen reduziert werden (z.B. Ag^+ , Peroxodisulfat $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

Kapitel 3

Ausgewählte experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel sollen die theoretischen und praktischen Grundlagen einer Auswahl von Methoden vorgestellt werden. Ein Überblick über die experimentellen Bedingungen aller zur Erstellung dieser Arbeit verwendeten Methoden ist in Abschnitt A.3 zu finden.

3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Ab den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts war Kai Siegbahn wesentlich an der Entwicklung der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) beteiligt [87]. Diese Methode, die Siegbahn ESCA (engl. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) nannte [88], ermöglicht es Aussagen über die Energien von Molekül- und Atomorbitalen zu machen. Dabei werden durch Einstrahlung von Röntgenstrahlung¹ Rumpfelektronen abgelöst (Photoeffekt, Abbildung 3.1a) und deren kinetische Energie bestimmt. Um ein Rumpfelektron abzulösen muss die Bindungsenergie E_B bzw. Ionisierungsenergie des Elektrons aufgebracht werden. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons $E_{kin,e}$ ergibt sich damit aus der Differenz der Energie der eingestrahltten Röntgen-Photonen und der Bindungsenergie der Elektronen (Gleichung (3.1)).

$$E_{kin,e} = h\nu - E_B \quad (3.1)$$

Neben der Emission der Photoelektronen kann es zu Sekundärprozessen kommen. Zum

¹Die Verwendung energiereicher UV-Strahlung ist ebenfalls möglich. Diese Technik wird als UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) bezeichnet und basiert im Wesentlichen auf den gleichen physikalischen Prinzipien

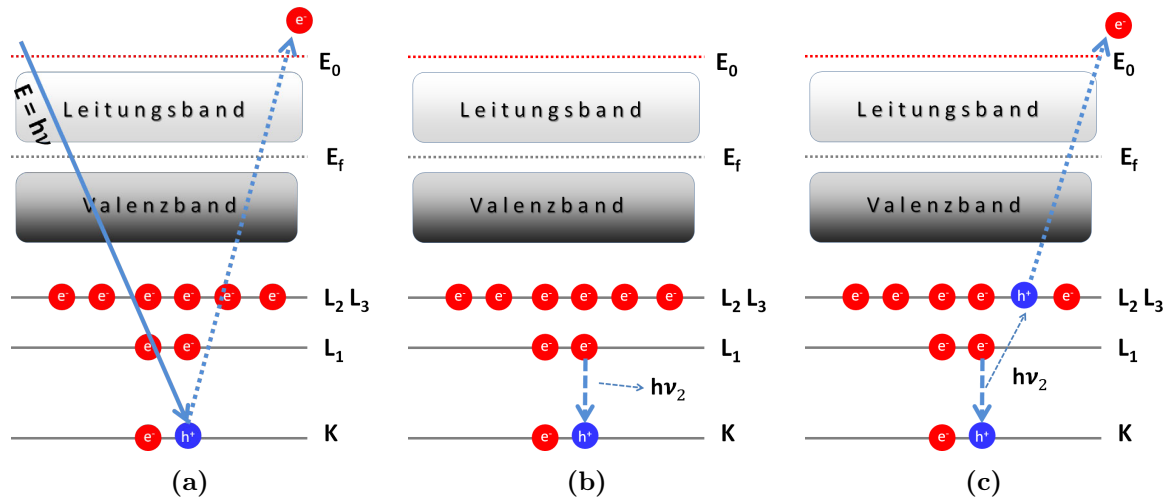


Abbildung 3.1 – Elektronische Primär- und Sekundärprozesse bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie: (a) Emission eines kernnahen Elektrons durch Absorption eines Röntgenphotons mit der Energie E ; (b) Emission von Fluoreszenzstrahlung nachdem die Lehrstelle im kernnahen Niveau durch ein Elektron höherer Energie aufgefüllt wird; (c) Emission eines Augerelektrons durch Absorption von Fluoreszenzstrahlung (KL_1L_2)

einen kann ein Loch einer inneren Schale durch ein Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt werden, wodurch die dabei frei werdende Energie als Röntgenquant emittiert wird (Fluoreszenz, Abbildung 3.1b). Die Emission eines Auger-Elektrons (Abbildung 3.1c) stellt einen weiteren Sekundärprozess dar. Dabei wird das Loch einer inneren Schale durch ein Elektron einer äußeren Schale besetzt und die dabei frei werdende Energie wird auf ein weiteres Elektron übertragen, welches als Auger-Elektron emittiert wird.

XPS findet wegen seiner Vielseitigkeit Eingang in verschiedenste Anwendungsgebiete. Dabei sind die wichtigsten, der qualitative und quantitative Elementnachweis, Strukturaufklärung, sowie die Untersuchung von chemischen und physikalischen Oberflächenphänomenen, wie Adsorption, Korrosion oder Eigenschaften von Katalysatoroberflächen. Für letzteres ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie aufgrund seiner Oberflächen sensitivität und Tiefenaufösung von 4 \AA bis 20 \AA (für metallische Oberflächen) prädestiniert.

Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist der Nachweis aller chemischen Elemente außer Helium und Wasserstoff in einer Probe möglich. Darüber hinaus kann auch die Oxidationsstufe des betreffenden Elementes ermittelt werden. Der Grund dafür

ist die detektierbare chemische Verschiebung der Bindungsenergien der Elektronen. So weisen die Rumpfelektronen eines Atoms in Abhängigkeit von dessen Bindungssituation verschiedene Bindungsenergien auf. Obwohl die Rumpfelektronen nicht direkt an der chemischen Bindung zweier Atome beteiligt sind, kommt es bei der Bindung zweier Atome unterschiedlicher Elektronegativität zu einer Verschiebung der Elektronendichte zum elektronegativeren Atom. Der Atomkern des Atoms mit der formal verringerten Elektronendichte übt nun eine höhere effektive Kernladung auf die Rumpfelektronen aus, was in einer höheren Bindungsenergie dieser Elektronen resultiert, verglichen mit einem isolierten Atom. Zusammenfassend heißt dies, je geringer die Elektronendichte an einem Atom ist (d.h. je höher seine formale Oxidationsstufe ist), desto höher ist die Bindungsenergie seiner Rumpfelektronen relativ zum isolierten Atom. Durch diese chemische Verschiebung ist es möglich XPS ergänzend zur Konstitutionsaufklärung chemischer Verbindung zu benutzen.

XP-Spektren haben ein charakteristisches Erscheinungsbild. Der Untergrund des Spektrums wird durch Bremsstrahlung und inelastisch gestreute Elektronen hervorgerufen. Die intensivsten Linien sind in der Regel durch Photoelektronen erzeugt. Nachdem bereits eingehender auf die chemische Verschiebung von Photoelektronenpeaks eingegangen wurde, soll in diesem Zusammenhang noch die Aufspaltung von Photoelektronenlinien durch Spin-Bahn-Kopplung erläutert werden. Dieser Effekt, der bei p, d oder f-Elektronen auftritt, hat seine Ursache in der Wechselwirkung von Magnetfeldern, die durch den Bahndrehimpuls (\vec{l}) und Eigendrehimpuls (Spin, \vec{s}) eines Elektrons verursacht werden. Beide addieren sich vektoriell zu einem Gesamtdrehimpuls \vec{j} (Gleichung (3.2)). Bei Betrachtung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl erkennt man, dass Elektronen in Orbitalen mit $l \geq 1$ zwei energetisch verschiedene Zustände haben können (Gleichung (3.3)).

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad (3.2)$$

$$|\vec{j}| = \hbar \sqrt{j \cdot (j + 1)} \text{ mit } j = l + s, l \geq 1 \quad (3.3)$$

Für die Analyse der XP-Spektren ist von Bedeutung, dass das Verhältnis der Peakflächen, die zu einem Dublett gehören von der Art der betrachteten Elektronen abhängt. So beträgt das Flächenverhältnis für p-Elektronen ($p_{1/2} : p_{3/2}$) 1:2, das für d-Elektronen ($d_{3/2} : d_{5/2}$) 2:3 und das für f-Elektronen ($f_{5/2} : f_{7/2}$) 3:4.

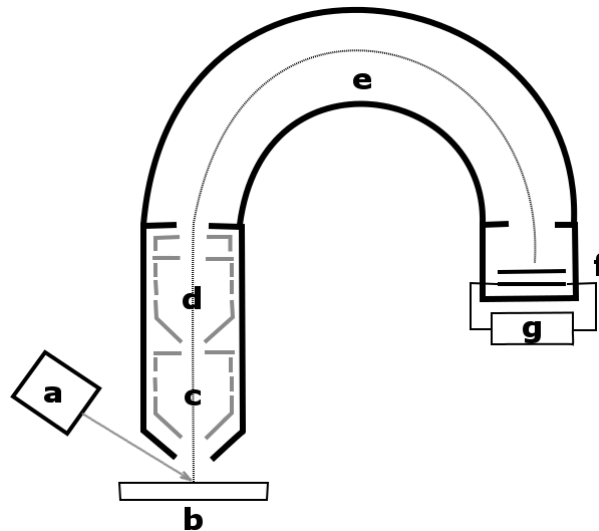


Abbildung 3.2 – Schematischer Aufbau eines Röntgenphotoelektronenspektrometers: **a** Röntgenstrahlungsquelle; **b** Probe; **c** Linsen zur Selektion der analysierten Fläche; **d** Linsen zur Retardierung der Elektronen; **e** hemisphärischer Analysator; **f** Elektronenvervielfacher; **g** Detektor

In der Nachbarschaft von Photoelektronenpeaks lassen sich unter Umständen Linien feststellen, die als Satelliten-Peaks bezeichnet werden. Eine Form dieser Peaks sind die so genannten shake-up Satelliten. Diese entstehen durch Photoelektronen, die während des Emissionsprozesses einen Teil ihrer kinetischen Energie auf ein gebundenes Elektron übertragen und elektronisch anregen. Das Photoelektron wird mit verminderter kinetischer Energie detektiert, was einen Peak bei höherer Bindungsenergie relativ zum eigentlichen Photoelektronenpeak zur Folge hat.

Eine weitere Klasse von Linien neben den Photoelektronen- und Satelliten-Peaks sind die Auger-Peaks. Diese werden durch emittierte Elektronen während des Auger-Prozesses verursacht (Abbildung 3.1c) und können zusätzlich zu den Photoelektronenpeaks zur Identifizierung von Elementen herangezogen werden (z.B. wenn Photoelektronenpeaks verschiedener Elemente überlagert sind).

Ein Röntgenphotoelektronenspektrometer hat im Wesentlichen den in Abbildung 3.2 gezeigten Aufbau. Nach Freisetzung der Photoelektronen aus der Probenoberfläche (**b**) durch die Einstrahlung von Röntgenstrahlung (**a**) werden diese in den Linsensystemen (**c** und **d**) fokussiert und retardiert und anschließend im Analysator (**e**) nach ihrer ki-

netischen Energie aufgetrennt um nach abschließender Signalverstärkung (**f**) detektiert werden zu können (**g**). Als Röntgenquellen werden häufig $Al-K_{\alpha}$ - oder $Mg-K_{\alpha}$ -Quellen eingesetzt.

Die XP-Spektren lassen sich auch semi-quantitativ auswerten. Dazu werden die Flächen unter den Photoelektronen-Peaks betrachtet. Um diese jedoch bestimmen zu können, muss zuvor eine Untergrundkorrektur vorgenommen werden. Dafür kann man zum Beispiel einen linearen Untergrund definieren oder eine Untergrund-Korrektur nach Shirley [89] oder Tougaard [90] vornehmen. Es wird verbreitet die Untergrund-Korrektur nach Shirley verwendet, die einen guten Kompromiss zwischen der ungenauen linearen Korrektur und der nur sehr aufwendig durchzuführenden Tougaard-Korrektur darstellt. Neben der Untergrundkorrektur ist für die quantitative Analyse außerdem von Bedeutung, dass die Intensität eines Photoelektronenpeaks I_i nicht allein von der Konzentration eines Elements i (n_i) abhängt, sondern auch der Wirkungsquerschnitt σ_i und die mittlere freie Weglänge eines Photoelektrons λ_i ausschlaggebend ist. Darüber hinaus trägt noch eine Geräte spezifische Komponente, K , (die jedoch als konstant für alle Experimente angesehen wird) zur Intensität bei (Gleichung (3.4)). Um der Tatsache elementspezifischer Wirkungsquerschnitte und mittlerer freier Weglängen Rechnung zu tragen, müssen für eine semi-quantitative Analyse die ermittelten Peakintegrale mit einem Sensitivitätsfaktor S_i multipliziert werden, der spezifisch für ein bestimmtes Orbital eines Elements ist. Bei Kenntnis der Sensitivitätsfaktoren (liegen z.B. tabelliert vor) und nach Ermittlung der Peakflächen lässt sich das relative Verhältnis zweier Elemente n_1/n_2 nach Gleichung (3.5) ermitteln.

$$I_i = N_i \sigma_i \lambda_i K \quad (3.4)$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \quad (3.5)$$

3.2 Diffuse UV/VIS-Spektroskopie

Neben strukturellen Charakterisierungsmethoden wie der zuvor beschriebenen Röntgenphotoelektronenspektroskopie liefert die UV/VIS-Spektroskopie Aussagen über elektronische Eigenschaften, wie zum Beispiel die Bandlücke in Halbleitermaterialien. In diesem

Zusammenhang soll deshalb im Folgenden näher auf die Diffuse Reflexionsspektroskopie im UV/VIS Bereich eingegangen werden.

Trifft ein Lichtstrahl auf eine Probenoberfläche so wird er zum Teil an der Grenzfläche reflektiert (Abbildung 3.3a). Dabei ist zwischen der gerichteten Reflexion (I_R), die nur

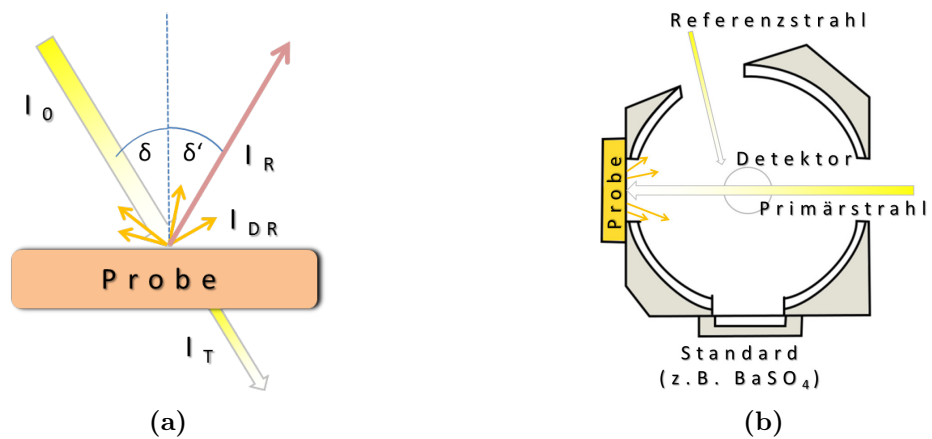


Abbildung 3.3 – (a) Wechselwirkungen elektromagnetischer Strahlung mit einer Probe; I_0 Einfallender Lichtstrahl, I_R gerichtet reflektiertes Licht, δ/δ' Ein-/Austrittswinkel, I_{DR} diffus reflektiertes Licht, A Absorption und I_T durchgestrahltes Licht; (b) Schematischer Aufbau einer Integrationskugel (Ulbricht Kugel) nach [91]

an planaren Oberflächen stattfindet und für welche die Gleichheit von Eintritts- und Austrittswinkel gilt ($\delta = \delta'$) und der ungerichteten diffusen Reflexion (I_{DR}) zu unterscheiden. Die diffuse Reflexion wird zum einen durch die Oberflächenrauigkeit der Probe und zum anderen durch Streuung des Lichtes innerhalb des Materials (z.B. an Korngrenzen in polykristallinen Materialien) hervorgerufen. Ein weiterer Teil des eingestrahnten Lichtes wird außerdem von der Probe absorbiert (A) bzw. im Fall optisch transparenter Proben durchgelassen (Transmission, I_T). Während bei der Untersuchung von Lösungen die Lichtintensität nach der Transmission durch das Medium analysiert wird, greift man bei der Untersuchung unlöslicher und optisch nicht transparenter Proben auf die diffuse Reflexionsspektroskopie zurück.

Ein wesentlicher Bestandteil von Spektrometern zur Detektion diffus reflektierter Strahlung ist die Integrationskugel (Ulbricht Kugel). Deren Aufbau ist schematisch in

Abbildung 3.3b dargestellt. Die Kugel ist innen mit einer weißen Substanz² (z.B. BaSO₄) beschichtet. Die Notwendigkeit der Verwendung eines solchen Aufbaus ergibt sich aus der Tatsache, dass sich diffus gestreutes Licht idealerweise statistisch in alle Raumrichtungen ausbreitet. Nach Bestrahlung der Probe auf der Innenseite der Ulbricht Kugel breitet sich das reflektierte Licht innerhalb dieser aus, wird an der weißen Oberfläche so oft reflektiert bis es auf den Detektor trifft. Der so gestaltete Versuchsaufbau ermöglicht die Erfassung des gesamten, von der Probe reflektierten Photonenstroms.

Aus der Intensität des reflektierten Lichts I_R und der Intensität des Primärstrahls I_0 wird die Reflektivität R_{abs} nach Gleichung (3.6) ermittelt. Die Reflektivität der Probe wird ins Verhältnis zur Reflektivität einer Referenzsubstanz R_{Ref} gesetzt (z.B. BaSO₄), womit sich eine relative Reflektivität R von $R = R_{abs}/R_{Ref}$ ergibt. Eine Auftragung der Reflektivität in Abhängigkeit von der Wellenlänge für eine Probe PCN ist in Abbildung 3.4a dargestellt.

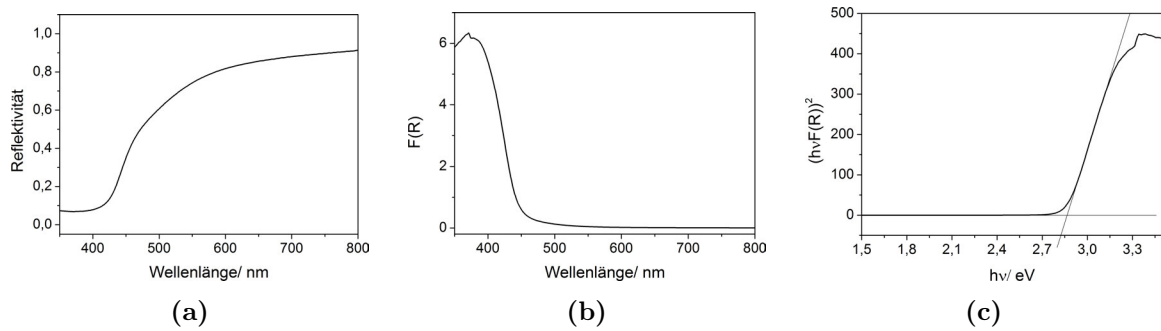


Abbildung 3.4 – (a) Wellenlängenabhängige Reflektivität, (b) Kubelka-Munk-Funktion $F(R_\infty)$ und (c) Tauc-Plot zur Bestimmung der Bandlücke einer PCN Probe

Zur Transformation der gemessenen Reflektivitäten in ein Absorptionsspektrum wird auf die Kubelka-Munk-Funktion, $F(R_\infty)$, zurück gegriffen. Diese stellt einen Zusammenhang zwischen der Reflektivität einer Probe mit unendlicher Dicke, R_∞ , und dem Verhältnis aus Absorptionskoeffizienten, K , und Streukoeffizienten, S , her (Gleichung (3.7)).

$$R_{abs} = \frac{I_R}{I_0} \quad (3.6)$$

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (3.7)$$

²Der Reflexionsgrad muss über einen weiten Wellenlängenbereich nahe 100 % sein.

In Abbildung 3.4b ist das transformierte Reflexionsspektrum aus Abbildung 3.4a zu sehen. Die Kubelka-Munk Funktion, $F(R_\infty)$, ist unter folgenden Bedingungen proportional zur Absorbanz [92]:

- Verwendung monochromatischer Strahlung
- unendliche Dicke der Probe
- geringe Probenkonzentrationen
- Ausschluss von Fluoreszenz
- gleichmäßige Verteilung der Probe

Zur Bestimmung von Bandlücken greift man auf eine Auftragung nach Tauc zurück [93]. Diese basiert auf der Auftragung des Produktes aus $(F(R_\infty)h\nu)^{1/n}$ gegen $h\nu$ und der Konstruktion einer Tangenten an den Wendepunkt dieser Funktion (Abbildung 3.4c)³. Diese Tangente besitzt eine Nullstelle bei einem Wert $h\nu$, der der Größe der Bandlücke E_{bg} entspricht.

3.3 Photokatalytische Testreaktionen

3.3.1 Photokatalytische Wasserreduktion

Die photokatalytische Wasserreduktion wird in einem Versuchsaufbau nach [94] durchgeführt (Abbildung 3.5). Dabei wird unter isochoren und isothermen Messbedingungen der Druckanstieg, der durch freigesetztes Gas im System entsteht, detektiert (Drucksensor Type-P30, DP = 0,1 %, WIKA Alexander WiegandSE & Co. KG, Germany)). Durch massenspektrometrische Untersuchungen erfolgt der qualitative Nachweis von Wasserstoff und die Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit \dot{n} geschieht auf Grundlage des gemessenen Druckanstieges, Δp , unter Verwendung der Idealen Gas Gleichung (Gleichung (3.8)).

Der zu testende Katalysator liegt während des Experiments in Wasser suspendiert im Reaktor vor. Die Temperatur, T , wird über einen Thermostaten reguliert und kann

³Der Parameter n ist abhängig von der Art des Übergangs. Für direkte erlaubte Übergänge ist $n = 1/2$ und für indirekte Übergänge gilt $n = 2$

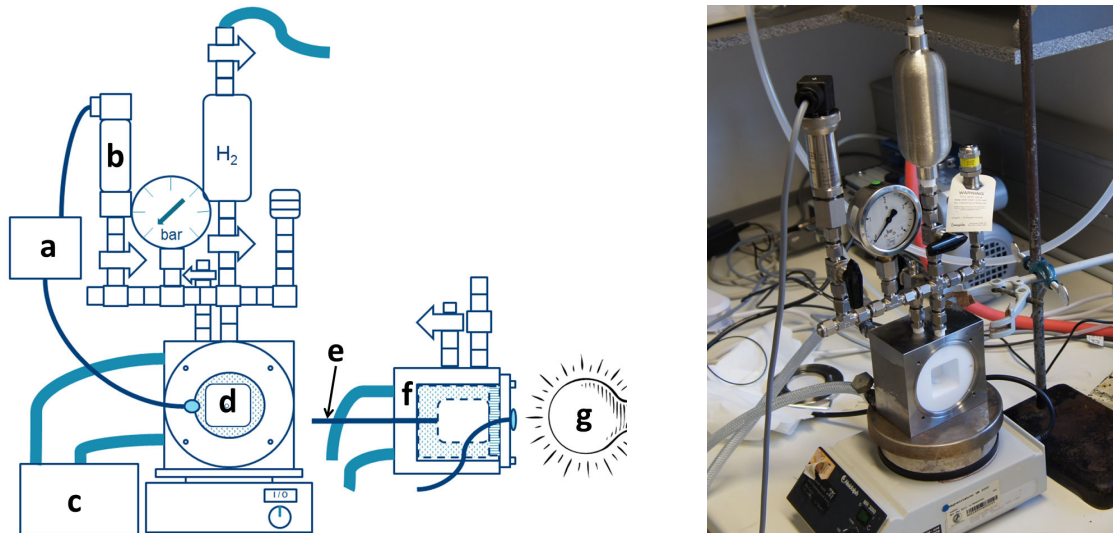


Abbildung 3.5 – Versuchsanordnung zur photokatalytischen Wasserreduktion; **a** Computer zur Messwertaufzeichnung, **b** digitaler Drucksensor, **c** Thermostat, **d** Reaktor mit Quarzglasfenster, **e** Pt100-Thermoelement, **f** doppelwandiger Edelstahlmantel, **g** Lichtquelle

über einer Thermoelement kontrolliert werden. Die Bestrahlung der Suspension erfolgt von der Seite durch ein Quarzglasfenster um gegebenenfalls auch die Transmission von ultraviolettem Licht zu ermöglichen.

$$\dot{n} = \frac{n}{t} = 10^5 \frac{\Delta p \cdot V}{R \cdot T \cdot t} \quad (3.8)$$

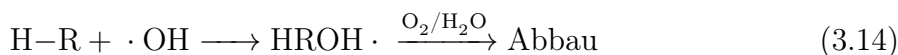
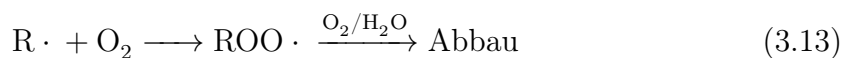
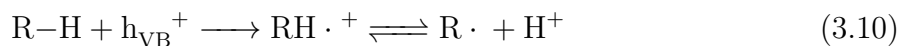
3.3.2 Photoabbau von Rhodamin B

Der Photoabbau von Farbstoffen ist ein weit verbreitetes Experiment, welches die photokatalytische Oxidation von organischen Verschmutzungen in Abwässern simulieren soll. Die Degradation der Farbstoffe an einem Halbleiter kann dabei über verschiedene Mechanismen erfolgen. Durch Einstrahlung von Licht mit geeigneter Wellenlänge können Elektronen aus dem Valenzband eines Halbleiters in das Leitungsband angeregt werden (e_{LB}^-) unter Zurücklassen von Elektronenfehlstellen (Löchern) im Valenzband (h_{VB}^+) (Vgl. Abschnitt 2.2). Aus diesem angeregten Zustand ergeben sich nun verschiedene Reaktionsmöglichkeiten [95]:

- Reaktion von h_{VB}^+ mit an der Oberfläche adsorbierten H_2O zu $\cdot OH$ (Gleichung (3.9))

- Direkte Oxidation des organischen Substrates R–H durch h_{VB}^+ (Gleichung (3.10))
- Reduktion von O_2 durch e_{LB}^- (Gleichung (3.11))

Die in diesen Reaktionen erzeugten Radikale sorgen im Zuge von radikalischen Folgereaktionen (Gleichungen (3.12) bis (3.14)) für den Abbau des organischen Substrates.



Neben der Möglichkeit eines oxidativen Abbaus ausgehend von einer elektronischen Anregung des Halbleiters kann die Zersetzung eines Farbstoffes auch durch elektronische Anregung des selbigen und durch Vermittlung des Halbleiters geschehen [96]. Wie bereits in den Ausführungen zur Photosensibilisierung gesehen (Abschnitt 2.2), ist es möglich einen an die Katalysatoroberfläche adsorbierten Farbstoff durch Einstrahlung von Licht elektronisch anzuregen. Aus diesem angeregten Zustand migrieren Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters (Vgl. Abbildung 2.4a), welche von dort mit Sauerstoff das Superoxid-Radikalanion $O_2^- \cdot$ bilden können, was in weiteren Schritten zum Abbau des Farbstoffs führt. In dieser Arbeit wurde der Farbstoff Rhodamin B (Abbildung 3.6) als Modellsystem zum Photoabbau verwendet. Dieser weist ein Absorptionsmaximum bei

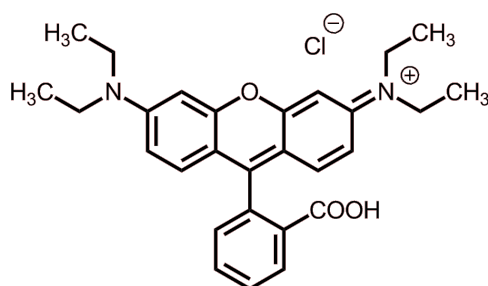


Abbildung 3.6 – Strukturformel von Rhodamin B

554 nm auf. Die Zersetzung dieses Farbstoffes kann auf verschiedene Wege erfolgen. Der

primäre Zersetzungsweg verläuft über eine N-Deethylierung. Das Absorptionsmaximum der dabei entstehenden Produkte ist hypsochrom, d.h. zu geringeren Wellenlängen, im Vergleich zum Rhodamin B verschoben [96] (Rhodamin B ($\lambda_{max} = 554 \text{ nm}$) \rightarrow N,N,N'-Triethyl-Rhodamin ($\lambda_{max} = 539 \text{ nm}$) \rightarrow N,N'-Diethyl-Rhodamin ($\lambda_{max} = 522 \text{ nm}$) \rightarrow N-Ethyl-Rhodamin ($\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$) \rightarrow Rhodamin ($\lambda_{max} = 498 \text{ nm}$)). Im Absorptionsspektrum äußert sich dieser Abbau durch Verringerung der Lichtabsorption bei 554 nm durch Konzentrationsabnahme von Rhodamin B bei gleichzeitiger Zunahme der Absorption im Wellenlängenbereich $< 554 \text{ nm}$ durch Bildung der deethylierten Produkte. Der zweite mögliche Abbauprozess besteht in der Zerstörung des aromatischen Ringsystems. Die dabei entstehenden Produkte absorbieren kein sichtbares Licht, was zur Folge hat, dass bei dieser Art des Abbaus nur eine Verringerung der Absorption von Rhodamin B durch dessen Konzentrationsabnahme zu verzeichnen ist.

3.3.3 Sauerstoffgehaltsbestimmung mittels Fluoreszenzsensor

Für die in dieser Arbeit präsentierten Sauerstoffkonzentrationsmessungen wurde ein optischer Sensor verwendet, der auf dem Prinzip der dynamischen Fluoreszenzlöschung basiert. Das System besteht aus einem Sensor an dessen Ende eine Polymermembran angebracht, in der ein fluoreszierender Farbstoff suspendiert ist, der durch einen Laser zur Fluoreszenz angeregt wird. Häufig handelt es sich bei diesem Farbstoff um einen Ruthenium-Komplex (z.B. Tris(1,10-phenantrolin)ruthenium(II) [97]) Bei Anwesenheit von Sauerstoff im umgebenden Medium wird die Fluoreszenz gelöscht [98]. Der Sensor besteht aus einem Glasfaserbündel, was es ermöglicht die Anregung der Fluoreszenz sowie Detektion der emittierten Strahlung mit einem Sensorelement durchzuführen (Abbildung 3.7). Für die auftretende Fluoreszenzlöschung gilt die Stern-Volmer-Gleichung (Gleichung (3.15)) [100]. Diese beschreibt das Verhältnis der Fluoreszenzintensität eines Fluorophors in Abwesenheit eines Quenchers, F_0 , zur Fluoreszenzintensität bei Anwesenheit eines solchen, F , in Abhängigkeit von der Konzentration des Quenchers, $[Q]$. Die Proportionalitätskonstante wird als Stern-Volmer-Konstante, K_{SV} , bezeichnet. Bei der Stern-Vollmer-Konstante handelt es sich um eine Gleichgewichtskonstante das Assoziationsgleichgewicht von Fluorophor und Quencher ($F + Q \rightleftharpoons FQ$). Dies bedeutet, dass diese Konstante und damit auch die Messung der Sauerstoffkonzentration temperaturabhängig ist. Aus diesem Grund müssen die Messungen bei konstanter Temperatur

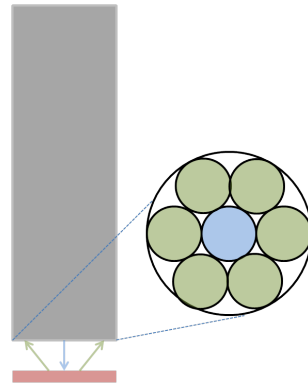


Abbildung 3.7 – Schematische Darstellung eines fluoreszenzbasierten Sauerstoffsensors (nach [99]): Sensorkörper (grau) mit Polymerschicht, in der Fluorophor suspendiert ist (rot); Vergrößerung zeigt den Sensorquerschnitt mit Bündel aus optischen Fasern, wobei die zentrale Faser (blau) den Fluorophor anregt die äußeren (grün) das emittierte Fluoreszenzlicht detektieren.

durchgeführt werden bzw. erlaubt die Verwendung eines zusätzlichen Temperatursensors eine automatische Temperaturkorrektur.

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} \cdot [Q] \text{ mit } K_{SV} = \frac{[FQ]}{[F][Q]} \quad (3.15)$$

Kapitel 4

Kohlenstoffnitrid Komposite in ZnCl_2 basierten Lösemittelsystemen

4.1 Motivation und Synthese

Wie bereits im Abschnitt 2.1 dargelegt, synthetisierte Bojdys [24] in einer LiCl/KCl -Schmelze ein vergleichsweise kristallines Kohlenstoffnitrid, das später als Poly(triazinimid) (PTI) mit interkalierten Li^+ und Cl^- Ionen identifiziert wurde ($\text{PTI}/\text{Li}^+\text{Cl}^-$) [25].

Im Vergleich zu dieser klassischen ionischen Salzschnmelze soll im Folgenden die Synthese von Kohlenstoffnitriden in Schmelzen mit höherem kovalenten Anteil untersucht werden, die in der Regel niedrigere Schmelztemperaturen aufweisen. In diesem Kapitel wird die Synthese in ZnCl_2 haltigen Systemen vorgestellt, da bekannt ist, dass ZnCl_2 sehr gute Lösungseigenschaften für organische Amino- und Cyanoverbindungen aufweist [18], die auf Lewis Säure-Base Wechselwirkungen zwischen Zink und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff ($\text{Zn}\leftarrow\text{N}$) beruhen. Gebräuchliche Ausgangsstoffe für die Kohlenstoffnitridsynthese, wie Cyanamid, Dicyandiamid, Harnstoff oder Melamin verfügen über diese Art von Funktionalitäten. Hier fiel die Wahl auf Melamin, da dessen Kondensationstemperatur (335°C , Abbildung 2.2) über den Schmelztemperaturen der Mischungen liegt ($< 300^\circ\text{C}$, Tabelle 4.1). Damit ist gewährleistet, dass sich die Schmelze vor dem ersten Kondensationsschritt des Melamins bildet und die Ausgangsstoffe löst.

Tabelle 4.1 – Zusammensetzung und Schmelzpunkte der verwendeten $ZnCl_2$ haltigen Salzmischungen

Gemisch A/B/(C)	Masseanteil			Molanteil		Bezeichnung
	A	B	C	$ZnCl_2$	$T_m, ^\circ C$ [7]	
$ZnCl_2$	100	0,0	0,0	1,00	318	Zn-CN
LiCl/ $ZnCl_2$	8,5	91,5	0,0	0,77	294	LiZn-CN
NaCl/ $ZnCl_2$	23,7	76,3	0,0	0,58	270	NaZn-CN
KCl/ $ZnCl_2$	36,3	63,7	0,0	0,49	230	KZn-CN
CsCl/ $ZnCl_2$	48,3	51,7	0,0	0,58	263	CsZn-CN
NaCl/KCl/ $ZnCl_2$	10,7	13,8	75,5	0,60	203	NaKZn-CN
LiCl/KCl	45,0	55,0	0,0	0,00	350	LiK-CN

4.2 Struktur

Nach Reaktion des Melamins in Anwesenheit der Salzmischungen und anschließenden Waschschritten mit EtOH, Wasser und 1M HCl (Synthesevorschriften siehe Abschnitt A.2) erhält man von hellgelben über orangefarbene bis hin zu braune Produkte in Abhängigkeit von der verwendeten Salzmischung (Abbildung 4.5). Die diversen Waschschrritte wurden eingesetzt um das Produkt weitestmöglich von niedermolekularen organischen Verbindungen und Salzurückständen frei zu waschen.

Bezüglich ihres Kohlenstoff- zu Stickstoff-Verhältnisses (0,59 – 0,61, Tabelle 4.2) ähneln die Produkte dem in LiCl/KCl (LiK-CN) hergestellten. Die ermittelten Werte liegen unter denen für den theoretischen Wert von 0,64 für Kohlenstoffnitrid mit der idealisierten Molekülformel C_3N_4 . Diese Tatsache deutet, zusammen mit Wasserstoffgehalten von bis zu 3,1 %, darauf hin, dass die Materialien erhebliche Mengen wasserstoffhaltige funktionelle Gruppen ($-NH_x$, $-OH$) enthalten. Zu bis zu 18 % bestehen die Materialien aus Atomen die nicht durch Verbrennungsanalyse detektiert werden können. Dabei zeigen Untersuchungen mittels EDS und XPS, dass es sich dabei um Zink (3–5 %), Cl (1–3 %) und Sauerstoff (10–15 %) handelt. Das zeigt, dass trotz der intensiven Waschschrritte, sogar im sauren Medium, keine quantitative Entfernung von Fremdatomen (insbesondere Zink und Chlor) möglich ist bzw. die Waschschrritte zu einer Sauerstoffzunahme im Produkt führen. Die Tatsache, dass es sich bei den Produkten um Kohlenstoffni-

Tabelle 4.2 – Elementare Zusammensetzung und spezifische Oberflächen nach BET-Modell, S_{BET} , von $MZn-CN$ ($M = Li, Na, K, Cs$) bzw. $LiK-CN$

	C, %	N, %	H, %	C/N	100-C-N-H	$S_{BET}, m^2 g^{-1}$
LiZn-CN	30,6	50,8	2,7	0,60	15,9	20
NaZn-CN	29,6	49,1	3,0	0,60	18,3	193
KZn-CN	30,1	49,2	3,1	0,61	16,0	42
CsZn-CN	30,2	49,8	3,1	0,59	16,5	68
NaKZn-CN	29,7	50,3	3,1	0,59	16,9	71
Zn-CN	31,5	52,5	2,9	0,60	13,1	58
LiK-CN	27,0	43,8	1,8	0,62	27,4	43

tride handelt, lässt sich bereits mithilfe der FTIR Spektren untermauern (Abbildung B.1). So weisen diese für Kohlenstoffnitride typische Schwingungsbanden auf (Tabelle 4.3). Diese sind zum einen ausgeprägte Absorptionsbanden im Bereich von 1200 cm^{-1}

Tabelle 4.3 – Zuordnung der IR Absorptionsbanden von $Zn-CN$ exemplarisch für $MZn-CN$ Materialien; ν Streckschwingung, δ Deformationsschwingung, o.o.p.- out of plane

Wellenzahl, cm^{-1}	Zuordnung [101, 102]
3446, 3352, 3153	$\nu(NH_x)$
3000 – 2200	$\nu(N=C-O-H)$
1619	$\delta(-NH_2)$
1590, 1450	$\nu(C=N)$
1362, 1257, 1216, 1175	$\nu(C-N)$
802	Triazin Ringschwingung o.o.p.
638	$\delta(CN_{Ring})$ o.o.p.

bis 1600 cm^{-1} verursacht durch CN-Streckschwingungen und zum anderen charakteristische Schwingungsbanden des Triazinrings um 800 cm^{-1} und 635 cm^{-1} [101, 102]. Breite Absorptionsbanden zwischen 3500 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} resultieren aus der Anwesenheit von Amino- bzw. Imidgruppen. Des weiteren werden Hydroxylgruppen durch eine breite Bande zwischen 2200 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} angezeigt, was die Wasserstoffgehalte von bis zu 3,1 % erklärt.

Allgemein erkennt man deutliche Unterschiede bei der Breite der Schwingungsbanden. So zeigen sich separierte Schwingungsbanden für Zn-CN, LiZn-CN und KZn-CN während NaZn-CN, NaKZn-CN und CsZn-CN breite, überlappende Banden aufweisen. Anhand dessen kann bereits vermutet werden, dass es strukturelle Unterschiede zwischen den beiden Gruppen geben muss. Die definierte Bandenstruktur in der ersten Gruppe kann durch eine bessere Fernordnung in den Materialien verursacht werden, die aufgrund von Symmetrienerhöhungen diese Art von Spektrum hervorbringt während die zweite Gruppe mutmaßlich stärker ungeordnet ist und demzufolge wegen niedrigerer Symmetrie eine weniger gut aufgelöste Bandenstruktur hervorbringt. Diese strukturellen Unterschiede lassen sich mittels Röntgenpulverdiffraktometrie deutlich ausmachen (Abbildung 4.1).

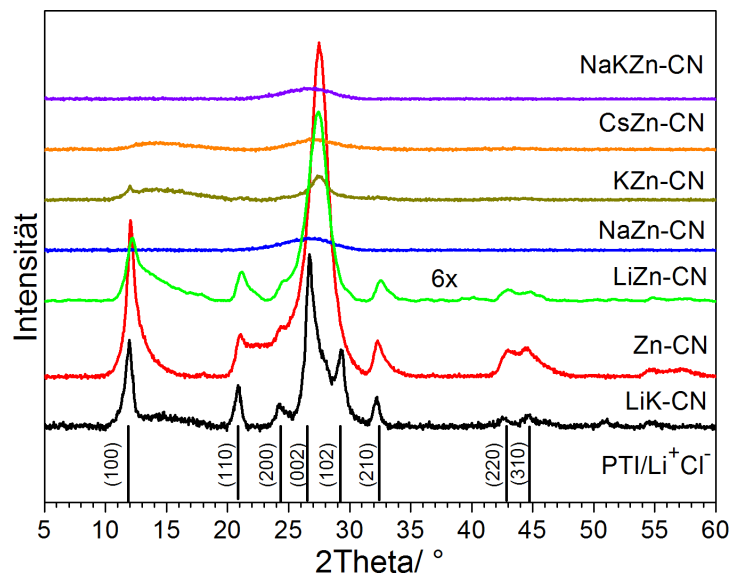


Abbildung 4.1 – Röntgenpulverdiffraktogramme von $MZn-CN$ ($M = Li, Na, K, Cs$) bzw. $LiK-CN$; Positionen der intensivsten Reflexe von PTI/Li^+Cl^- nach [24, 25]

Man erkennt für alle Produkte im Bereich um $27^\circ 2\Theta$ einen Reflex, der als (002)-Reflex für graphitische Systeme indiziert wird [103] und repräsentiert damit die Stapelung der Kohlenstoffnitridschichten in c-Richtung. Die Breite dieses Reflexes variiert dabei deutlich, was auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass die Breite eines Röntgenreflexes unter anderem von der Größe der Kristallite abhängt [104]. Gleiches gilt für den charakteristischen (100)-Reflex bei ca. $12^\circ 2\Theta$, wobei dieser auf Grund seiner geringen relativen Intensität im Vergleich zum Hauptreflex für einige der schwach geordneten Materialien teilweise gar nicht mehr zu beobachten ist. Man kann deutlich erkennen, dass NaZn-

CN, CsZn-CN und NaKZn-CN ausschließlich amorph vorliegen, während LiZn-CN und Zn-CN einen ausgeprägten Ordnungsgrad aufweisen. Die Diffraktogramme der zuletzt genannten Produkte weisen starke Ähnlichkeiten zum Produkt LiK-CN auf, welches als Poly(triazinimid)/Li⁺Cl⁻ (PTI/Li⁺Cl⁻) [25] charakterisiert werden kann. Beim Vergleich der Reflexpositionen mit dem Referenzmuster fällt auf, dass die (hkl)-Reflexe mit $l \neq 0$ zu höheren Beugungswinkeln verschoben sind, was auf einen verringerten interplanaren Abstand zurückzuführen ist. Dies ist eine Folge des hier angewandten sauren Waschschrittes, der so in der ursprünglichen Synthese nicht vorgesehen ist. So ist bekannt, dass die Aktivierung von PTI/Li⁺Cl⁻ mit Salzsäure zu Veränderungen in der graphitischen Struktur und zu einer Verringerung des interplanaren Abstandes führt [26]. Darüber hinaus fällt auf, dass die hk0-Reflexe von Zn-CN und LiZn-CN unsymmetrisch sind. Dies ist ein Charakteristikum für turbostratisch fehlgeordnete Materialien [105, 106]. Dies erklärt auch das Fehlen des (102)-Reflexes, da in Materialien mit turbostratischer Fehlordnung keine hkl-Reflexe mit $l \neq 0$ und h und/oder $k > 0$ beobachtet werden können. Das Diffraktogramm von KZn-CN zeigt zum einen definierten (100)- und (002)-Reflexe zum anderen jedoch auch Halos was darauf hindeutet das in diesem Material zwei Polymorphe unterschiedlicher Kristallinität nebeneinander vorliegen.

Nachdem die Identifizierung der Kohlenstoffnitrid-Phase für die amorphen Produkte mittels PXRD nicht möglich ist, wurden an CsZn-CN exemplarisch XPS Messungen durchgeführt. Die Entfaltung des C1s-Spektrums ergibt drei Signale (Abbildung 4.2a). Während das Signal bei 285,0 eV aus oberflächlichen Kohlenstoffverunreinigungen, die bei XPS Messungen nicht zu vermeiden sind, resultiert und nicht der eigentlichen Probe zugerechnet wird¹, kann das Hauptsignal bei 288,2 eV CN₃- Bindungen zugeordnet werden [107]. Das schwache Signal bei 283,3 eV resultiert aus carbidischen Verunreinigungen². Das N1s-Spektrum (Abbildung 4.2b) besteht aus drei Signalen: bei 401,2 eV (NH_x), 399,7 eV (C=N=C) und 397,6 eV (deprotonierte N-Atome). Die chemischen Verschiebungen der Signale entsprechen den berechneten Werten für PTI/Li⁺Cl⁻ [28]. Das C/N-Verhältnis von 0,59 ist charakteristisch für Poly(triazinimid) [25] und damit geringer als für stöchiometrisches C₃N₄. Darüber hinaus ergibt sich für das Verhältnis der Flächeninhalte des NH_x-Signals zum C=N=C-Signal ein Wert 0,49, der das molare Ver-

¹Aus diesem Grund wird in den folgenden Kapiteln nicht mehr auf dieses Signal eingegangen.

²Diese könnten während der Messung durch Beschuss mit der Elektronenkanone, die zur Ladungskompensation eingesetzt wird, entstehen.

hältnis von aminischem zu heterocyclischem Stickstoff widerspiegelt. Dieses Verhältnis kommt dem für ideales PTI mit der Summenformel $[(C_3N_3)_2(NH)_3]_n$ (Abbildung 4.2c) sehr nahe. Anhand des $N1s$ -Spektrums kann das Vorliegen einer Heptazin basierten Struktur ausgeschlossen werden, da in diesem Fall das zuletzt genannte Verhältnis deutlich geringer ausfallen würde und das Signal des Amino-Stickstoffs schwächer sein müsste [107].

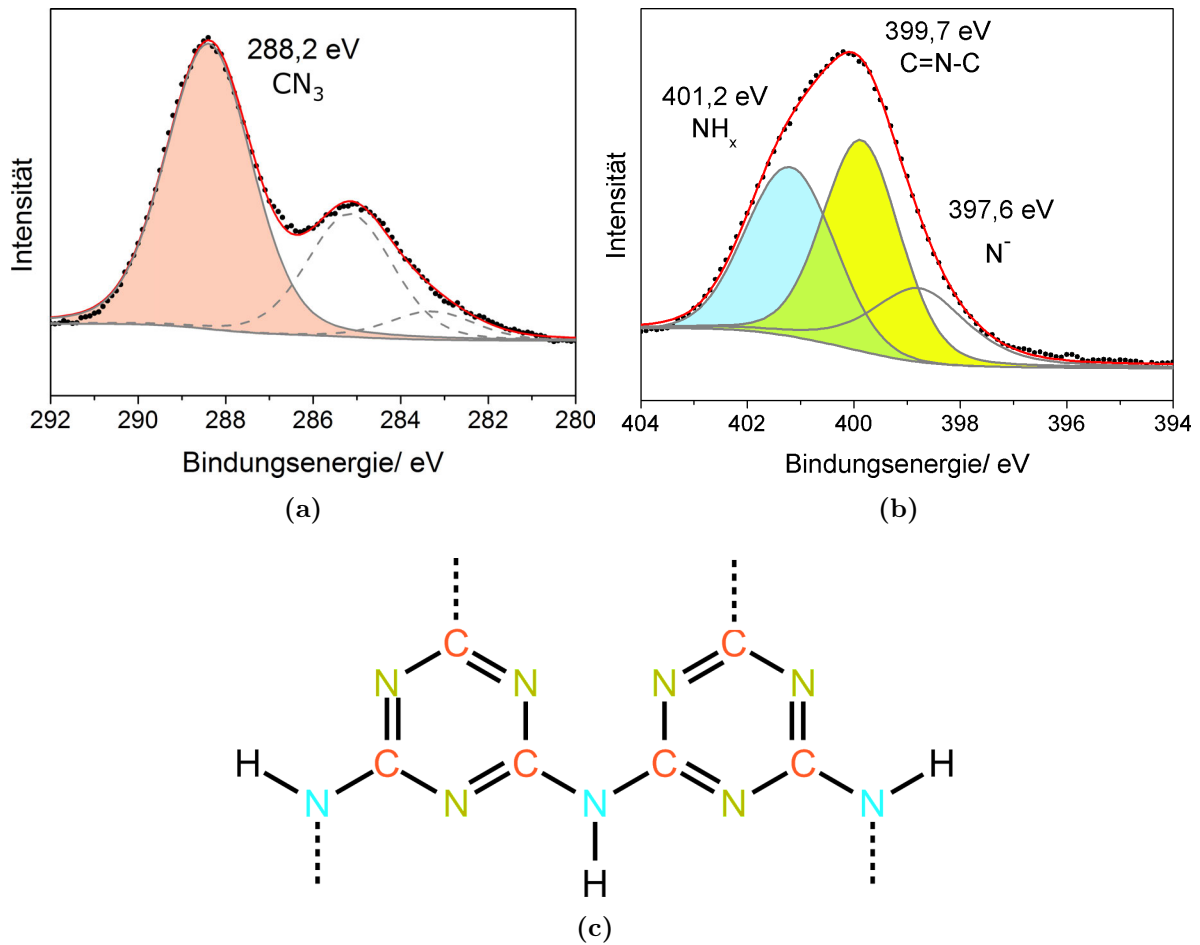


Abbildung 4.2 – XP- Spektren von CsZn-CN: (a) $C1s$ und (b) $N1s$; (c) Wiederholungseinheit von PTI $(C_3N_3)_2(NH)_3$; Farbe der XPS-Peaks in (a) und (b) korrespondiert mit der Farbe der Atome in (c)

Des Weiteren lässt sich durch die XPS Analyse die Anwesenheit von Sauerstoff, Zink und Chlor in der Probe nachweisen. Das $O1s$ -Signal (Abbildung 4.3a) besteht aus drei überlagerten Anteilen: ein Signal bei 529,3 eV, charakteristisch für Metalloxide [108], ei-

nes bei 531,5 eV, welches die Anwesenheit von OH-Gruppen indiziert [109] und ein letztes bei 533,0 eV, dass weitestgehend adsorbiertem Wasser zugeschrieben werden kann [110]. Unter Beachtung des $Zn3p$ -Spektrums (Abbildung 4.3b) zeigt sich, dass das Material ne-

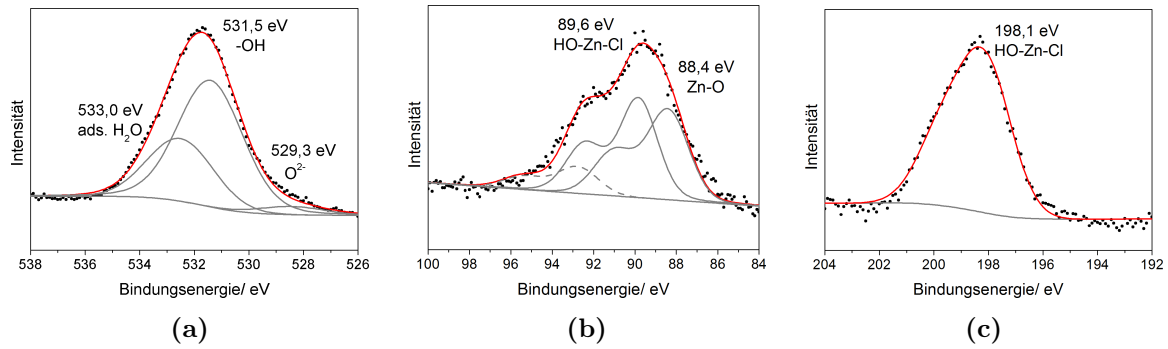


Abbildung 4.3 – XP- Spektren von CsZn-CN: (a) O1s, (b) Zn3p und (c) Cl2p

ben der Kohlenstoffnitridphase, zwei verschiedene Zinkverbindungen enthält. Zum einen kann die Anwesenheit von Zink(II)oxid anhand des $Zn3p_{3/2}$ -Peaks bei 88,4 eV [111] und dem oben erwähnten korrespondieren oxidischen Sauerstoff-Peak geschlossen werden und zum anderen erkennt man ein weiteres Zn-Signal bei höheren Bindungsenergien (89,6 eV) was auf elektroneivere Bindungspartner schließen lässt. Unter Beachtung des $Cl2p_{3/2}$ -Peaks (Abbildung 4.3c) bei 198,1 eV legt das den Schluss nahe, dass Zink zumindest zum Teil an Chlor gebunden sein muss, sodass es sich bei der weiteren Zink-Spezies mit hoher Wahrscheinlichkeit um ein Zinkhydroxychlorid handelt ($Zn(OH)Cl$), welches aus der Hydrolyse des verwendeten Zinkchlorids hervorgeht. Interessanterweise konnte nach Abtragen der Probenoberfläche durch Argon-Ionen-Beschuss das Vorhandensein von $ZnCl_2$ festgestellt werden. Dies manifestiert sich durch neue Signale sowohl im Cl - (199,5 eV [112]) als auch im Zn -Spektrum (91,4 eV)(Abbildungen 4.4a und 4.4b) [112]. Die Präsenz von $ZnCl_2$ zeigt deutlich, die starke Interkalation von Zink in der Struktur. So kann vermutet werden, dass $ZnCl_x$ Spezies durch Triazin-Ringe koordiniert und stabilisiert werden, vergleichbar mit dem von Schnick et. al publizierten Zink-Melam-Komplex, $Zn[C_6N_{11}H_9]Cl_2$ [113].

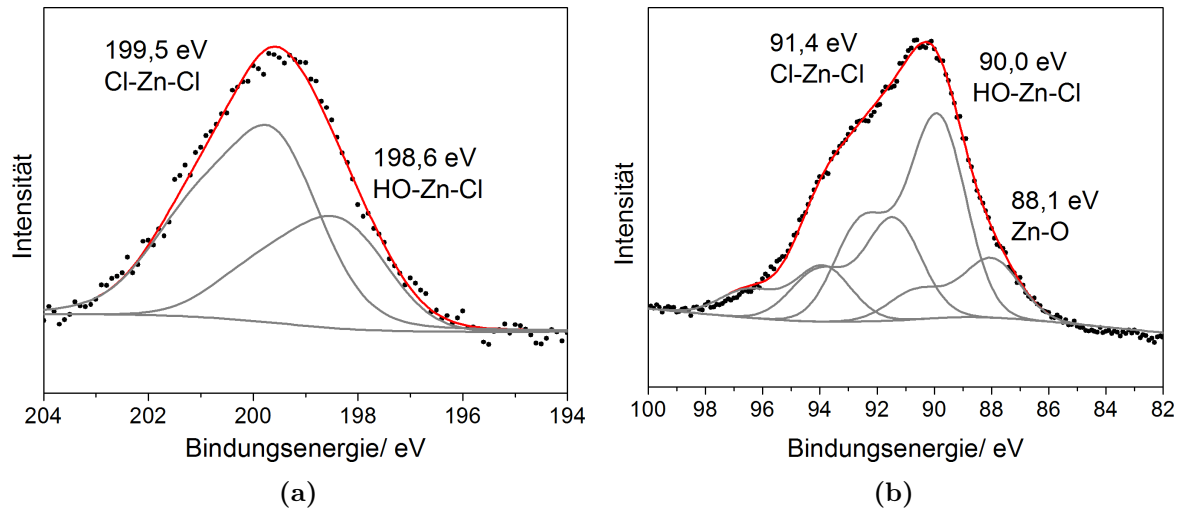


Abbildung 4.4 – XP- Spektren von CsZn-CN nach Ar-Ionen-Beschuss: a) $\text{Cl}2\text{p}$, b) $\text{Zn}3\text{p}$

4.3 Strukturbildung von Kohlenstoffnitriden in ZnCl_2 -Schmelzen

Die unterschiedliche Ausprägung der Fernordnung in den Materialien (Abbildung 4.1) äußert sich in der Ausbildung verschiedener Partikelmorphologien. So zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen, dass die Proben höherer Kristallinität, Zn-CN und LiZn-CN , dichte Plättchen, mit Durchmessern von 100 nm–200 nm ausbilden, und auf der anderen Seite die amorphen Produkte, NaZn-CN , CsZn-CN und NaKZn-CN , aus 30 nm bis 70 nm großen Nanopartikeln bestehen (Abbildung 4.5). KZn-CN verhält sich, wie bereits im Diffraktogramm gesehen (Abbildung 4.1), polymorph. Es lassen sich sowohl Plättchen, in der Größenordnung von $1\ \mu\text{m}$ bis $2\ \mu\text{m}$, als auch agglomerierte Nanopartikeln von circa 300 nm Durchmesser finden. Ausgehend von den Ergebnissen der Röntgendiffraktion und der mikroskopischen Untersuchungen lässt sich zusammenfassen, dass der Anteil von ZnCl_2 einen maßgeblichen Einfluss auf den Ordnungsgrad und damit verbunden, auf die Morphologie der erhaltenen Produkte hat. Bei Verwendung von Salzmischungen mit einem molaren Anteil von bis zu 60 % ZnCl_2 (Vgl. Tabelle 4.1) erhält man Produkte, die aus amorphen Nanopartikeln bestehen, wohingegen eine Zunahme des Zinkchloridanteils unter Ausbildung der oben gezeigten Plättchenmorphologie zu kristallinen Phasen führt.

Die Ursache dafür könnte in der Struktur der Schmelze liegen. So konnte nachgewiesen werden, dass eine ZnCl_2 -Schmelze eine polymere Struktur aus eckenverknüpften

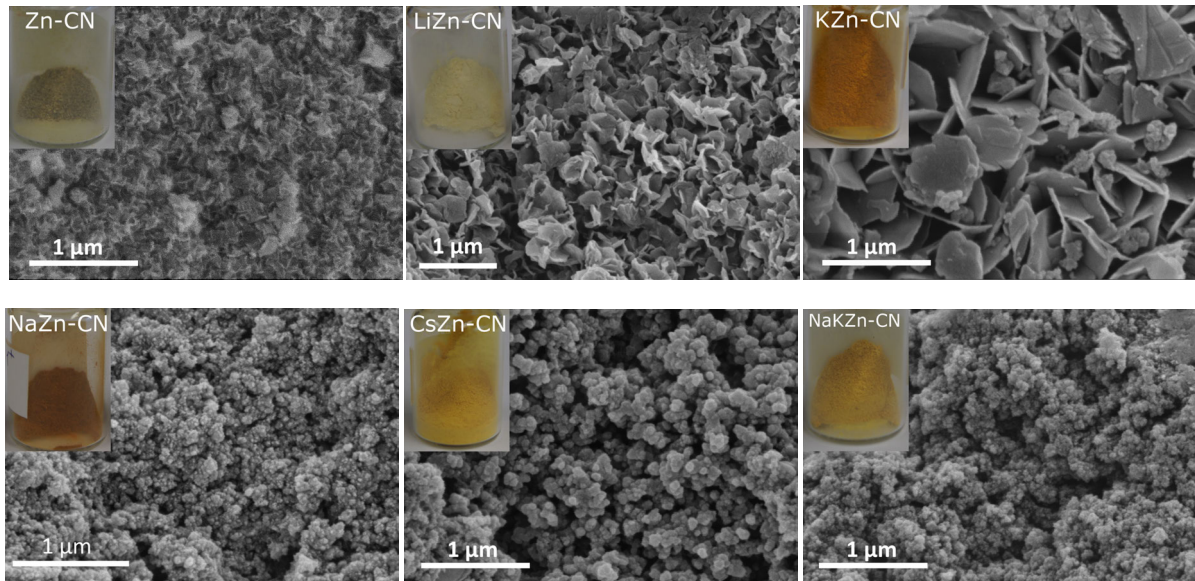


Abbildung 4.5 – REM-Aufnahmen von MZn-CN: a) Zn-CN, b) LiZn-CN, c) KZn-CN, d) NaZn-CN, e) CsZn-CN und f) NaKZn-CN

$ZnCl_4$ Tetraedern ausbildet [114]. Des Weiteren wurde berichtet, dass es in Schmelzen aus Alkalimetallchloriden und Zinkchlorid zum Aufbrechen dieser Netzwerkstrukturen kommt und in der Schmelze zunehmend kleinere Oligomere bis hin zu $ZnCl_4^{2-}$ -Ionen vorliegen. Im gleichen Zuge resultiert die stärkere Dissoziation in einer Verringerung der Lewis-Acidität [115]. In der Konsequenz bedeutet das, dass die Schmelzen mit hohem $ZnCl_2$ -Anteil, reines $ZnCl_2$ und $LiCl/ZnCl_2$, aufgrund der höheren Lewis-Acidität, die Ausgangsstoffe und Intermediate besser lösen, die Entmischung von Schmelze und Polymer langsamer stattfindet und damit eine Kristallisation der Produkte fördern. Im Gegensatz dazu kommt es in den basischeren Schmelzen von $NaCl/ZnCl_2$, $KCl/ZnCl_2$ und $CsCl/ZnCl_2$ zu schwächeren Säure-Base-Interaktionen, gefolgt von schnellerer Übersättigung der Schmelze und damit zur Bildung vorwiegend amorpher Nanopartikel. In einigen Fällen kommt es dabei zu einer spinodalen Entmischung des Polymers und der Salzschnmelze, die in einer Einbettung von Polymer Nanopartikeln in die kontinuierliche Salzphase mündet. Nach dem ersten Waschschrift mit Wasser wird ein wesentlicher Teil der Salze entfernt und ein mikroporöses Netzwerk aus Partikeln, verbunden durch Zinkcluster bleibt zurück (Abschnitt 4.4.2). Diese Struktur kollabiert jedoch bei Einwirkung von Säuren. Soweit konnte gezeigt werden, dass durch Wahl des verwendeten Eutektikums die Struktur der Materialien variiert werden kann.

Durch Änderung verschiedener Syntheseparameter sollten weitere Informationen über den Bildungsmechanismus und den Einfluss auf die Struktur der Produkte erhalten werden. Für diese Studie wurde das System $NaCl/ZnCl_2$ /Melamin hinsichtlich des Einflusses von Synthesetemperatur ($400\text{ °C} - 600\text{ °C}$), Heizrate ($2,5\text{ Kmin}^{-1} - 40\text{ Kmin}^{-1}$), Synthesedauer ($2\text{ h} - 10\text{ h}$) und Melaminkonzentration (Melamin/Salz-Verhältnis 1:1 bis 1:20) untersucht. Dabei fällt zuerst auf, dass die Mikrostruktur der Materialien bereits bei einer Synthesetemperatur von 400 °C vollständig ausgeprägt ist, wie anhand der REM-Aufnahmen und der Pulverdiffraktogramme in Abbildung B.2 zu sehen ist. Dies bedeutet wiederum, dass der Polymerisationsgrad der Produkte bereits bei 400 °C soweit vorangeschritten ist, dass es zur Phasenseparation zwischen Polymer und Schmelze kommt. Nichtsdestotrotz schreitet die Kondensation mit weiter ansteigender Temperatur fort. Dies lässt sich dem zunehmenden C/N-Verhältnis mit steigender Reaktionstemperatur entnehmen- von 0,59 (400 °C) auf 0,61 (600 °C). Damit einher geht ein Farbübergang (von weiß, über gelb, nach braun, Abbildung B.2a) durch Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Wellenlängen, d.h. einer Reduzierung der Bandlücke, und Zunahme struktureller Defekte im Material [101].

Da die Morphologie und Kristallinität der Produkte durch die Löslichkeit der Kondensationsprodukte in der Schmelze gegeben ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Melaminkonzentration beide Eigenschaften beeinflusst. So resultiert die Verwendung hoher (1:1) als auch geringer Melamin Konzentrationen (1:10 und 1:20) in kristallinen Produkten wie an den definierten und vergleichsweise schmalen Beugungsreflexen der dazu gehörigen Diffraktogramme zu sehen ist (Abbildung 4.6d). Diese Phasen bilden Plättchen aus Abbildungen 4.6a und 4.6c, wobei der Durchmesser zwischen $0,5\text{ }\mu\text{m} - 2,0\text{ }\mu\text{m}$ (1:1 und 1:10) variiert und bei sehr geringen Melaminkonzentration (1:20) auf bis zu 50 nm absinkt. Obwohl die Produkte Ähnlichkeiten aufweisen, ist anzunehmen, dass dem zwei verschiedene Mechanismen zu Grunde liegen. Bei sehr hohen Melamin-Konzentrationen (1:1) wird der Hauptteil des $ZnCl_2$ von Melamin in Form von Donor-Akzeptor Komplexen gebunden. Aus diesem Grund bildet sich keine Schmelze und die Reaktion läuft in fester Phase ab. Auf der anderen Seite kommt es bei niedrigen Melamin Konzentration im Reaktionsgemisch (1:10 und 1:20) zum Auflösen des zuerst gebildeten Zinkkomplexes in der Salzschnmelze. Die Kondensationreaktion findet in Lösung statt und wird von der Bildung der Keime und anschließender Kristallisation gefolgt. Bei mäßigen Melaminkonzentrationen (1:2 und 1:5) erhält man amorphe Nanopartikel mit einem

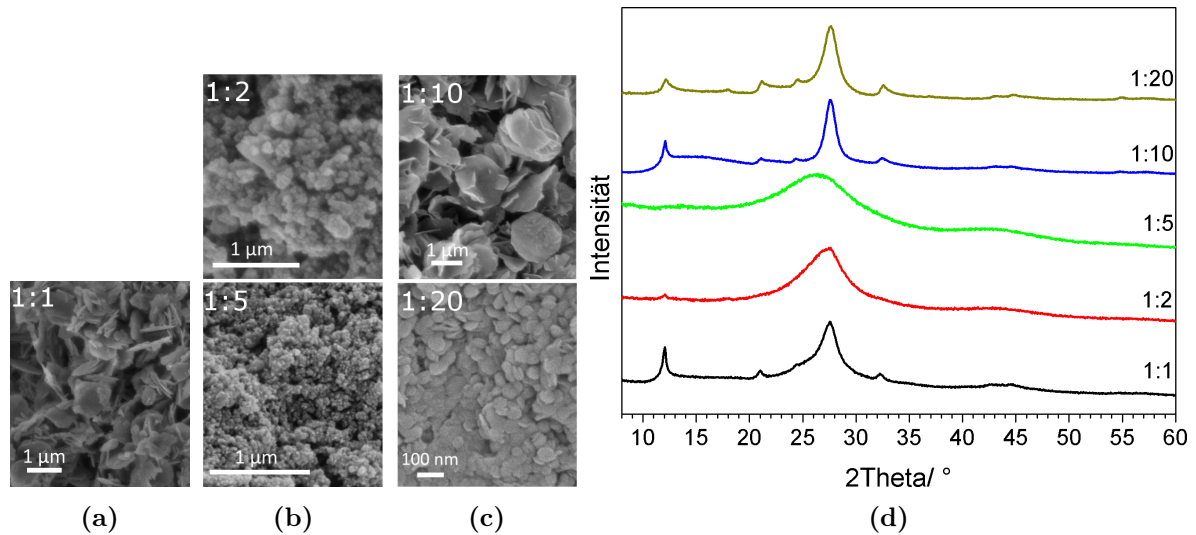


Abbildung 4.6 – REM-Aufnahmen und Röntgenpulverdiffraktogramme von NaZn-CN bei Verwendung verschiedener Precursor-Salz Masseverhältnisse: a) 1:1, b) 1:2 und 1:5, c) 1:10 und 1:20; d) Röntgenpulverdiffraktogramme

Durchmesser von 50 nm bis 100 nm (Abbildung 4.6b). Hier kommt es zu einer schnellen Übersättigung der Salzschnmelze mit gebildeten Polymer-Keimen was eine ausgeprägte Kristallisation verhindert und somit in amorphen Partikeln resultiert.

Bei Synthesen in reinem $ZnCl_2$ bilden sich, vorallem bei Verwendung niedriger Melamin-Konzentrationen (1:10 und 1:20), aufgrund hoher thermodynamischer Stabilität, kristalline Zinkcyanamid-Phasen ($Zn(CN_2)$). Damit ist gezeigt, dass $ZnCl_2$ -Schmelzen ein sehr reaktives Lösungsmittel darstellen, deren Reaktivität durch Zusatz von Alkali-halogeniden in Grenzen verringert werden kann. Während $Zn(CN_2)$ sich durch verdünnte Säuren aus dem Produkt entfernen lässt, kann es andererseits auch bei $400^\circ C$ oxidiert werden, sodass man in einem einfachen Prozess PTI/ ZnO -Komposite erzeugen kann (Partikelgröße: 13 ± 2 nm, Abbildung 4.7).

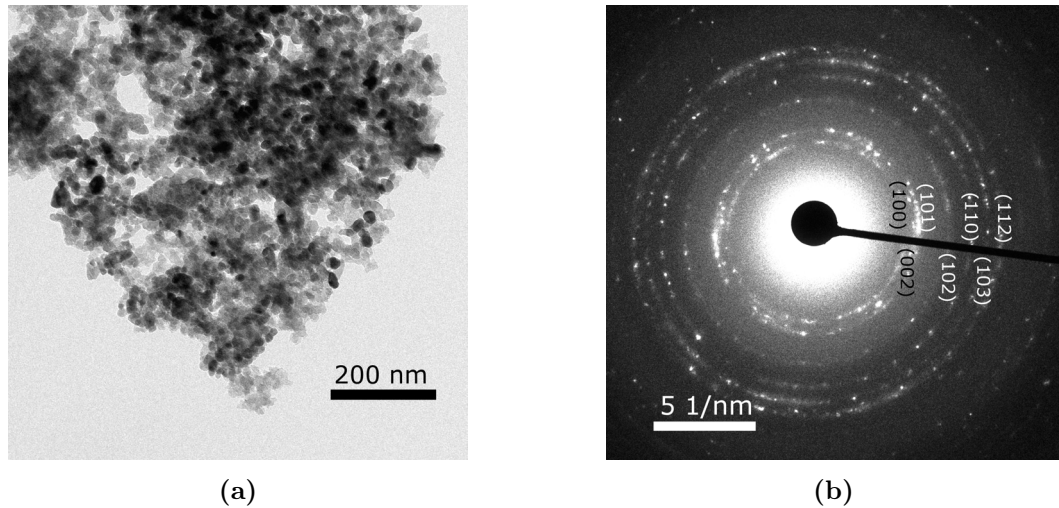


Abbildung 4.7 – Elektronenmikroskopische Untersuchungen an PTI/ZnO: (a) TEM-Aufnahme und (b) Fast Fourier Transform (FFT) Abbildung von PTI/ZnO mit Beugungsmuster von ZnO

4.4 Eigenschaften und Anwendung

4.4.1 Optische Eigenschaften

Neben der strukturellen Charakterisierung wurden die optischen Absorptions- und Emissionseigenschaften von MZn-CN ($M = \text{Li, Na, K, Cs}$) mit denen von LiK-CN verglichen. LiK-CN weist eine Absorptionskante bei 435 nm auf, einhergehend mit einem Emissionsmaximum bei der gleichen Wellenlänge (Abbildung 4.8). Dies ist auf einen $\Pi \rightarrow \Pi^*$ Übergang zurückzuführen. Darüber hinaus erkennt man einen Anstieg der Absorption bereits vor der eigentlichen Absorptionskante um 450 nm. Dies wird durch einen $n \rightarrow \Pi^*$ Übergang hervorgerufen, der für ideal symmetrische Systeme verboten ist, jedoch wird dieses Verbot durch strukturelle Defekte teilweise aufgehoben [101]. Das Maximum des Emissionspektrums hat die gleiche Wellenlänge wie die Absorptionskante. Alle Materialien, außer LiZn-CN , zeigen einen Anstieg der optischen Absorption jenseits der Absorptionskante von LiK-CN . Das Erscheinungsbild dieser Spektren erinnert dabei an die von dyadischen Materialien wie C@TiO_2 [116]. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch Kombination zweier Materialien entstehen, die über ein gemeinsames elektronisches System verfügen [116]. Im Vergleich zu LiK-CN ist die Photolumineszenz vernachlässigbar klein, was zum Beispiel auf strahlungslose Übergänge bei der Relaxati-

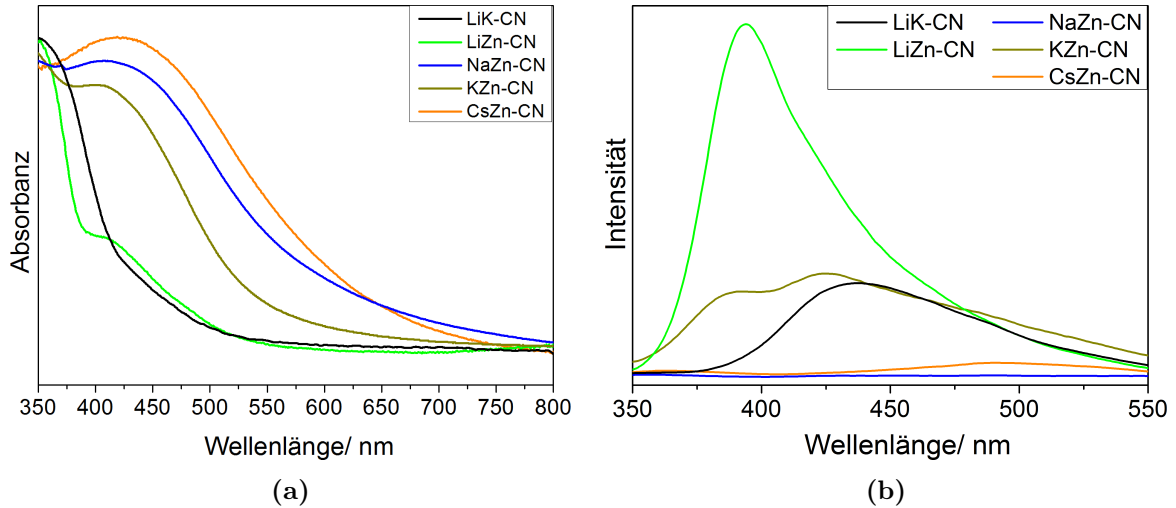


Abbildung 4.8 – Absorptions- und Emissionsspektren von $MZn-CN$ ($M = Li, Na, K, Cs$): (a) Absorptionsspektren und (b) Photolumineszenzspektren (Anregungswellenlänge 300 nm)

on schließen lässt. Dies kann entweder die Ladungstrennungen an Heterostrukturen sein oder die Rekombination von Ladungsträgern an Defekten im Material. $LiZn-CN$ zeigt eine deutliche Absorptionskante bei 400 nm und auch einen korrespondierenden Peak bei der gleichen Wellenlänge im Emissionsspektrum. Die höhere PL-Intensität ergibt sich aus der Tatsache, dass $LiZn-CN$ im Vergleich zu den anderen Materialien weniger Defekte aufweist, was wiederum aus der höheren strukturellen Ordnung resultiert (Abschnitt 4.3, Abbildung 4.1). Zudem ist auch eine deutliche Lichtabsorption im Bereich $\lambda > 400$ nm festzuhalten, was, wie im Fall von $LiK-CN$, auf einen $n \rightarrow \Pi^*$ Übergang zurückgeführt werden kann. Für $KZn-CN$ spiegelt sich der Polymorphismus auch in den optischen Eigenschaften wider. Zum einen zeigt das Material eine erhöhte Lichtabsorption im Vergleich zu $LiZn-CN$ und $LiK-CN$ wie bereits für die amorphen Produkte $NaZn-CN$ und $CsZn-CN$ beschrieben, wobei diese jedoch relativ gesehen schwächer ausfällt. Im Hinblick auf das Emissionsverhalten führt zum einen die ungeordnete Phase zu einer gesamten Abschwächung der Photolumineszenz während auf der anderen Seite die geordnete Phase deutlich emittiert und das Maximum bei 400 nm mit dem von $LiZn-CN$ übereinstimmt.

4.4.2 CO_2 Adsorption

Vor der Isolation der Produkte kam abschließender Waschschrift mit 1M Salzsäure zum Einsatz (Vgl. Abschnitt A.2.2). Im Rahmen der Untersuchungen zeigte sich, dass sich die spezifische Oberfläche der Produkte nach der Säurebehandlung verringerte. Das hervorstechendste Beispiel dafür war $NaZn-CN$. Dieses zeigte vor dem sauren Waschschrift eine spezifische Oberfläche von circa $700\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Die N_2 -Adsorptionsisotherme (Abbildung 4.9a) entspricht einer Mischung aus Typ I und Typ II Isotherme nach IUPAC [117]. Das bedeutet, dass eine signifikante Stickstoffadsorption bereits bei niedrigen re-

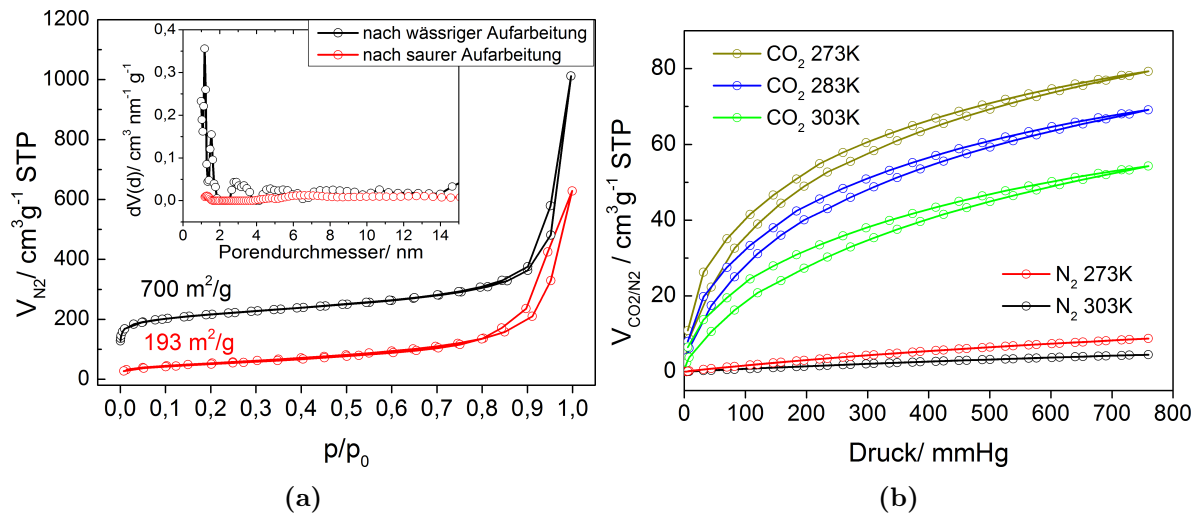


Abbildung 4.9 – N_2 - und CO_2 -Adsorptionsisothermen für $NaZn-CN$: (a) N_2 - Adsorptionsisothermen (bei 77 K) und Porengrößenverteilung nach QSDFT Modell für $NaZn-CN$ nach wässriger und saurer Aufarbeitung; (b) N_2 -Adsorptionsisothermen (273 K und 303 K) und CO_2 -Adsorptionsisothermen (273 K, 283 K und 303 K) von $NaZn-CN$ (nach wässriger Aufarbeitung).

lativen Drücken, $p/p_0 < 0,01$, die Anwesenheit von Mikroporen anzeigt und auf der anderen Seite bei $p/p_0 > 0,8$ eine starke Zunahme des adsorbierten Stickstoffs zu verzeichnen ist, was charakteristisch für makroporöse und unporöse Materialien ist. Es zeigt sich, dass circa 85 % Oberfläche durch Mikroporen generiert werden und der restliche Anteil auf die äußere Oberfläche der Nanopartikel zurückzuführen ist. Nach Behandlung der Produkte in verdünnten Säuren kommt es zu einer Reduktion der spezifischen Oberfläche auf ca. $200\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ was mit einer Abnahme des Gehalts an Mikroporen im Material

zusammenhängt. Diese machen nur noch 18 % der gesamten Oberfläche des Materials aus. Es kann vermutet werden, dass die große spezifische Oberfläche der Materialien vor der sauren Behandlung durch interkalierte Zn-haltige Cluster verursacht wird, die die Mikroporen generieren. Dabei kann das Material als Analogie zu amorphen metallorganischen Gerüststrukturen (MOF) aufgefasst werden. Im Zuge des sauren Waschschrattes werden die Zink Cluster größtenteils entfernt und die Mikroporen kollabieren.

Das mikroporöse Material wurde auf seine CO_2 -Adsorptionseigenschaften untersucht wobei sich herausstellte, dass die CO_2 -Aufnahme mit $3,6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (bei 0°C) und $2,5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ bei 30°C , sehr gut sind. Nach Messung der N_2 -Adsorptionisothermen bei 0°C und 30°C (Abbildung 4.9b) konnte mithilfe der *Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)* [118] für eine Gasgemisch bestehend aus 15 % CO_2 und 85 % N_2 (entsprechend einer möglichen realen Zusammensetzung eines Rauchgases) eine CO_2 -Selektivität, α , von 100 bei 30°C berechnet werden. Dieser Wert ist vergleichbar zu denen die für andere Adsorbentien wie Zeolithe [119] oder MOFs [120] berichtet sind. Im Vergleich dazu bietet das hier gezeigte Material den Vorteil einer einfachen Synthese und guten Ausbeuten von circa 50 %.

4.4.3 Photoabbau von Rhodamin B

Aufgrund der Tatsache, dass die Lichtabsorption im Fall von MZn-CN gegenüber LiK-CN deutlich verbessert wurde (siehe Unterabschnitt 4.4.1) wurden die Produkte hinsichtlich ihrer Fähigkeit zum Photoabbau von Rhodamin B untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass MZn-CN nicht in der Lage ist Rhodamin B photokatalytisch zu zersetzen (siehe exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Rhodamin B Konzentration bei Verwendung von NaZn-CN, Abbildung 4.10). Verwendet man jedoch das Produkt bevor es sauer gewaschen wird so kann ein Abbau von Rhodamin unter Bestrahlung mit weißem Licht ($\lambda > 420 \text{ nm}$) verzeichnet werden. Die Abbaurate kann weiter verbessert werden bei Verwendung des PTI/ZnO Komposits, das in Abschnitt 4.3 beschrieben wurde. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die spezifische Oberfläche des Komposits weniger als ein Drittel der Oberfläche vom NaZn-CN(H_2O) beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass ein ausgeprägter Heteroübergang zwischen PTI und ZnO eine effektivere Trennung von photogenerierten Elektronen und Löchern ermöglicht. Trotz allem muss

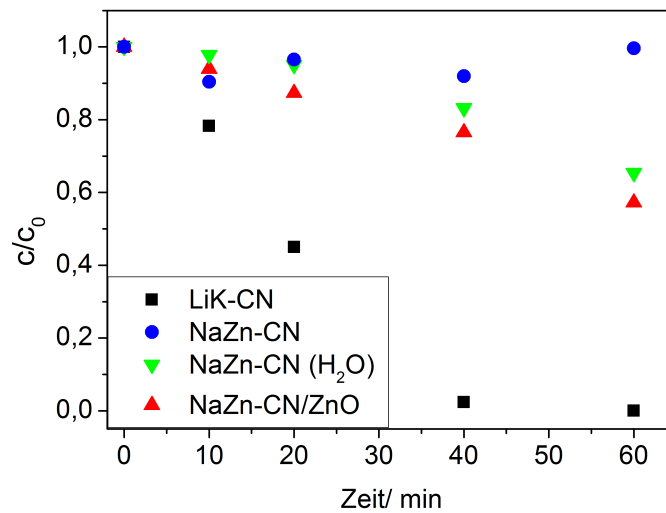


Abbildung 4.10 – Zeitlicher Verlauf des Photoabbaus von RhB bei Bestrahlung mit Licht $\lambda > 420 \text{ nm}$

festgehalten werden, dass PTI aus Zinkchlorid-Schmelzen hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität nicht konkurrenzfähig zu PTI/ Li^+Cl^- ist.

4.5 Zusammenfassung

Die Kondensation von Melamin in ZnCl_2 basierten Lösemittelsystemen resultiert in Kompositen aus Poly(Triazinimid) und amorphen ZnO Clustern sowie interkalierten $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ Spezies.

Im Gegensatz zu LiX/KX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) Schmelzen handelt es sich bei der starken Lewis Säure ZnCl_2 um eine reaktive Schmelze, die durch Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen (Ausbildung von $\text{Zn}-\text{N}$ Bindungen) die Ausgangsstoffe und Intermediate sehr gut löst. Die Reaktivität reiner ZnCl_2 -Schmelzen ist in diesem Fall so hoch, dass es zur Bildung thermodynamisch stabiler Produkte wie Zinkcyanamid, $\text{Zn}(\text{CN}_2)$, kommt. Dieses kann wiederum durch Oxidation in ZnO Nanopartikel überführt werden, wodurch PTI/ ZnO Komposite zugänglich sind.

Die Reaktivität von ZnCl_2 kann durch Verwendung Alkalimetallhalogenid haltiger eutektischer Mischungen verringert werden. Bei Zugabe von Alkalimetallhalogeniden wird durch Herabsenken der Lewis-Acidität der Schmelze, die Wechselwirkung mit den Aus-

gangsstoffen und Intermediaten verringert. Dies wiederum führt zu einer verringerten Löslichkeit des Produktes in der Schmelze. Es kommt zu einer früheren und schnellen Phasenseparation von PTI und Schmelze, die in der Bildung amorpher Nanopartikel resultiert. Die Materialien weisen durch Ausbildung dyadischer Systeme zwischen PTI und ZnO Clustern eine erhöhte Absorption des sichtbaren Lichtes auf. Unter optimierten Bedingungen können, vermutlich im Zuge spinodaler Entmischungsprozesse, auf diesem Weg amorphe, mikroporöse MOF-ähnliche Produkte mit spezifischen Oberflächen von bis zu $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mit ausgeprägten CO₂ Adsorptionseigenschaften hergestellt werden.

Am System NaCl/ZnCl₂ wurde beispielhaft demonstriert, dass durch Verringerung der Melamin Konzentration in der Schmelze die Löslichkeit der Intermediate erhöht wird, womit die Phasenseparation verzögert und der Kristallisationsprozess gefördert wird. Auf diesem Weg erhält man kristalline PTI Komposite.

Kapitel 5

SnO₂/Kohlenstoffnitrid Komposite für die Photokatalytische Wasserreduktion

5.1 Motivation und Synthese

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, tendiert ZnCl₂ aufgrund seiner ausgeprägten Lewis Acidität Reaktionen mit dem Kohlenstoffnitrid Precursor einzugehen. Aus diesem Grund wurden weitere Systeme eutektischer Mischungen als Reaktionsmedien zur Kohlenstoffnitrid Synthese untersucht. Diese basieren auf SnCl₂, welches eine geringere Lewis Acidität aufweist als ZnCl₂ [121] und deshalb das Ausmaß an Nebenreaktionen mit dem Precursor verringert ist, jedoch die Säurestärke ausreicht um eine gute Löslichkeit der Ausgangsstoffe und Zwischenstufen in der Schmelze zu gewährleisten. Des Weiteren liegen die Schmelzpunkte der hier verwendeten eutektischen Gemische unter 200 °C (Tabelle 5.1). Aus diesem Grund wurde hier auf Dicyandiamid (DCDA) als Ausgangsstoff zurück gegriffen.

5.2 Struktur

Die Produkte unterscheiden sich bereits farblich deutlich von denen aus ZnCl₂-Schmelzen, die, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, diverse Farben haben können. Im Gegensatz dazu sind Produkte aus SnCl₂/Alkalimetallchlorid-Schmelzen beige gefärbt. Wiederum zeigen sich ähnlich wie im zuvor vorgestellten System, dass die Produkte nicht vollständig kondensiert sind und einen beträchtlichen Anteil von Heteroatomen aufweisen

Tabelle 5.1 – Zusammensetzung und Schmelzpunkte der verwendeten SnCl₂ haltigen Salzmischungen

Gemisch A/B	Gehalt, %		Molanteil		T _m , °C [7]	Bezeichnung
	A	B	SnCl ₂			
LiCl/SnCl ₂	20,0	80,0	0,47		214 ¹	LiSn-CN
NaCl/SnCl ₂	12,6	87,4	0,68		183	NaSn-CN
KCl/SnCl ₂	19,9	80,1	0,61		180	KSn-CN
CsCl/SnCl ₂	15,4	84,6	0,83		174	CsSn-CN

¹ Die hier verwendete Zusammensetzung entspricht keinem eutektischen Gemisch. Der angegebene Schmelzpunkt wurde mittels DSC ermittelt.

(Vgl. Ergebnisse der Elementaranalyse Tabelle B.1). Hierbei handelt es sich in diesem Fall um Sn, O und Cl. Dabei kann durch abbildende EDS Analysen gezeigt werden, dass die Elemente homogen in der gesamten Probe verteilt sind (Abbildung 5.1).

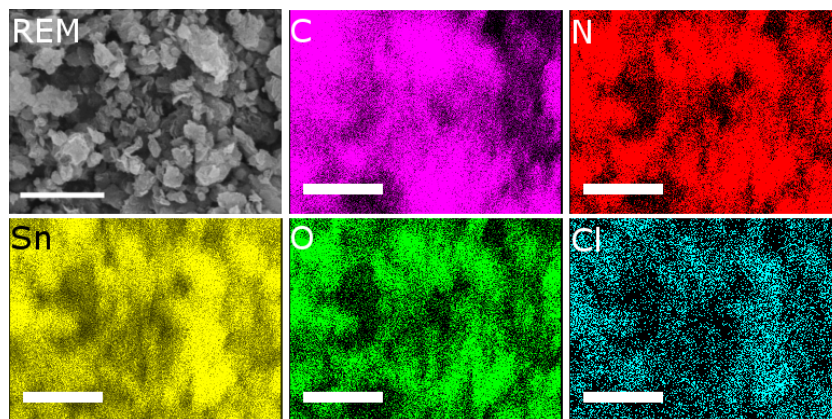


Abbildung 5.1 – REM-EDX Elementverteilungsbilder (C, N, Sn, O, Cl) für KSn-CN; Maßbalken entspricht 1 µm

Hinsichtlich ihrer Morphologie zeigen alle Produkte Gemeinsamkeiten. Wie in den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.2a zu sehen ist, bestehen die Substanzen aus Plättchen, deren Durchmesser von der verwendeten Salzmischung abhängig ist und mit circa 0,5 µm für LiSn-CN die größten Werte annimmt und im Fall von NaSn-CN die kleinsten Strukturen ausbildet (< 0,1 µm). Bei KSn-CN und CsSn-CN liegt der Durchmesser zwischen 0,2 µm und 0,4 µm. Auffällig ist, dass diese Plättchen vorwiegend agglomeriert

vorliegen und offene Strukturen ausbilden. Aufgrund dessen verfügen die Materialien in der Regel über vergleichsweise große spezifische Oberflächen ($110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bis $220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Abbildung 5.2b), wenn man in Betracht zieht, dass vollständig auf die Verwendung jeglicher Template verzichtet wurde. Eine genaue Analyse der Adsorptionsisothermen zeigt das LiSn-CN, KSn-CN und CsSn-CN Hysteresen vom Typ H3 [117] aufweisen, was ein Indiz für spaltenartige Poren im Material ist. Diese Art von Poren lässt sich durch die Agglomeration der Plättchen in der oben erwähnten Art und Weise erklären. Es handelt sich vorwiegend um Mesoporen mit multimodaler Verteilung (Abbildung B.3).

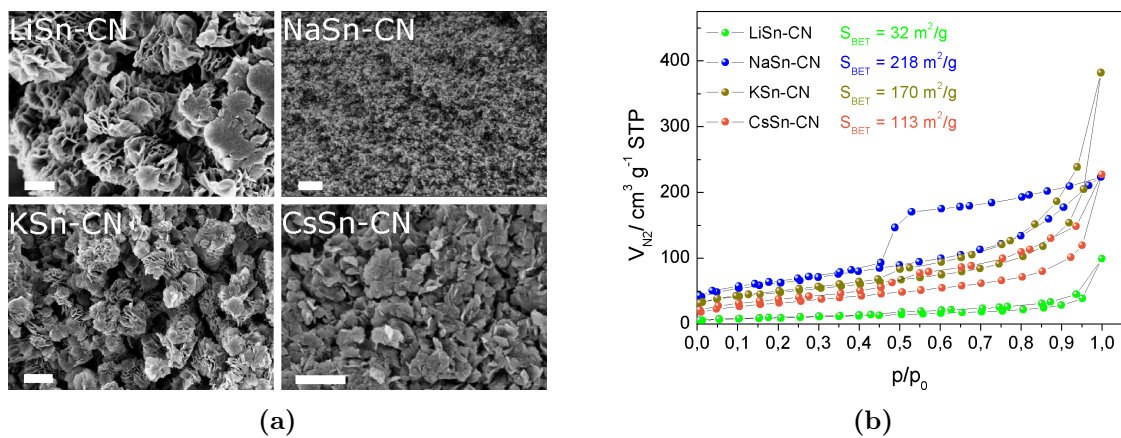


Abbildung 5.2 – REM-Aufnahmen und Stickstoffadsorptionsisothermen von MSn-CN ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$): (a) REM Aufnahmen, Maßbalken entspricht $1 \mu\text{m}$; (b) Stickstoffadsorptionsisothermen ($T = 77 \text{ K}$) und spezifische Oberflächen nach BET-Modell.

Anhand von TEM Aufnahmen (Abbildung 5.3b) wird deutlich, dass die Plättchen eine hexagonale Form haben. Diese liegen vor dem sauren Waschschrift, miteinander verbunden durch wasserunlösliche Zinnverbindungen, teilweise in Form säulenartiger Gebilde mit hexagonalem Querschnitt vor und weisen eine Länge von mehreren Mikrometern auf (Abbildung 5.3a). Durch Lösen der Zinnverbindungen im sauren Medium bildet sich die oben gezeigte Morphologie aus.

Bevor eine eingehendere Betrachtung der Röntgenpulverdiffraktogramme von MSn-CN folgt (Abbildung 5.4a), soll zuerst jenes von polymeren Kohlenstoffnitrid (PCN) aus der Selbstkondensation von DCDA (Vgl. Abschnitt A.2.1.1) betrachtet werden. Dieses zeigt einen ausgeprägten graphitischen (002)-Reflex bei ca. $27^\circ 2\theta$ und darüber hinaus

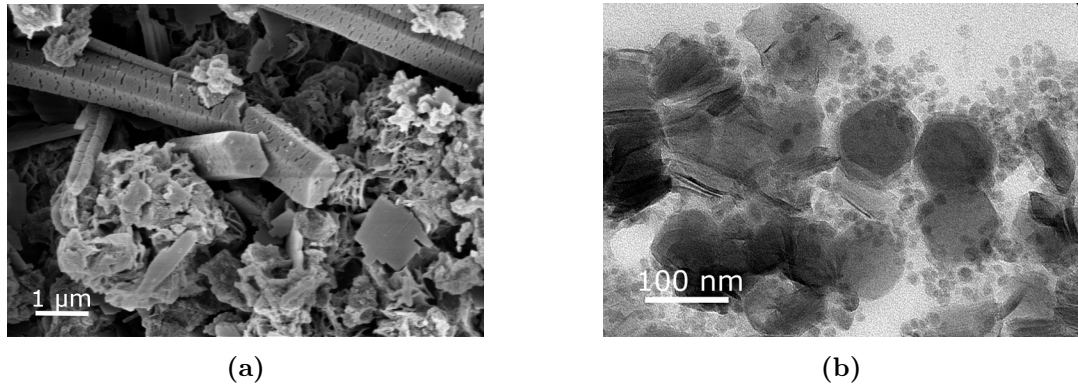


Abbildung 5.3 – (a) REM Aufnahme von KSn-CN vor dem sauren Waschschrift und (b) TEM-Aufnahme von KSn-CN nach dem sauren Waschschrift

einen Reflex bei 12,9° der nach [49] als (100)-Reflex im hexagonalen Kristallsystem indiziert wird. Übertragen entspricht dieser Reflex dem Abstand zweier benachbarter Ketten aus Heptazin Einheiten in einer idealen Schicht von gh-C₃N₄ (0,73 nm, Abbildung 5.4b). Betrachtet man die Diffraktogramme der in MCl/SnCl₂ Schmelzen synthetisierten Produkte, fällt auf, dass dieser Reflex zu deutlich niedrigeren Winkeln verschoben ist. Die Position bei 9,7° entspricht dabei einem Abstand von 0,91 nm, was wiederum einer Expansion von knapp 25 % entspricht. Wie in Abbildung 5.4b zu erkennen ist, sind die Heptazinketten durch die rot hervorgehobenen tertiären Aminogruppen miteinander verbunden. Somit lässt sich direkt schlussfolgern, dass eine Zunahme des Abstands zwischen den Heptazinketten nur unter Verlust der tertiären Aminogruppen möglich ist. Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den synthetisierten Materialien um 1D-Melon artige Polymere handelt. Dabei zeigt der Hauptreflex zwischen 27,5° und 27,7° 2 Θ , dass die Materialien wie PCN schichtweise aufgebaut sind. Berücksichtigt man nun, dass die Position dieses Reflex den Abstand zwischen den einzelnen Schichten repräsentiert, zeigt sich, dass der Abstand im Vergleich zum PCN etwas kleiner ist (0,32 nm vs. 0,33 nm). Neben den ausgeprägten Hauptreflexen macht sich zu dem eine Schulter auf Seiten kleinerer Beugungswinkel (25,5°–26,5°) bemerkbar. Auf Grundlage dessen lässt sich vermuten, dass zwei Kohlenstoffnitrid Phasen in den Produkten vorliegen.

Es lassen sich ebenso zwei schwache Reflexe bei 33,9° 2 Θ und bei 51,8° 2 Θ erkennen. Diese entsprechen dem (101)- und (211)-Reflex einer SnO₂-Phase (Kassiterit) [122]. Die Breite dieser Reflexe lässt auf kleine Kristallitgrößen schließen, die nach der Scherrer-

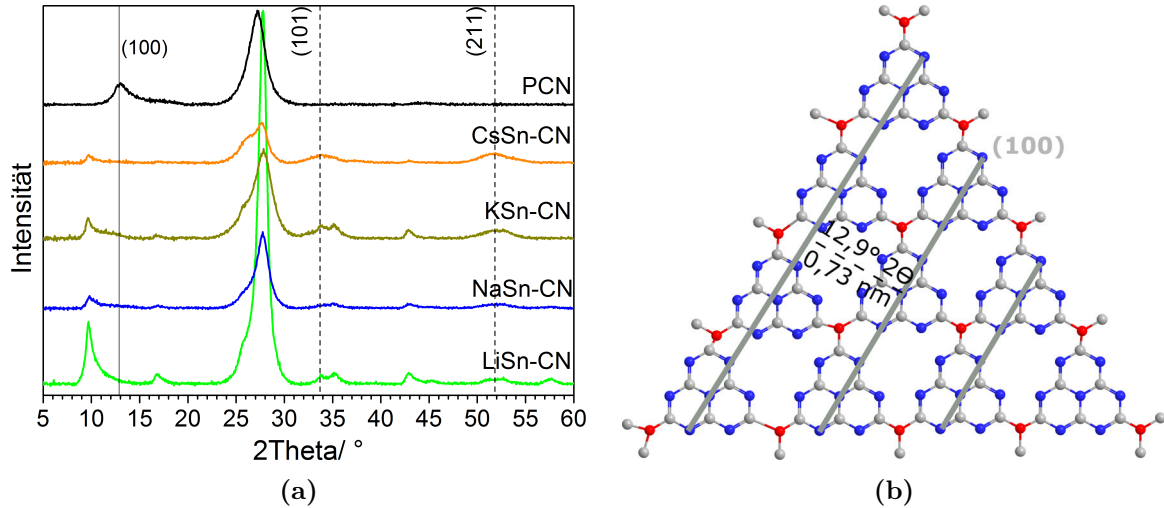
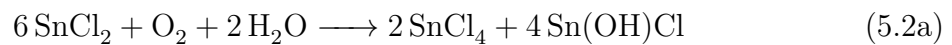
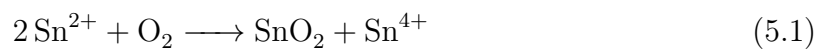


Abbildung 5.4 – Röntgenpulverdiffraktogramme von M₂Sn-CN (M = Li, Na, K, Cs, Zn) und PCN sowie schematische Darstellung einer idealen Schicht von gh-C₃N₄ (Ausschnitt): (a) Röntgenpulverdiffraktogramme; --(101)- und (211)-Reflex von SnO₂ (PDF-Nr. [77-447]); —(100) Netzebenen von idealisiertem gh-C₃N₄ [24]; (b) schematische Darstellung einer Schicht von idealisiertem gh-C₃N₄; mit eingezeichneten (100) Netzebenen; grau-Kohlenstoff, blau-Stickstoff, rot-tertiäre Aminogruppen.

Gleichung [104] im Bereich von 5 nm bis 12 nm liegt. Das Auftreten von SnO₂ kann durch zwei Prozesse erklärt werden. Zum Einen kann ein Teil des Zinn(II)chlorids durch Sauerstoffverunreinigungen während der Reaktion im Kammerofen oxidiert worden sein (Gleichung (5.1)) oder durch die anschließende wässrige Aufarbeitung der Reaktionsprodukte (Gleichungen (5.2a) und (5.2b))



Die anhand der PXR D Daten gemachten Annahmen erhärten sich weiter durch Analysen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Auf den Aufnahmen erkennt man deutlich Gitterebenen im Abstand von circa 1 nm, was im Rahmen der Messun-

genauigkeiten dem durch PXRD ermittelten Abstand zwischen den Melonketten entspricht. Detailliertere Aufnahmen der Probe waren nicht möglich, da das Material unter erhöhter Elektronenstrahlenergie instabil ist. Des Weiteren lassen sich kristalline SnO₂ Nanopartikel in der Größenordnung von 5 nm ausmachen. Diese ist in Übereinstimmung mit der Kristallitgrößenbestimmung nach Scherrer.

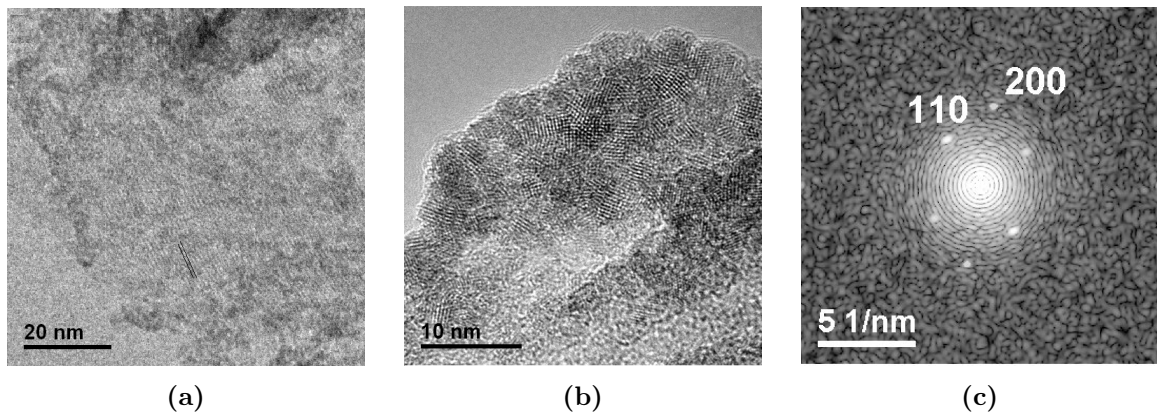


Abbildung 5.5 – TEM-Aufnahmen von KSn-CN mit (a) Gitterebenen im Abstand von ca. 1 nm und b) SnO₂ Nanopartikeln; (c) Fast Fourier Transform (FFT) Abbildung von KSn-CN mit Beugungsmuster von SnO₂-Nanopartikeln ($d_{200} = 2,37 \text{ \AA}$, $d_{110} = 3,37 \text{ \AA}$, [001] Achse)

Um die zuvor postulierte chemische Struktur zu überprüfen, wurde KSn-CN mit Hilfe von ¹³C/{¹H} CP/MAS NMR und XPS untersucht. Das ¹³C NMR Spektrum (Abbildung B.4) des Materials zeigt zwei Signale, eines bei 155,8 ppm und das zweite bei 161,7 ppm. Das erste Signal korrespondiert dabei mit den CN₃-Kohlenstoffatomen der Heptazin-Einheiten und das zweite entspricht den Kohlenstoffatomen der CN₂(NH_x) Gruppen. Die gemessenen Signalpositionen stimmen mit den bereits beschriebenen für Melon überein [25, 107]. Dabei ist zu betonen, dass das Fehlen eines Signals bei 168 ppm und die Abwesenheit einer Schulter im Bereich von 161,7 ppm ebenfalls als Indiz dafür zählt, dass das Material nicht aus Triazin-Einheiten aufgebaut ist.

Ein endgültiger Beweis für die Tatsache, dass das Material aus Heptazin Einheiten aufgebaut ist, lässt sich durch die XPS Ergebnisse erbringen. Das C1s Spektrum weist seine Hauptkomponente bei 288,3 eV auf, welche heterocyclischen C-Atome (CN₃) re-

präsentiert. Des Weiteren weist ein Peak bei 286,6 eV auf C–OH hin. Im N1s-Spektrum erkennt man drei relevante Peaks: bei 398,7 eV (C=N=C), einen Peak bei 399,1 eV, der von den zentralen Stickstoffatomen in den Heptazin-Einheiten herrührt und damit den Unterschied zu Triazin basierten Strukturen ausmacht (Vgl. Spektrum in Abbildung 5.6) und einen Peak bei 400,5 eV verursacht durch Amin-Gruppen NH_x . Das Flächenverhältnis des intensivsten Peaks und des mittleren Peaks entspricht ca. 6, was der Stöchiometrie dieser Stickstoffe in der in Abbildung 5.6c gezeigten Struktur entspricht. Darüber hinaus ist das berechnete Verhältnis von Amino-Stickstoff-Atomen zu den Stickstoffen in den Heptazin-Ringen mit einem Wert von 0,32 in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 0,29 (Abbildung 5.6c) und liegt somit zwischen dem für PTI (0,5) und PCN ($< 0,1$).

Zusätzlich zur Aufklärung der Natur des Kohlenstoffnitrids liefern die XPS Messungen auch Informationen über die weiteren Heteroatome im Material. Wie sich bereits bei den EDS Untersuchungen ergeben hat, enthält KSn-CN neben Kohlenstoff und Stickstoff noch signifikante Mengen von Sn und O sowie Spuren von Cl. Als Folge einer ausgeprägten Spin-Bahn-Kopplung zeigen die Sn-Signale eine Aufspaltung von 8,5 eV². Das in Abbildung 5.7a dargestellte Spektrum besteht aus zwei Signalen. Einen Hauptpeak bei 486,8 eV und einen schwaches Signal bei 484,8 eV. Während letzterer auf Grund seiner geringen Bindungsenergie zweifelsfrei Sn(0) zugeordnet werden kann [123], kann der erste sowohl SnO_2 als auch einer Zinn(II)chlorid-Spezies zugeschrieben werden [123]. Es ist anzunehmen, dass elementares Zinn aus einer Disproportionierungsreaktion von Sn(II) während der Reaktion hervorgeht. In Anbetracht der Tatsache, dass sowohl das O1s-Spektrum (Abbildung 5.7b) ein Signal bei 530,2 eV, typisch für SnO_2 [124], als auch im Cl2p-Spektrum (Abbildung 5.7c) ein Signal bei 198,3 eV zeigt, welches typisch für Metallchloride ist, lässt sich schlussfolgern, dass Zinn hauptsächlich als Zinn(IV)oxid und in untergeordneten Rollen als Zinn(II)hydroxychlorid und Sn(0) vorliegt. Die beiden verbleibenden O1s Signale können –OH-Gruppen (C–OH und Sn–OH, 531,6 eV) und adsorbiertem Wasser (532,8 eV) zugeschrieben werden.

Um qualitative Unterschiede zwischen Oberfläche und Innerem der Probe zu untersuchen wurden weitere XPS-Untersuchungen nach einer Behandlung der Proben im

²Die im folgenden beschriebenen Peakpositionen beziehen sich daher immer auf die $\text{Sn}3d_{5/2}$ Komponente.

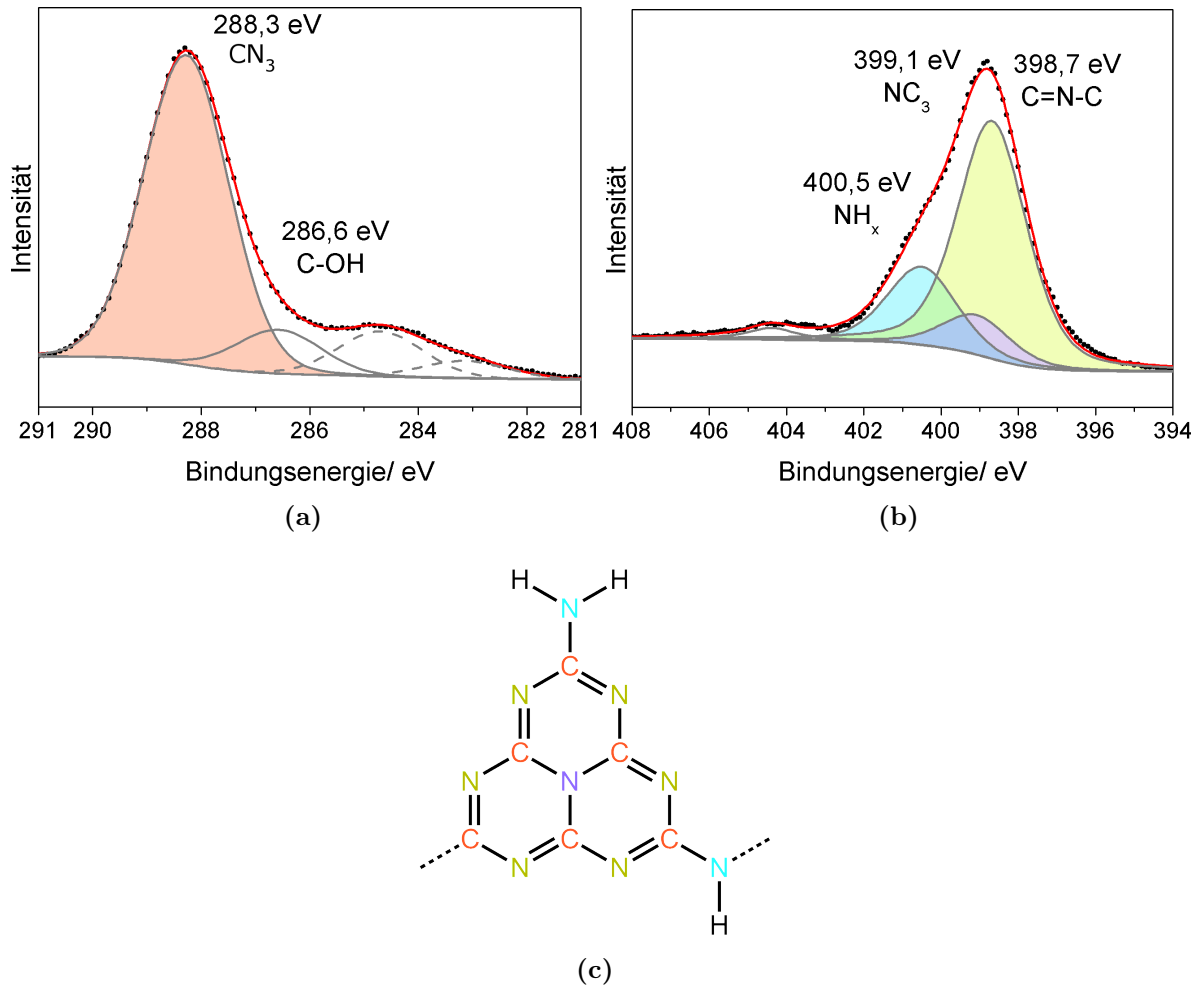


Abbildung 5.6 – XPS-Spektren von KSn-CN , a) $\text{C}1\text{s}$ und b) $\text{N}1\text{s}$; c) Struktur der Wiederholungseinheit von Melon; Farbe der XPS-Peaks in (a) und (b) korrespondiert mit der Farbe der Atome in (c)

Argon-Plasma vorgenommen. Dabei wird die Oberfläche der Probe in der Größenordnung von 20 \AA bis 30 \AA entfernt. Dabei ist zu sehen, dass Zinn zum Teil von Stickstoff koordiniert wird. Diese Tatsache wird zum einen durch das Auftreten eines zusätzlichen Beitrags im $\text{Sn}3d$ -Spektrum (Abbildung B.5a) ersichtlich. Der Peak bei $487,3 \text{ eV}$ befindet sich bei höheren Bindungsenergien als für SnO_2 oder SnCl_2 zu erwarten wäre. Dies bedeutet, dass die effektive Kernladung höher sein muss als im Fall dieser beiden Stoffe. Dies geschieht zum Beispiel durch einführen weiterer elektronenziehender Liganden. Betrachtet man nun zum SnCl_4 findet man Bindungsenergien um $495,0 \text{ eV}$ [125]. Die hier gefundene Bindungsenergie liegt zwischen diesen vorgestellten Fällen. Ausgehend vom

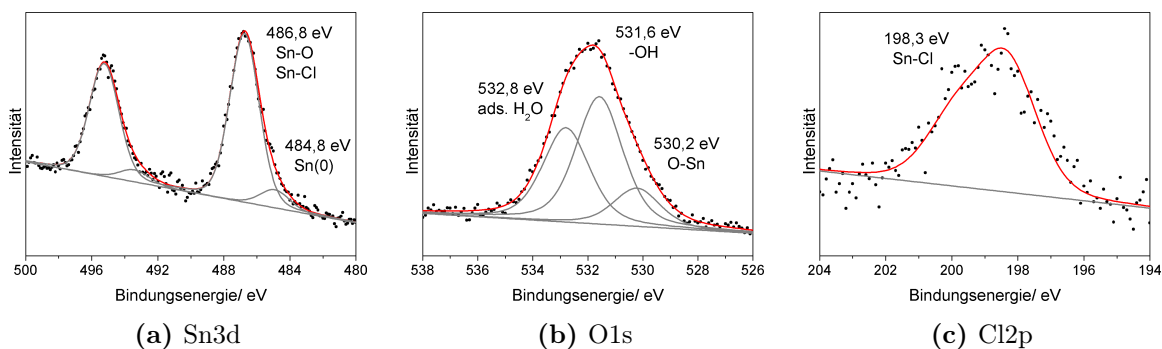


Abbildung 5.7 – XP-Spektren von KSn-CN, a) Sn3d b) O1s und c) Cl2p

SnCl_4 würde sich die effektive Kernladung wiederum verringern durch Koordination von Elektronendonoren. Sn(IV) kann auch Koordinationszahlen einnehmen, die größer als vier sind. So wird zum Beispiel für Sn3d Elektronen in einem $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{Pyrazin})_2$ Addukt eine Bindungsenergie von 488,3 eV berichtet [126]. Deshalb ist anzunehmen, dass in dem hier vorliegenden Material Sn-Ionen vorliegen, die von den Aminogruppen, der Melonketten und von Chloridliganden koordiniert sind. Zusätzlich wird diese These von einem weiteren Peak im $\text{Cl}2p$ -Spektrum (Abbildung B.5b) bei 200,0 eV untermauert. Dieser Wert liegt deutlich unter dem von SnCl_4 (206,2 eV [125]), denn auch für Cl führt die Koordination von N-Heterocyclen zu einer Verringerung der Bindungsenergie der $\text{Cl}2p$ -Elektronen [126]. Außerdem findet man auch im $\text{N}1s$ -Spektrum (Abbildung B.5c) Hinweise auf eine Koordination zwischen Stickstoff und Zinn. So zeigt sich, dass das Signal, welches den Aminogruppen zugeordnet ist, zu höheren Bindungsenergien verschoben ist (von 400,5 eV zu 401,0 eV).

Zusammenfassend liefern XRD, NMR, XPS und TEM Untersuchungen ein gutes Bild von der Natur der erhaltenen Materialien. Es zeigt sich das in SnCl_2 -Schmelzen Kohlenstoffnitride auf Basis von Melon entstehen. Die schichtweise angeordneten Melonketten sind dabei von verschiedenen Zinnspezies interkaliert. Durch verschiedene Arten der Interkalation werden zwei Phasen ausgebildet. Im Fall der dominanten Phase (Phase I) befinden sich Zinn Ionen zwischen den Melonketten (siehe Abbildung 5.8d) während im Fall der zweiten vorherrschenden Phase (Phase II) die Zinn Ionen vorwiegend zwischen den Schichten lokalisiert sind, was zu einer Vergrößerung des Abstands zwischen diesen Schichten im Vergleich zu Phase I resultiert (Abbildung 5.8e).

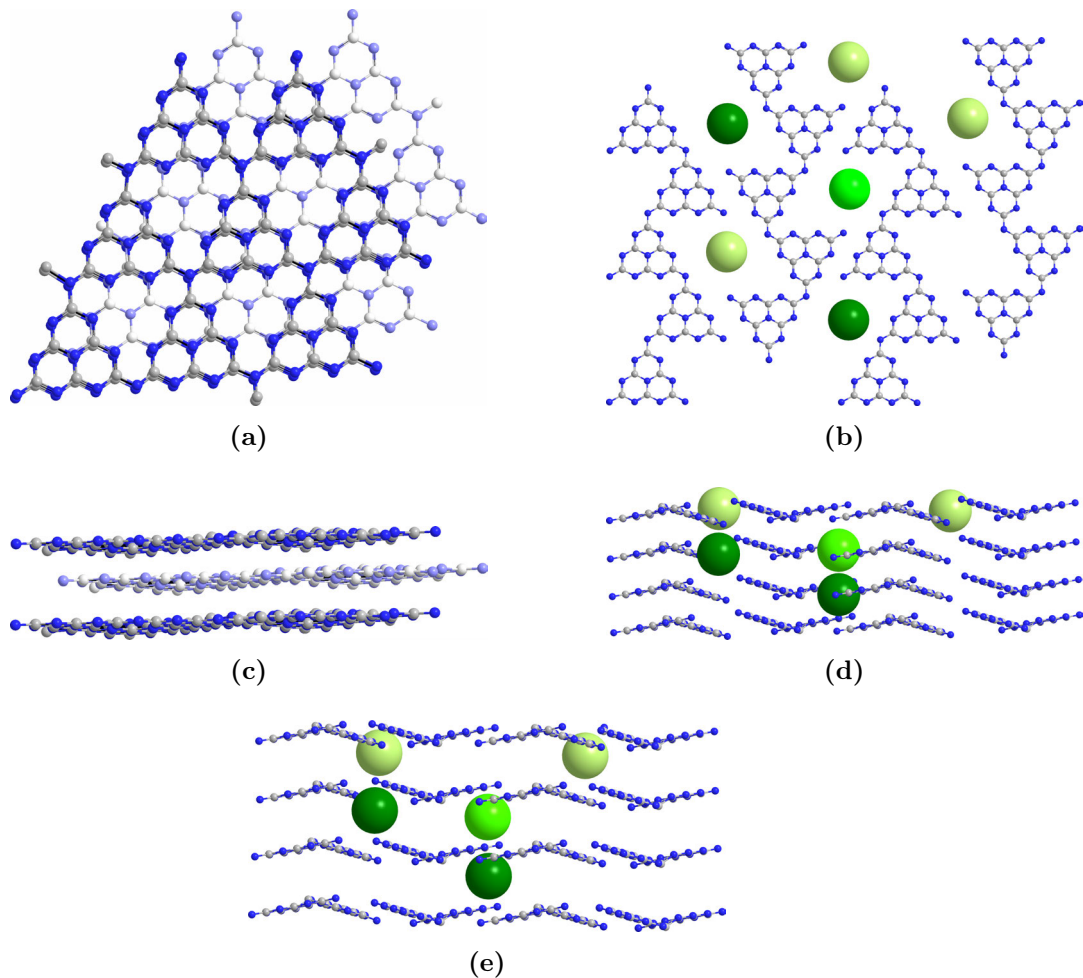


Abbildung 5.8 – Vereinfachte schematische Darstellung der Strukturen von idealisiertem $\text{gh-C}_3\text{N}_4$ und der postulierten Phasen I und II mit interkalierten Zinn-Spezies (grün, farbliche Abstufungen verdeutlichen den unterschiedlichen Abstand zur Papierebene; Stickstoffblau, Kohlenstoff- grau; Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor nicht dargestellt): (a) Draufsicht und (c) seitliche Ansicht von ideal AB gestapeltem $\text{gh-C}_3\text{N}_4$ (zur Vereinfachung sind die Schichten planar dargestellt); (b) Draufsicht von AA gestapelten Melon-Polymeren, das mit Zinn-Spezies interkaliert ist; (d), (e) Seitenansichten von Phase I bzw. Phase II. Zinn ist grün dargestellt mit unterschiedlicher Helligkeit zur Darstellung der unterschiedlichen Positionierung senkrecht zur Papierebene

Offensichtlich wird das Vorliegen zweier Phasen, wenn man die Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte betrachtet die bei verschiedenen Temperaturen synthetisiert wurden (Abbildung 5.9a). So erkennt man im Fall des bei 400 °C synthetisierten Mate-

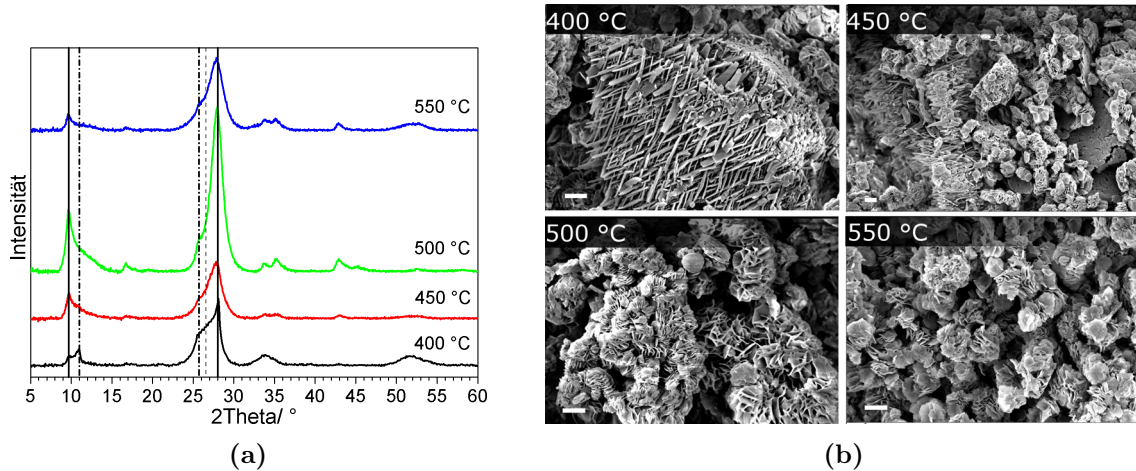


Abbildung 5.9 – Röntgenpulverdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von KSn-CN synthetisiert zwischen 400 °C und 550 °C: (a) Röntgenpulverdiffraktogramme; ---(110)-Reflex von SnO_2 (PDF-Nr. [77-447]); Position der (100)- und (002)-Reflexe von Phase I (—) und Phase II (— · —); (b) REM-Aufnahmen, Maßbalken entspricht 1 μm

rials zwei Reflexe um $10^\circ 2\Theta$ und zwei Reflexe zwischen 25° und $28^\circ 2\Theta$. Dabei gehören, entsprechend der zuvor dargelegten Strukturvorstellungen, die Reflexe bei $9,7^\circ 2\Theta$ ($d = 0,91 \text{ nm}$) und $28,0^\circ 2\Theta$ ($d = 0,32 \text{ nm}$) zu Phase I während Phase II die Reflexe bei $11,0^\circ 2\Theta$ ($d = 0,80 \text{ nm}$) und $25,7^\circ 2\Theta$ ($d = 0,35 \text{ nm}$) hervorruft. Bei Erhöhung der Synthesetemperatur zeigt sich, dass die Intensität der Reflexe von Phase I relativ zu denen von Phase II zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei Phase I um die thermodynamisch stabilere Phase handelt. KSn-CN , das bei 400 °C und 450 °C synthetisiert wurde, zeigt eine inhomogene Morphologie bestehend aus Nanopartikeln, Plättchen und Streifen. Letztere können vor allem bei 400 °C beobachtet werden, wo sie in mikrometergroßen Strukturen im Zickzack angeordnet sind. Mit zunehmender Temperatur verringert sich der Anteil solcher Strukturen und ist bei 500 °C und 550 °C nicht mehr zu beobachten. Dort besteht das Material nur noch aus unterschiedlich orientierten Plättchen. Eine Temperaturabhängigkeit ist auch bezüglich der Menge an interkalierten Spezies in den Materialien zu beobachten. So sinkt deren Gehalt mit zunehmender Synthesetemperatur (Tabelle B.2).

Wie bereits in Abschnitt 4.3 für ZnCl_2 basierte Systeme festgestellt, kann durch Wahl der Precursor-Konzentration in den Reaktionsmischungen die Kristallinität der Produkte variiert werden. Dabei zeigt sich, dass der Zinngehalt in den Produkten mit sinkender DCDA Konzentration in der Schmelze zunimmt (von ca. 16 % für 1:1 bzw. 1:2 bis 51 % für 1:20). Im Zusammenhang damit zeichnet sich eine Verkleinerung der Kristallitgröße (bezogen auf den Reflex bei $27,8^\circ 2\Theta$) ab (Abbildung 5.10), was durch die vermehrte Bildung von SnO_2 -Nanopartikeln erklärt werden könnte, die die Kristallisation der Kohlenstoffnitrid-Phase behindern.

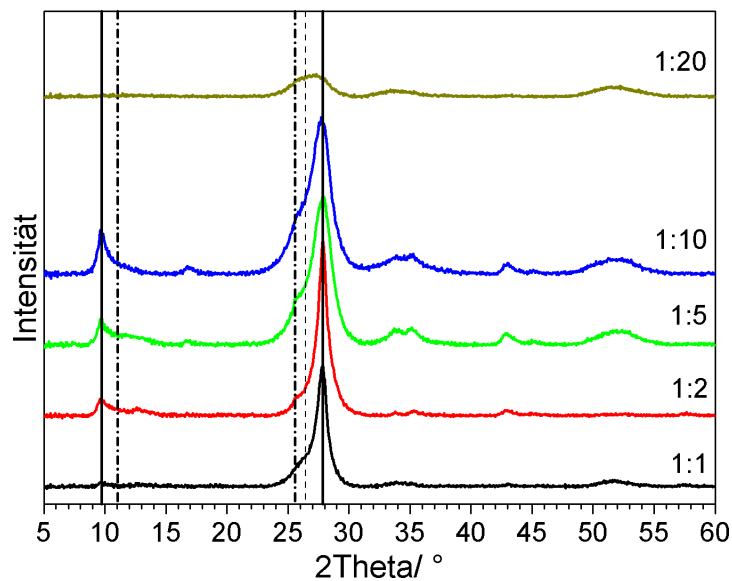


Abbildung 5.10 – Röntgenpulverdiffraktogramme von KSn-CN synthetisiert mit verschiedenen Precursor Konzentrationen (Masseverhältnis Precursor:Salz): ---(110)-Reflex von SnO_2 (PDF-Nr. [77-447]); Position der (100)- und (002)-Reflexe von Phase I (—) und Phase II (– · –)

5.3 Optische Eigenschaften und Photokatalyse

Die optischen Absorptions- und Emissionseigenschaften der in Zinn(II)chlorid-Schmelzen gewonnenen Produkte sind mit denen von PCN vergleichend in Abbildung 5.11 dargestellt. Es sind zwei deutliche Absorptionskanten der Materialien zu verzeichnen, bei ca. 370 nm und 430 nm, zusammen mit einer breiten Absorption beginnend bei ca. 620 nm. Die Absorption bei niedriger Wellenlänge kann auf die SnO_2 -Nanopartikel zurückgeführt

werden [127]. Die zweite Absorptionskante wird der Kohlenstoffnitrid Phase zugeordnet. Die hypsochrome Verschiebung der Absorptionskante gegenüber PCN zeigt sich auch in den korrespondierenden Emissions-Peaks (PCN: 460 nm, M_{Sn}-CN: \approx 430 nm). Dies ist ein Indiz für die Annahme, dass die Melonschichten in M_{Sn}-CN eine AA Packungsordnung aufweisen (siehe Abbildung 5.8b) im Gegensatz zur AB Packung im Fall von PCN [24] (Vgl. Abbildung 5.8a). Damit wäre dies ein analoges Verhalten zum *Pi*-stacking von Farbstoffmolekülen in Lösung oder in Kristallen (H-Aggregate) [128], welches mit einer hypsochromen Verschiebung der Absorptions- bzw. Emissionswellenlänge verbunden ist. Die Emission ist für die meisten Produkte im Vergleich zu PCN verringert, wenn man in Betracht zieht, dass die Lichtabsorption bei der verwendeten Anregungswellenlänge von 350 nm für M_{Sn}-CN höher ist, als für PCN. Die herausragende Photolumineszenz von Li_{Sn}-CN kann mit der höheren Kristallinität dieses Materials in Zusammenhang gebracht werden, da weniger Defektzentren für eine strahlungslose Rekombination zur Verfügung stehen.

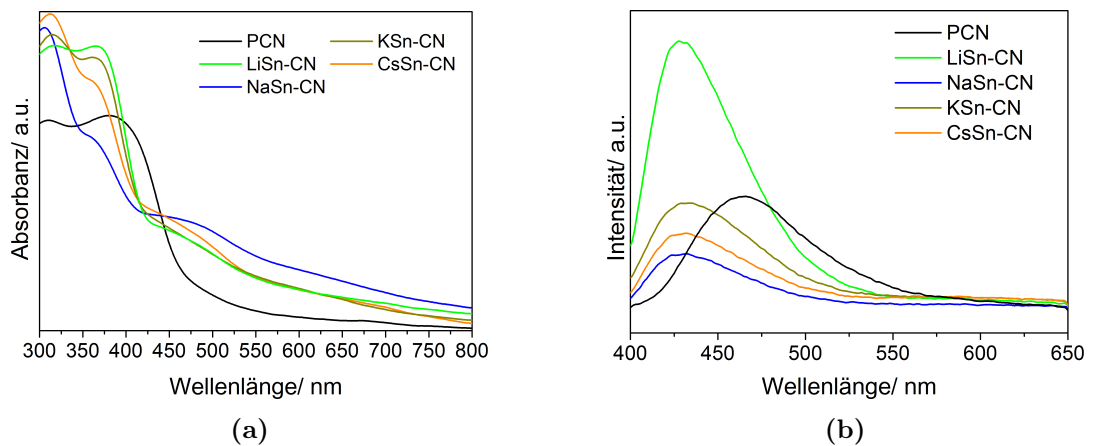


Abbildung 5.11 – Absorptions- und Emissionsspektren von M_{Sn}-CN (M = Li, Na, K, Cs) und PCN: (a) Absorptionsspektren und (b) Photolumineszenzspektren (Anregungswellenlänge 350 nm)

Die Eignung der Melon/ SnO_2 -Komposite als Photokatalysatoren wurden zum einen am Beispiel des Photoabbaus von Rhodamin B und zum anderen für die photokatalytische Wasserreduktion, mit Platin als Co-Katalysator, untersucht.

5.3.1 Photoabbau von Rhodamin B

Als einfaches Experiment (für Details siehe Abschnitt A.3) zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von M₂Sn-CN (M = Li, Na, K, Cs) wurde der Photoabbau von Rhodamin B untersucht. Abbildung 5.12a (oben) ist die zeitliche Entwicklung der RhB-Konzentration bei Bestrahlung mit Licht ($\lambda = 420$ nm) zu entnehmen. Auf Basis der linearisierten Kurven (Abbildung 5.12a unten) wurden die Geschwindigkeitskonstanten berechnet, die in Abbildung 5.12b (unten) dargestellt sind. Um genauere Aussagen über die katalytisch aktive Spezies zu machen, wurde neben Produkten unterschiedlicher Salzmischungen auch K₂Sn-CN bei Verwendung verschiedener DCDA Konzentrationen und Synthesetemperaturen betrachtet (Geschwindigkeitskonstanten³ siehe Abbildung 5.12b).

Dabei zeigt sich, dass unabhängig von der verwendeten Salzmischung, alle Materialien, die bei 550 °C synthetisiert wurden, aktiv für den Photoabbau von Rhodamin B sind (Abbildung 5.12b). Mit zunehmender Erhöhung der Synthesetemperatur im Bereich von 400 °C bis 550 °C erhöht sich auch die Aktivität der Produkte für den Photoabbau (Abbildung 5.12b oben), was zum einen mit der Zunahme der spezifischen Oberfläche und zum anderen mit der verbesserten Lichtabsorption, durch den steigenden Kondensationsgrad der Produkte (Tabelle B.2) in Zusammenhang gebracht werden kann. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass die interkalierten Zinnspezies aktive Zentren für die hier untersuchte Reaktion darstellen. Denn es zeigt sich, dass die Aktivität der Produkte aus Reaktionsmischungen mit niedrigen DCDA Konzentrationen, die, wie zuvor gezeigt einen höheren Anteil an Zinn-Spezies enthalten, höhere Aktivitäten für den Photoabbau von Rhodamin B aufweisen (Abbildung 5.12b Mitte).

5.3.2 Photokatalytische Wasserreduktion

M₂Sn-CN sind effiziente Photokatalysatoren (Pt als Co-Katalysator) für die Wasserstofffreisetzung aus Wasser. Bei Bestrahlung von K₂Sn-CN mit blauem Licht (420 nm) zeigt das Material eine höhere Wasserstoffproduktion als mesoporöses Kohlenstoffnitrid (mp-CN). Bei Verwendung von weißem Licht jedoch fällt die Aktivität von M₂Sn-CN (M = Li, K, Cs) aufgrund der schlechteren Lichtabsorptionseigenschaften hinter der Aktivität

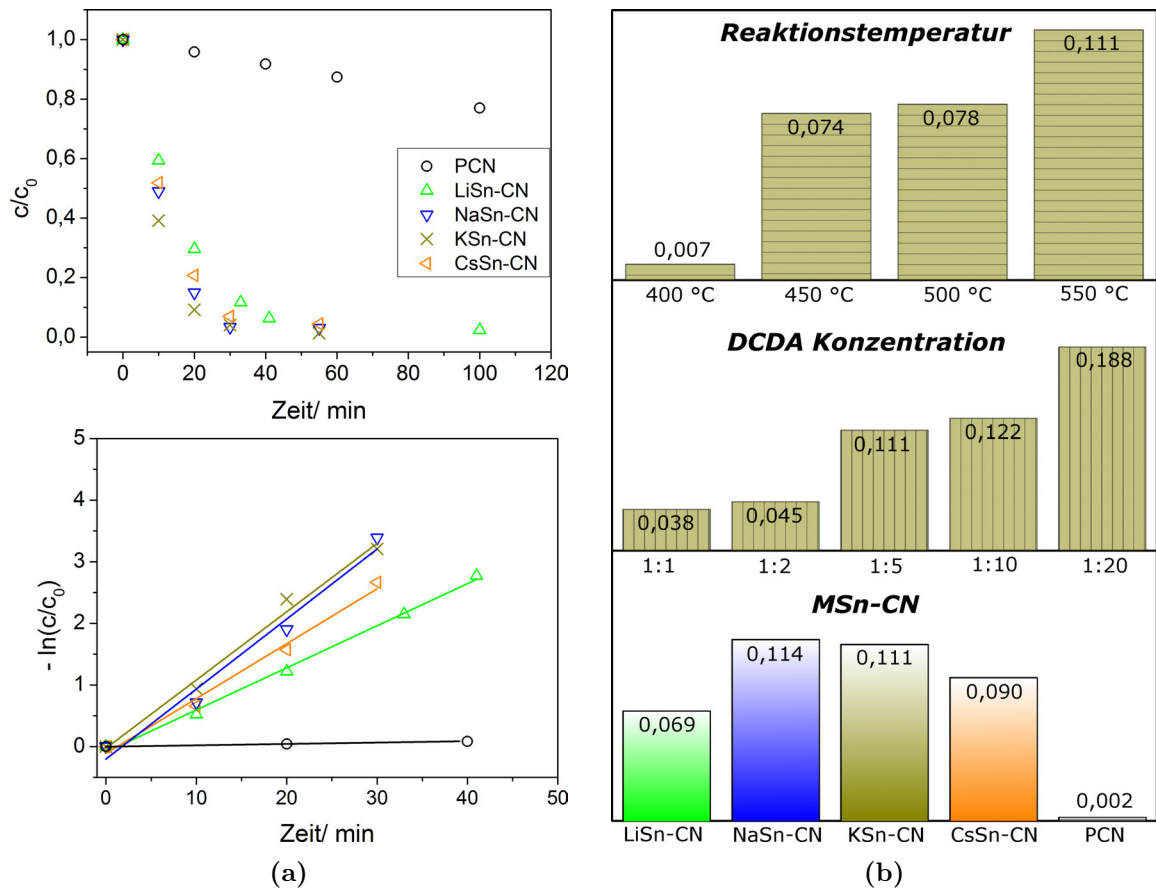


Abbildung 5.12 – Photoabbau von Rhodamin B katalysiert durch MSn-CN ($M = \text{Li, Na, K, Cs}$): Bestrahlung mit LED Modul $\lambda = 420 \text{ nm}$; (a) Exponentielle Konzentrationsabnahme von Rhodamin B (oben) und Auftragung von $-\ln(c/c_0)$ gegen die Zeit (unten) zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit nach Kinetik erster Ordnung; c - Konzentration zur Zeit t , c_0 - Konzentration nach Einstellung des Adsorptions-Gleichgewichts; (b) Geschwindigkeitskonstanten k in min^{-1} für den Photoabbau von Rhodamin B katalysiert durch MSn-CN ($M = \text{Li, Na, K, Cs}$) (unten); durch KSn-CN bei Variation der DCDA Konzentration in den Reaktionsmischungen (Mitte, Masseverhältnis DCDA:Salz) und durch KSn-CN bei Variation der Reaktionstemperatur (oben)

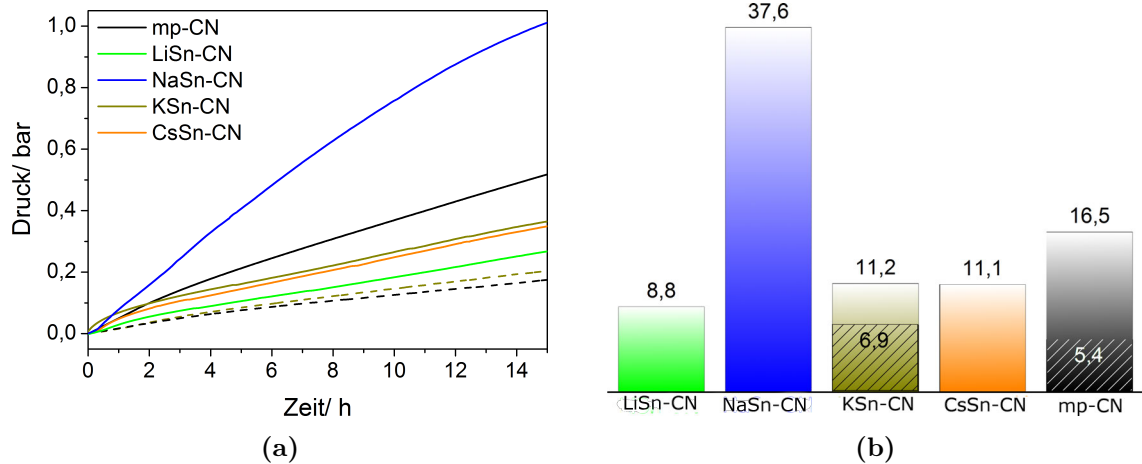


Abbildung 5.13 – Photokatalytische Wasserreduktion mit MSn-CN/Pt (M = Li, Na, K, Cs) und mp-CN: (a) Zeitabhängige Druckentwicklung bei Bestrahlung mit blauem (LED-Modul $\lambda = 420$ nm) (---) und weißem Licht (LED-Modul $\lambda > 420$ nm) (—); Veränderung des Kurvenanstiegs im Fall von NaSn-CN im Bereich zwischen 0,8 bar und 1,0 bar durch erhöhte Leckrate des Reaktors; (b) Berechnete Wasserstofffreisetzung in $\mu\text{mol h}^{-1}$; schraffierter Bereich für Experimente mit blauem Licht

von mp-CN zurück (Abbildung 5.13). Überraschenderweise zeigt NaSn-CN eine mehr als doppelt so hohe Aktivität für die photokatalytische Wasserreduktion als mp-CN. Zum einen lässt sich dies der spezifischen Oberfläche des Materials zuschreiben die unter den untersuchten MSn-CN Materialien die höchste ist (Tabelle B.1) und zum anderen ist die Photolumineszenz Intensität im Vergleich zu den anderen Materialien am geringsten (Abbildung 5.11b), was in diesem Fall auf eine effektivere Ladungstrennung zurückzuführen sein könnte. Bemerkenswert ist darüber hinaus LiSn-CN. Dieses besitzt trotz seiner vergleichsweise geringen spezifischen Oberfläche, verminderten Lichtabsorption im sichtbaren Bereich und der höchsten Photolumineszenz, dennoch mehr als 50 % der Aktivität von mp-CN. Die Erklärung dafür liegt in der erhöhten Kristallinität und dem gut ausgeprägten Heteroübergang zwischen Kohlenstoffnitrid und SnO₂.

In weiteren Experimenten wurde die Stabilität eines Katalysators (KSn-CN) während der photokatalytischen Wasserreduktion untersucht. Dafür wurde das Experiment für jeweils 12 Stunden durchgeführt, anschließend der Katalysator isoliert und gewaschen, und

³Die Geschwindigkeitskonstanten wurden nach einem Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen erster Ordnung berechnet (Abschnitt A.3)

danach die Reaktion unter Zugabe von frischem TEOA das Experiment neu gestartet (ohne Zugabe von weiterer H_2PtCl_6). In Abbildung 5.14a ist zu erkennen, dass sich die Aktivität des Katalysators nicht maßgeblich verändert. Die leicht verbesserte Aktivität

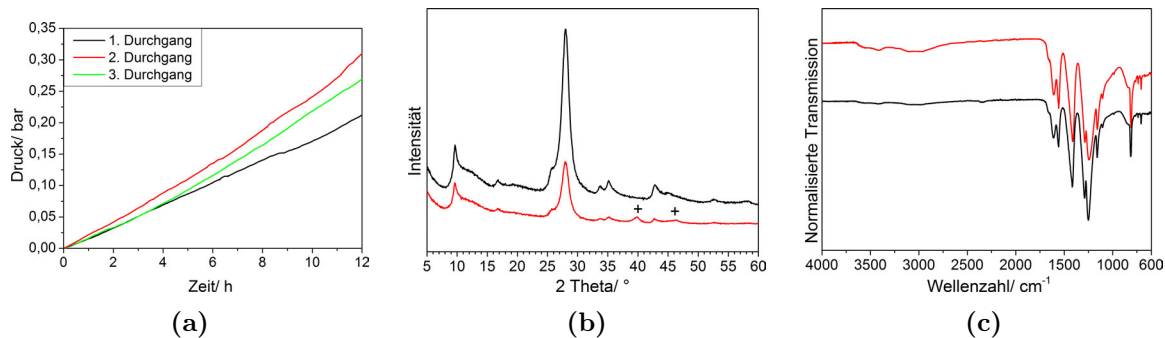


Abbildung 5.14 – Stabilitätsuntersuchungen bei wiederholter photokatalytischer Wasserreduktion (HER) mit KSn-CN/Pt (LED-Modul $\lambda > 420 \text{ nm}$): (a) Druck-Zeit Kurven für drei aufeinander folgende Reaktionen mit der gleichen Probe; (b) Röntgenpulverdiffraktogramme (+ Pt) und (c) FT-IR Spektren von KSn-CN vor (schwarz) und nach (rot) $3 \times 12 \text{ h}$ HER

im zweiten Durchgang lässt sich dadurch erklären, dass beim ersten Versuch 100 mg Katalysator verwendet wurden, wohingegen beim zweiten Durchgang die Masse 85 mg betrug. Da trotz verringerter Katalysatormenge die Aktivität der HER ansteigt, lässt sich damit erklären, dass es bei höheren Katalysatorkonzentration durch vermehrte Streuprozesse zu einer insgesamt schlechteren Lichtausbeute durch den Katalysator kommt und daher durch Verringerung der Katalysatormenge im System eine verbesserte Aktivität erzielt wird. Im dritten Durchgang verringert sich die Aktivität leicht, was durch den Verlust eines Teils der kleinsten Katalysatorpartikel und damit potenziell aktivsten, während des angewandten Waschprozesses zu erklären wäre. Man kann davon ausgehen, dass es im Zuge der Reaktion zu einer Delaminierung des Materials kommt (Abnahme der relativen Intensität des (002)-Reflexes, Abbildung 5.14b). Damit einher geht eine Zunahme der Oberfläche was zur Beobachtung intensiverer NH_x -Schwingungsbanden (Abbildung 5.14c) führt.

5.3.3 Verbesserungen der photokatalytischen Eigenschaften durch Oberflächenmodifikationen

5.3.3.1 Photosensibilisierung

Die Photosensibilisierung von Photokatalysatoren mit Farbstoffen dient der Verbesserung der Lichtquantenausbeute im sichtbaren Spektralbereich des Lichtes. Dies wurde bereits intensiv für Halbleiter, wie z.B. TiO₂, ZnO oder SnO₂ [129] untersucht, die aufgrund ihrer großen Bandlücke ausschließlich Licht im ultravioletten Spektralbereich absorbieren. Näheres zum Mechanismus der Photosensibilisierung von Halbleitern ist Abschnitt 2.2 zu entnehmen. Im Folgenden wird gezeigt, dass diese Methode auch effizient zur Erhöhung der Aktivität von KSn-CN/Pt bei der photokatalytischen Wasserreduktion eingesetzt werden kann. Das KSn-CN/Pt Komposit wurde durch chemische Platin-Abscheidung hergestellt. Dafür wurde in einer Dispersion von KSn-CN, H₂PtCl₆ mithilfe von NaBH₄ zu Pt⁰ reduziert (siehe Abschnitt A.2.3). Die Sensibilisierungsexperimente wurden mit zwei verschiedenen Xanthen-Farbstoffen durchgeführt- Rhodamin B und Erythrosin B. Die Experimente zur photokatalytischen Wasserreduktion wurden in Lösungen des jeweiligen Farbstoffs und TEOA in Anwesenheit von KSn-CN/Pt durchgeführt. Bei der Bestrahlung mit weißem Licht ($\lambda > 420$ nm, Abbildung 5.15a) sieht man für beide Systeme einen Anstieg der Aktivität gegenüber dem nicht sensibilisiertem KSn-CN/Pt Komposit. Die Aktivitätssteigerung ist bei Verwendung von Rhodamin B mit 25 % am größten. Anhand der UVVIS Absorptionsspektren (Abbildung 5.15b) zeigt sich, dass Rhodamin B während der 10-stündigen Reaktion stabil bleibt, da es zu keiner Verschiebung der Absorptionsbanden gekommen ist und die Abnahme der Absorbanz durch die Adsorption des Farbstoffs an den Feststoff zu erklären ist. Im Fall von Erythrosin B verschiebt sich die Absorptionsspeak hypsochrom von 525 nm zu 490 nm, eine Beobachtung die auf eine Dehalogenierung des Farbstoffs zurückgeführt werden kann [130]. Damit ist gezeigt, dass Triethanolamin im Fall von Rhodamin B effizient als Elektronendonator fungiert und die Zersetzung des Farbstoffs nach dessen Anregung verhindert.

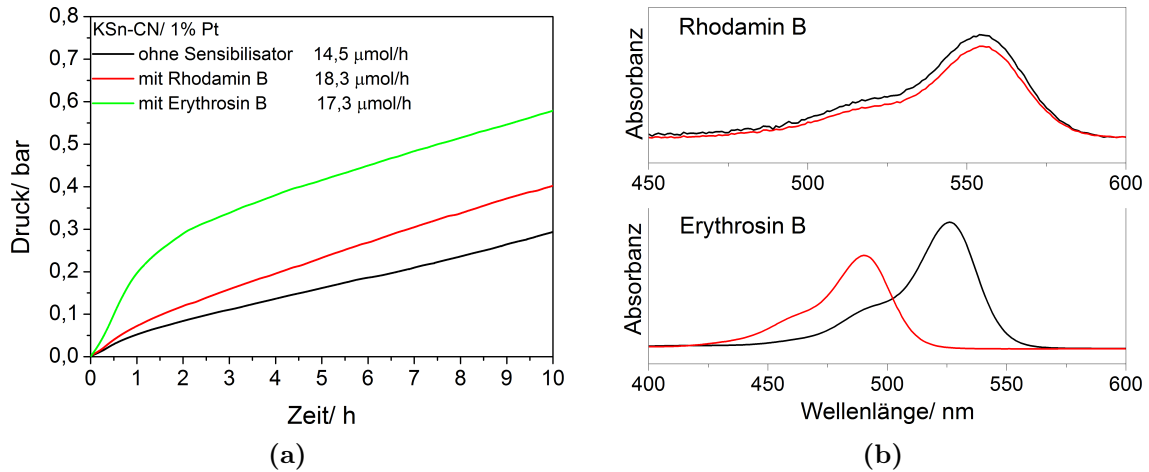


Abbildung 5.15 – Zeitabhängige Druckentwicklung während der photokatalytischen Wasserreduktion mit KSn-CN/Pt bei Verwendung von Rhodamin B und Erythrosin B als Photosensibilisatoren und VIS Absorptionsspektren vor und nach der Reaktion: (a) Druckentwicklung bei Bestrahlung mit weißem Licht; (b) Absorptionsspektren der Reaktionslösung mit Rhodamin B (oben) bzw. Erythrosin B (unten) nach 30 minütiger Equilibrierung im Dunkeln (schwarz) und nach 10 stündiger Reaktion (rot)

5.3.3.2 Oberflächenmodifikation mit PIL

In pH-Wert abhängigen Messungen ergab sich dass die photokatalytische Wasserstoffproduktion mit KSn-CN/Pt im sauren Milieu stark abnimmt (Abbildung 5.16a). Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Systemen wie $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Pt}$ [131] und auch für Kohlenstoffnitrid/Pt [132]. Während im neutralen und basischen Milieu Raten von $14 \mu\text{molh}^{-1}$ bis $15 \mu\text{molh}^{-1}$ verzeichnet werden, so reduzieren sich diese drastisch beim Übergang zu sauren pH-Werten durch Zugabe eines Acetat Puffers ($\text{pH } 6$, $3,0 \mu\text{molh}^{-1}$). Diese Abnahme kann eine Reihe verschiedener Ursachen haben. So kann die Verschiebung des pH-Wertes durch Zugabe eines Puffers zu einer Änderung der Ionenstärke in der Lösung führen. Dies wiederum führt zu veränderten Adsorptionsverhalten an der Oberfläche, sowie veränderten Zersetzungsmechanismen für TEOA. Eine detaillierte Untersuchung dieser Mechanismen würde eine Reihe von Experimenten erfordern, in denen jeder der einflussgebenden Parameter weitestgehend unabhängig von einander variiert werden muss. Dies war jedoch nicht der Fokus dieser Arbeit. Die hier vorliegenden Daten geben jedoch Grund zu der Annahme, dass die Adsorption des Opferreagenzes ausschlaggebend für die Wasserstofffreisetzung ist. In neutralen pH Milieu wird TEOA teilweise

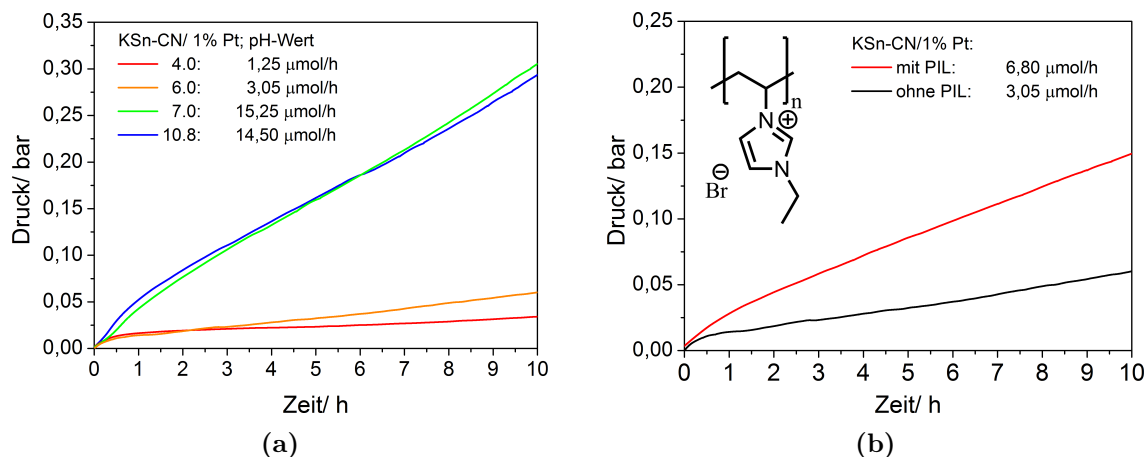


Abbildung 5.16 – pH-Wertabhängigkeit der Aktivität von KSn-CN/Pt in der photokatalytischen Wasserreduktion und Aktivität nach erfolgter Oberflächenmodifikation mit Poly(3-ethyl-1-vinyl-imidazoliumbromid: (a) Zeitlicher Druckverlauf während der photokatalytischen Wasserreduktion mit KSn-CN/Pt bei verschiedenen pH-Werten (4,0; 6,0; 7,0; 10,8); (b) Zeitlicher Druckverlauf während der photokatalytischen Wasserreduktion mit KSn-CN/Pt vor und nach der Oberflächenmodifikation mit Poly(3-ethyl-1-vinyl-imidazoliumbromid (pH 4,0)

durch Wasser und auch durch die an der Oberfläche gebundenen sauren Hydroxylgruppen protoniert, was zur Bildung des Triethanolammonium-Kations (HTEOA⁺) führt. Durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den deprotonierten Hydroxylgruppen ist dieses nahe an der Oberfläche lokalisiert was die Oxidation im Zuge der photokatalytischen Reaktion befördert. Nach Zugabe des Puffers, um den pH Wert auf 6 oder weniger zu senken, wird TEOA hauptsächlich in Lösung protoniert, in größerem Abstand zur Katalysatoroberfläche. Die Debye-Länge der HTEOA⁺-Kationen verringert sich durch stärkere Ladungsabschirmung verursacht durch die Acetat-Ionen (Ac⁻). Dies verringert die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung mit der negativ geladenen Partikeloberfläche (-45 mV , $pH = 6$; $pI \sim 3,5$).

Durch Modifikation der Oberfläche von KSn-CN/Pt mit der Polyionischen Flüssigkeit (PIL) Poly(3-ethyl-1-vinyl-imidazoliumbromid) wird die negative Ladung der Partikeloberfläche durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den positiv geladenen Imidazoliumgruppen der PIL überkompensiert, wodurch das ζ -Potential leicht positiv wird ($6,5 \text{ mV}$, $pH = 6$). Damit einher gehend ist eine Verdopplung der Wasserstofffreisetzung

auf $6,8 \mu\text{molh}^{-1}$. Der Anstieg der Aktivität kann durch einen veränderten Adsorptionsmechanismus von HTEOA^+ an die Partikeloberfläche erklärt werden. Es kann vermutet werden, dass es unter diesen Bedingungen zu Wechselwirkungen zwischen den Hydroxylgruppen in HTEOA^+ , deren Sauerstoffatome eine negative Partialladung aufweist, und der positiv geladenen Oberfläche von KSn-CN/Pt kommt.

5.4 Zusammenfassung

Im Gegensatz zu den Synthesen in ZnCl_2 -Schmelzen können durch Kondensation von Dicyandiamid in Alkalimetallhalogenid/ SnCl_2 -Schmelzen neuartige Melon/ SnO_2 Kompositmaterialien hergestellt werden. Auf Grundlage von PXRD, XPS und TEM Untersuchungen wurden Strukturvorschläge basierend auf Melonketten mit interkalierten Zinn-Spezies gemacht. Dabei unterbinden diese die zweidimensionale Kondensation der Melon-Ketten. Auf Grundlage temperaturabhängiger PXRD Untersuchungen kann die Ausbildung zweier kristalliner Phasen postuliert werden, die sich durch die Position der interkalierten Zinn-Spezies in der Struktur unterscheiden. Dabei zeigt sich, dass eine Phase der anderen gegenüber thermodynamisch bevorzugt ist.

Unabhängig von der Wahl der Schmelze erhält man eine kristalline Kohlenstoffnitrid Phase mit kristallinen, 5 nm bis 12 nm großen SnO_2 -Nanopartikeln auf der Oberfläche. Durch Variation der Precursor Konzentration im Reaktionssystem kann neben dem SnO_2 -Gehalt auch die spezifische Oberfläche der Komposite variiert werden.

Die hohen spezifischen Oberflächen von bis zu $200 \text{m}^2\text{g}^{-1}$ der Komposite und darüber hinaus die in-situ gebildeten, effizienten Heteroübergängen zwischen der kristallinen Kohlenstoffnitrid- und SnO_2 -Phase bedingen die sehr guten Aktivitäten der Komposite in Testreaktionen, wie dem Photoabbau von Rhodamin B und der photokatalytischen Wasserreduktion.

Kapitel 6

Cobalt haltige Kohlenstoffnitrid Komposite zur photokatalytischen Wasseroxidation

6.1 Motivation und Synthese

Neben der Wasserreduktion stellt die Wasseroxidation unter Freisetzung von Sauerstoff die zweite Halbreaktion der Wasserspaltung in dessen Elemente dar. Trotz eines Valenzbandpotentials von 1,25 V (vs. Ag/AgCl, $pH = 6,6$) [133], welches die Wasseroxidation thermodynamisch ermöglicht ($E(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = 0,67\text{ V vs. Ag/AgCl, } pH = 6,6$) ist es mit PCN, aufgrund des beträchtlichen Überpotentials für diese Reaktion (ca. 0,6 V [133]) kaum möglich photokatalytisch Wasser zu oxidieren. Aus diesem Grund müssen Kompositmaterialien bestehend aus Kohlenstoffnitrid und geeigneten Co-Katalysatoren hergestellt werden. Dies sind zum Beispiel RuO_2 [134, 54] oder IrO_2 [135, 136]. Auch wenn die Edelmetalloxid basierten Co-Katalysatoren effizient sind, so sind sie im Hinblick auf ihre Verfügbarkeit (und damit verbunden ist der Preis) sehr unwirtschaftlich. Aus diesem Grund wird nach Co-Katalysatoren auf Basis besser verfügbarer, und damit kostengünstigerer Elemente gesucht. Dabei haben sich bisher CoO_x [137], Co_3O_4 [138], Co-Pi¹ [139], MnO_x [140], NiO_x [140] oder FeO_x [141, 140] als praktikabel erwiesen. In dieser Gruppe haben sich die Cobaltverbindungen als besonders vielversprechend her-

¹Dabei handelt es sich um ein amorphes Cobaltphosphat [139]

Tabelle 6.1 – Zusammensetzung und Schmelzpunkte der verwendeten CoCl_2 haltigen Salzmischungen

Gemisch A/B	Gehalt, %		Molanteil		Bezeichnung
	A	B	CoCl_2	$T_m, ^\circ\text{C}$ [7]	
$\text{NaCl}/\text{CoCl}_2$	55,6	44,4	0,26	370	NaCo-CN
KCl/CoCl_2	42,7	57,3	0,43	351	KCo-CN
$\text{ZnCl}_2/\text{CoCl}_2$	93,0	7,0	0,07	312	ZnCo-CN
$\text{SnCl}_2/\text{CoCl}_2$	97,9	2,1	0,03	240	SnCo-CN

ausgestellt. So wurden diese auch zusammen mit Kohlenstoffnitriden als Systeme für die photokatalytische Wasseroxidation untersucht.

Wang et al. berichtet von der photokatalytischen Wasseroxidation an $\text{CNS}^2/\text{Co}_3\text{O}_4$ [138], wobei die Aktivität und Stabilität im Vergleich zum reinen CNS deutlich gesteigert wurden. Gefolgt wurde diese Entdeckung von Berichten über modifiziertes PCN mit Co-Pi [142] und molekular dispergierten Co^{2+} in PCN Netzwerken [143].

Im Wissen, dass bivalente Metallionen aus Metallchloridschmelzen in signifikanten Konzentration im Kohlenstoffnitrid interkaliert bleiben und partiell Oxide bilden (siehe Kapitel 4 und 5), wurden Synthesen von Kohlenstoffnitriden in CoCl_2 -haltigen Schmelzen durchgeführt, mit der Absicht Kohlenstoffnitrid/Cobaltoxid Komposite zu erzeugen, welche potentielle Photokatalysatoren zur Wasseroxidation sind. Ausgehend von DCDA als Precursor wurden die in Tabelle 6.1 aufgeführten eutektischen Mischungen als Reaktionssysteme untersucht.

6.2 Struktur

In allen Salzmischungen, außer in $\text{SnCl}_2/\text{CoCl}_2$, erhält man weitestgehend amorphe Produkte (siehe Abbildung 6.1a). Im Fall von SnCo-CN ist ein (002)-Reflex bei $27,6^\circ$ auszumachen. Zusammen mit dem weniger intensiven Reflex bei $9,8^\circ$ und der Tatsache,

²Bei CNS handelt es sich um ein Kohlenstoffnitrid, das aus der Reaktion von Trithiocyanursäure gewonnen wird [133]. Es zeichnet sich durch ein um ca. 0,2 V abgesenktes Valenzband im Vergleich zu PCN aus [133].

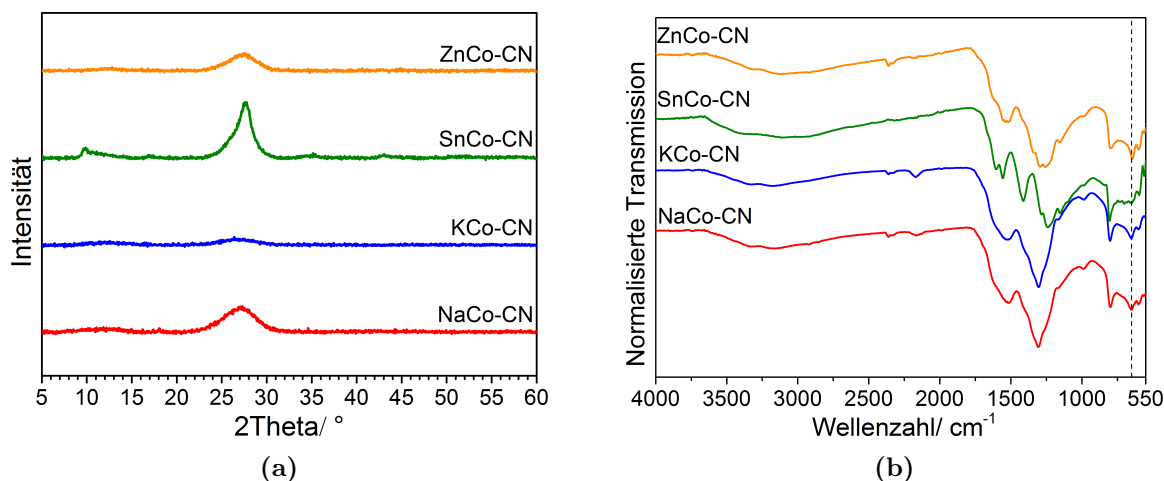


Abbildung 6.1 – (a) Röntgenpulverdiffraktogramme und (b) FTIR Spektren von MCo-CN ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Sn}, \text{Zn}$); ---charakteristische Schwingungsbande von PTI bei ca. 650 cm^{-1}

dass sich für SnCo-CN die Anwesenheit von SnO_2 anhand der Reflexe bei $33,9^\circ$ und $51,8^\circ$ nachweisen lässt, lassen die PXRD-Daten vermuten, dass es sich, wie im Fall von MSn-CN ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$), um ein Melon basiertes Material mit interkalierten SnO_2 -Nanopartikeln handelt (Vgl. Abschnitt 5.2).

Auch die Schwingungsspektren (Abbildung 6.1b) offenbaren den grundlegenden strukturellen Unterschied zwischen SnCo-CN und MCo-CN ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Zn}$). Wie bereits für die in Abschnitt 4.2 vorgestellten amorphen Materialien weisen diese ebenfalls ein FTIR-Spektrum mit breiten, sich überlagernden Banden auf. Obwohl somit eine genaue Lokalisierung der Banden erschwert ist, so erkennt man auch in dem hier vorliegenden Fall die Bande um 650 cm^{-1} , die wie sich gezeigt hat, für PTI charakteristisch ist. Dem gegenüber steht das Spektrum von SnCo-CN, welches denen von MSn-CN ähnelt, was die Vermutung hinsichtlich der strukturellen Ähnlichkeiten untermauert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme geben keinerlei Hinweise auf die Anwesenheit von kristallinen Cobalt-Verbindungen in den Materialien. ICP-AES Untersuchungen belegen jedoch die Anwesenheit von Co (Tabelle 6.2). Aus diesem Grund sollen exemplarische XPS Untersuchungen an KCo-CN Erkenntnisse zur Natur der Co-Spezies gewonnen werden, zusammen mit einer Charakterisierung des Kohlenstoffnitrids. Das C1s-Spektrum (Abbildung 6.2a) und auch das N1s-Spektrum (Abbildung 6.2b) zeigen hinsichtlich der Peakanzahl, chemischen Verschiebungen und der Peakflächen, dass es sich bei dem Kohlenstoffnitrid,

Tabelle 6.2 – Elementare Zusammensetzung und spezifische Oberflächen (nach BET-Modell), S_{BET} , von MCo-CN (M = Na, K, Zn, Sn).

MCo-CN	Elementaranalyse				ICP-AES		EDS		S_{BET} , m ² g ⁻¹
	C, %	N, %	H, %	C/N	Co, %	O, %	Cl, %	M, %	
NaCo-CN	26,2	42,2	3,1	0,62	5,3	20,4	2,8	0,0	60
KCo-CN	27,0	45,7	3,1	0,59	5,7	18,4	1,4	0,0	28
ZnCo-CN	23,4	40,5	3,0	0,58	5,2	17,9	9,2	0,8	6
SnCo-CN	26,8	42,3	2,9	0,63	3,2	22,8	0,7	1,2	6

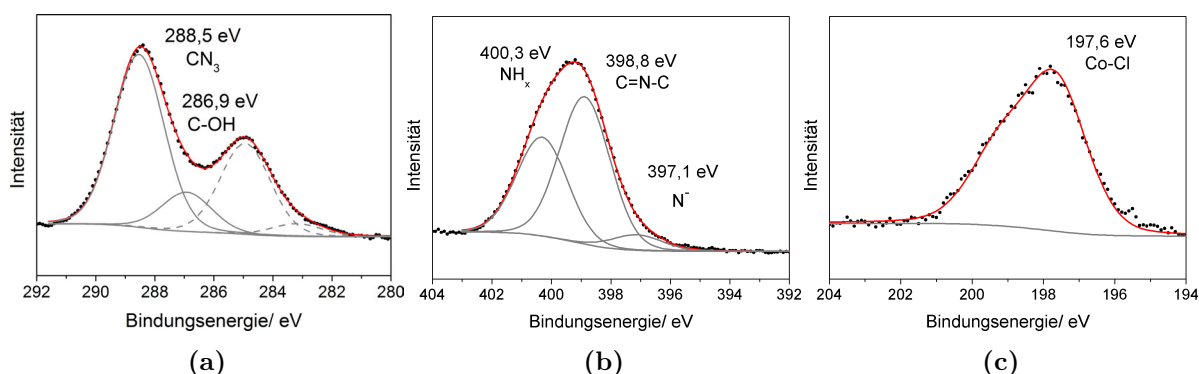


Abbildung 6.2 – XP- Spektren von KCo-CN, (a) C1s, (b) N1s und (c) Cl2p

wie im Fall der in $ZnCl_2$ hergestellten Materialien, um PTI handelt (Vgl. Abschnitt 4.2). Das Hauptsignal im ersten Spektrum befindet sich bei 288,5 eV (CN_3 [107]) begleitet von einem Signal bei 286,9 eV (C–OH). Die drei charakteristischen N1s-Signale für PTI befinden sich bei 398,8 eV (C=N=C), 400,3 eV (NH_x) und 397,1 eV (N^-). Zusätzlich zu Kohlenstoff und Stickstoff belegt die XPS-Analyse auch die Anwesenheit von Sauerstoff, Cobalt und Chlor in der Probe.

Das Co2p-Spektrum (Abbildung 6.3b) besteht aus insgesamt vier Signalen. Dabei entspricht das Signal bei 781,0 eV der $Co2p_{1/2}$ -Linie mit dazugehörigem Satelliten-Peak bei 786,0 eV und das Signal bei 796,4 eV kann als $Co2p_{3/2}$ -Linie identifiziert werden mit dem zugehörigen Satelliten-Peak bei 802,4 eV. So lässt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung (ΔE) von 15,4 eV ermitteln. Diese Tatsache wiederum deutet darauf hin, dass in der Probe sowohl Co(II)- als auch Co(III)-Spezies vorliegen, da der Wert für ΔE zwischen dem von reinen Co(III)-Kernen ($\Delta E = 15$ eV) und Co(II)-Kernen ($\Delta E = 16$ eV) liegt [144].

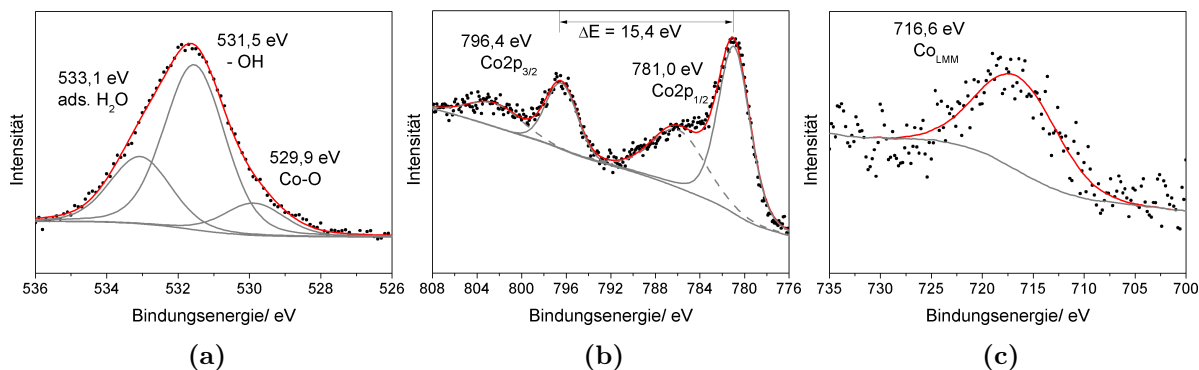


Abbildung 6.3 – XP- Spektren von KCo-CN, (a) O1s, (b) Co2p und (c) Co_{LMM} Peak

Ein weiterer Hinweis auf die Tatsache, dass Cobalt in beiden Wertigkeiten vorliegt, ergibt sich aus der Position der Co_{LMM} -Auger Linie bei 716,6 eV auf der Bindungsenergie Skala. Dies entspricht einer kinetischen Energie, E_{kin} , des freigesetzten Auger-Elektrons von 770 eV (Gleichung 6.1). Auf Grundlage dieser Energie und der kinetischen Energie des freigesetzten $Co2p_{3/2}$ -Elektrons (705,6 eV nach Gleichung 6.1) kann man einen modifizierten Auger-Parameter, α , von 1551,0 eV, nach Gleichung 6.2 berechnen³.

$$E_{kin} = E_{inc} - E_B = 1486,6 \text{ eV} - E_B \quad (6.1)$$

$$\alpha = E_{inc} + E_{kin}(Co_{LMM}) - E_{kin}(Co2p_{3/2}) \quad (6.2)$$

Der berechnete Wert liegt zwischen dem von Cobalt(II)oxid CoO ($\alpha = 1549,8 \text{ eV}$) und Cobalt(II,III)oxid Co_3O_4 ($\alpha = 1552,9 \text{ eV}$) [145]. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass im Material sowohl zweiwertiges Cobalt als auch Co(III) Spezies vorliegen.

Das O1s-Signal ist aus drei verschiedenen Linien zusammengesetzt. Eine bei 529,9 eV ist charakteristisch für Cobaltoxide [146], während der Peak bei 531,5 eV auf oberflächliche Hydroxylgruppen [109] und jener bei 533,1 eV auf adsorbiertes Wasser [110] zurückzuführen ist. Somit lässt sich festhalten das Cobalt zum Teil oxidisch vorliegt. Auf der anderen Seite deutet das Cl2p-Signal bei 197,6 eV (Abbildung 6.2c) darauf hin, dass Co auch partiell an Chlor gebunden ist. Auf Grundlage dessen und unter Berücksichtigung des Hydroxylgruppen Signal im O1s Spektrum kann die Präsenz von Co(OH)Cl ähnlichen Spezies angenommen werden.

³ E_{inc} entspricht der Energie der K_α -Strahlung der verwendeten Al-Kathode

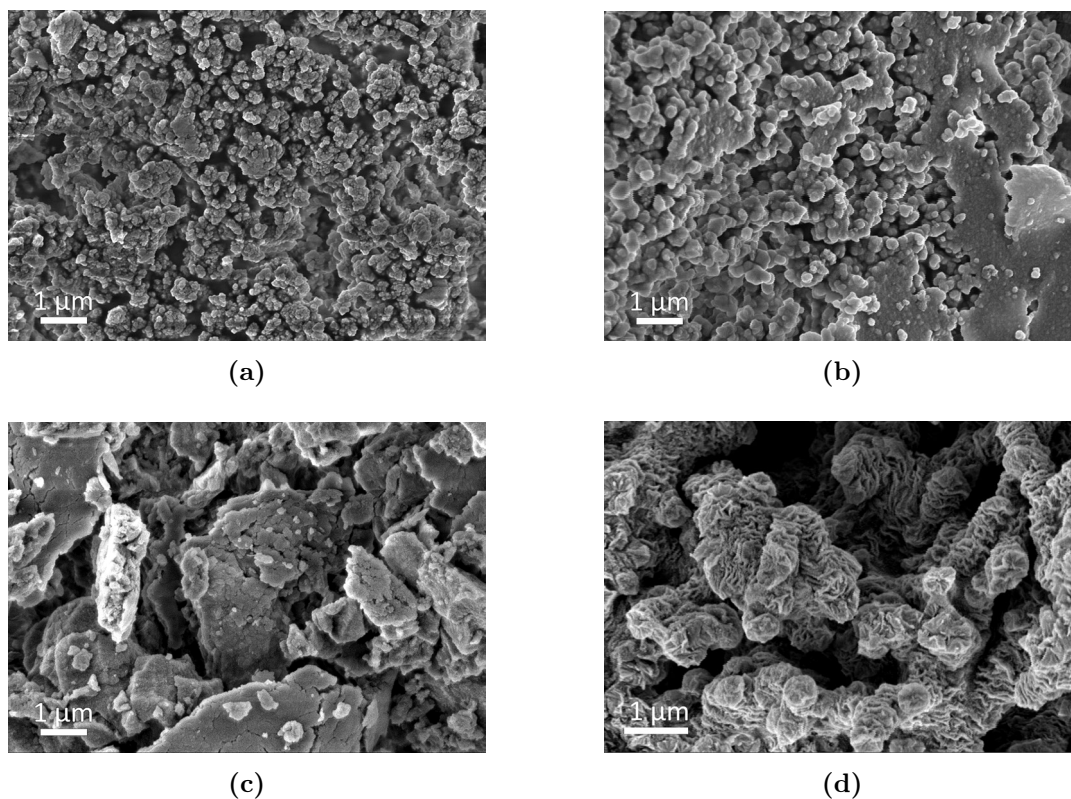


Abbildung 6.4 – REM-Aufnahmen von MCo-CN (M = Na, K, Zn, Sn): a) NaCo-CN, b) KCo-CN, c) ZnCo-CN, d) SnCo-CN

Anhand von REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass alle Produkte, ausgenommen von SnCo-CN, aus agglomerierten Nanopartikeln bestehen (Abbildungen 6.4a – 6.4c). Die Größe dieser Partikel bewegt sich dabei im Bereich von 100 nm bis 300 nm. Die starke Agglomeration erklärt somit auch die vergleichsweise niedrigen spezifischen Oberflächen zwischen $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ der erhaltenen Produkte (Tabelle 6.2). Gerade SnCo-CN weist eine besonders kleine spezifische Oberfläche von ca. $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf, obwohl gerade, wie in Kapitel 5 gesehen, andere SnCl₂ haltige Salzmischungen Kohlenstoffnitride mit Oberflächen von mehr als $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ hervorbringen. Bei Betrachtung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen von SnCo-CN (Abbildung 6.4d) fällt auf, dass dieses Produkt genauso wie einige Materialien aus Kapitel 5 aus agglomerierten Plättchen besteht. Doch im Gegensatz zu diesen formen diese Plättchen keine offenen Strukturen und schlitzförmigen Poren, womit es zum Verlust der ausgeprägtem Oberfläche kommt.

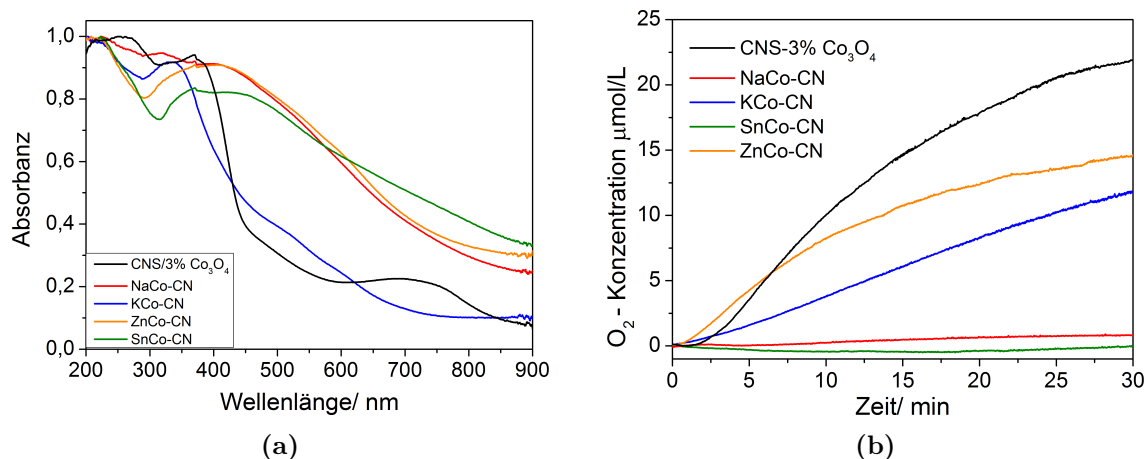


Abbildung 6.5 – (a) Absorptionsspektren von MCo-CN ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Zn}, \text{Sn}$) und CNS/Co₃O₄ und (b) die Aktivität der Materialien in der Photokatalytischen Wasseroxidation: zeitliche Entwicklung der gelösten Sauerstoffkonzentration bei Bestrahlung mit 300 W Xe-Lampe ($\lambda > 300 \text{ nm}$) (90 mg AgNO₃; 100 mg La₂O₃)

6.3 Photokatalytische Wasseroxidation

Alle Produkte sind braun gefärbt und absorbieren in großen Bereichen des sichtbaren Lichtspektrums (Abbildung 6.5a). Vergleicht man die Spektren von MCo-CN mit dem des Referenzkomposits CNS/Co₃O₄ kann man signifikante Unterschiede ausmachen. So zeigt die Referenz eine deutliche Absorptionskante bei 470 nm, die charakteristisch für die Kohlenstoffnitrid Phase ist. Darüber hinaus ist ein breiter Absorptionspeak bei 690 nm ersichtlich, resultierend aus einem elektronischen O²⁻→Co³⁺ Übergang für Co₃O₄ [138] und der Absorptionspeak eines O²⁻→Co²⁺-Übergangs [138] ist wegen Überlagerung mit der Absorption durch CNS nur partiell durch Anstieg der Absorbanz zwischen 450 nm und 600 nm zu erkennen. Durch Analyse der Derivativspektren (Abbildung B.6) lassen sich für MCo-CN ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Zn}$) zwei schwach ausgeprägte Absorptionspeaks zwischen 540 nm und 640 nm ausmachen (zu erkennen an den lokalen Minima im Derivativspektrum), die durch $d \rightarrow d$ -Übergänge in tetraedrisch koordiniertem Co²⁺ verursacht werden⁴. Dieser Befund stützt die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen, wonach

⁴Spin erlaubte Elektronenübergänge für Co²⁺ mit d^7 -Konfiguration sind:

${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ und ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$

der Hauptteil des Cobalts in Form von Co^{2+} vorliegt.

Die Materialien wurden hinsichtlich ihrer Fähigkeit als Photokatalysatoren für die Wasseroxidation getestet. Die Aktivitäten sollen in diesem Zusammenhang mit dem des Referenz-Komposit $\text{CNS}/\text{Co}_3\text{O}_4$ verglichen werden. Die zeitliche Entwicklung der Konzentration des gelösten Sauerstoffs unter Bestrahlung mit einer 300 W Xenon-Lampe zeigt Abbildung 6.5b. Trotz der Tatsache, dass das Referenz-Komposit $\text{CNS}/\text{Co}_3\text{O}_4$ die beste Aktivität zeigt, ist hervorzuheben, dass auch KCo-CN und besonders ZnCo-CN in der Lage sind photokatalytisch Wasser zu oxidieren. Die verminderte Aktivität im Vergleich zu $\text{CNS}/\text{Co}_3\text{O}_4$ wird durch die Tatsache wett gemacht, dass die Synthese in den Salzschnmelzen verglichen mit dem dreistufigen Herstellungsprozess für den $\text{CNS}/\text{Co}_3\text{O}_4$ Katalysator erheblich einfacher ist. Die Ursache für die unterschiedliche Aktivität ist indes nicht eindeutig ersichtlich aus den bisher gewonnenen Daten. So ist zum Beispiel NaCo-CN trotz hoher spezifischer Oberfläche ($60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) und eines Cobalt-Gehaltes von 5,3 % nicht in der Lage nachweisbare Mengen Sauerstoff freizusetzen. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass die Natur der verwendeten Salzmischung wesentlichen Einfluss auf die Dispersion der katalytisch aktiven Co Zentren auf der Oberfläche der Materialien hat, welche wiederum ausschlaggebend für die Aktivität ist [82].

Wie sich bereits für in den Systemen MCl/ZnCl_2 (Kapitel 4) und MCl/SnCl_2 (Kapitel 5) gezeigt hat, lässt sich durch Variation der Precursor Konzentration die Kristallinität der Kohlenstoffnitrid-Phase und auch der Gehalt der interkalierten Metallspezies variieren. Beides hat wiederum Einflüsse auf die katalytische Aktivität. Um diese Einflüsse auch in den hier vorliegenden Fällen zu untersuchen wurde sowohl SnCo-CN als auch KCo-CN ausgehend von unterschiedlichen DCDA Konzentrationen hergestellt.

Im ersten Fall verringert sich die Kristallinität mit Herabsetzen der DCDA Konzentration (Abbildung 6.6a) bis die Diffraktogramme bei geringen Konzentrationen von den breiten Reflexen der SnO_2 -Nanopartikel dominiert werden. ICP-AES Messungen und EDS-Untersuchungen (Abbildung 6.6a) zeigen, dass mit steigendem Anteil der Salze auch die Menge an Co und Sn in den finalen Produkten zunimmt. Um die katalytische Aktivität der Produkte zu testen, wurden zum einen der Photoabbau von Rhodamin B und zum anderen die photokatalytische Wasseroxidation mit ausgewählten Produkten getestet. Dabei zeigt sich für beide Experimente ein entgegengesetzter Trend. Während

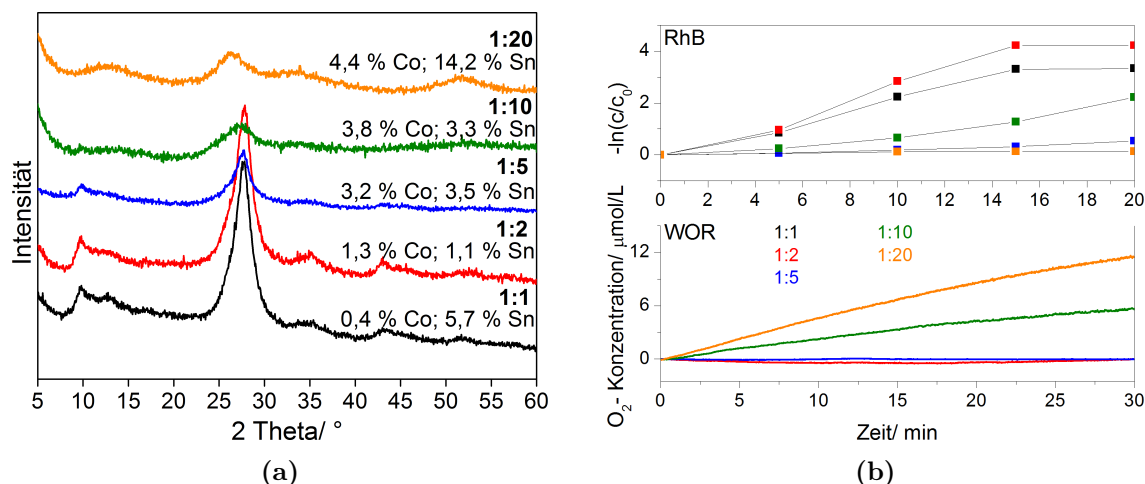


Abbildung 6.6 – Röntgenpulverdiffraktogramme von SnCo-CN bei Variation der DCDA Konzentration und Aktivität für den Photoabbau von RhB und Photokatalytische Wasseroxidation: (a) PXRd mit Cobalt- (ICP-AES) und Zinn-Gehalt (EDS); (b) *oben* Photoabbau von Rhodamin B, Auftragung von $-\ln(c/c_0)$ gegen die Zeit; bei Bestrahlung mit 50 W LED-Modul ($\lambda > 420$ nm); *unten* Photokatalytische Wasseroxidation; zeitliche Entwicklung der gelösten Sauerstoffkonzentration bei Bestrahlung mit 300 W Xe-Lampe ($\lambda > 300$ nm) (90 mg AgNO_3 ; 100 mg La_2O_3); Geschwindigkeitskonstanten und Sauerstofffreisetzungsraten siehe Tabelle B.4.

die Produkte aus niedrigkonzentrierten Salzmischungen für den Photoabbau von RhB die beste Aktivität zeigen, so sind sie nicht aktiv für die photokatalytische Wasseroxidation. In Anbetracht der Co- und Sn-Gehalte lässt sich somit sagen, beide Metallspezies keine dominante Rolle beim Photoabbau spielen. In diesem Fall scheint die Kristallinität der Kohlenstoffnitrid-Phase von wesentlich höherer Bedeutung zu sein. Die zunehmende Ordnung der Kohlenstoffnitridphase bei steigender DCDA Konzentration führt zu einer Verringerung der Defektkonzentration und damit zu einer abnehmenden Wahrscheinlichkeit von Rekombinationsreaktionen und strahlungslosen Deaktivierungsprozessen, was schließlich in einer verbesserten Effizienz beim Photoabbau resultiert. Auf der anderen Seite gewährleistet ein höherer Gehalt an Cobalt-Spezies eine höhere Zahl aktiver Zentren an der Oberfläche. Diese Tatsache überkompensiert die strukturellen Defizite der Kohlenstoffnitrid-Phase und führt zu einer höheren Aktivität bei der Wasseroxidation.

Im Fall von KCo-CN lässt sich ein umgekehrtes Verhalten im Vergleich zu SnCo-CN feststellen. So führt eine Verringerung der DCDA Konzentration in den Reaktionsmi-

schaften zu einer moderaten Verbesserung der Fernordnung, was anhand der Intensitätszunahme des graphitischen (002)- Reflexes zu sehen ist (Abbildung 6.7a). Darüber hinaus zeigt sich, dass es bei Erhöhung der DCDA Konzentration in den Reaktionsmischungen zu einer Änderung in der molekularen Struktur der Kohlenstoffnitrid Phase kommt. Anhand der FTIR-Spektren in Abbildung 6.7b erkennt man, dass es beim Übergang von mittleren (1:5) zu hohen Precursor-Konzentrationen (1:2) zu signifikanten Änderungen in den Spektren kommt. Man erkennt eine relative Intensitätsabnahme der Banden zwischen 1800 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} , während die Intensität der Banden unterhalb von 1250 cm^{-1} zunimmt. Durch Vergleich mit den Spektren von PCN und LiK-CN ist gezeigt, dass man bei Verwendung hoher Precursor-Konzentrationen in KCl/CoCl₂ eine Mischung aus Polytriazinimiden und PCN erhält. Photokatalytische Wasseroxidationsexperimente zeigen, dass beide Produkte aktiv sind, wobei die Aktivität für KCo-CN(1:5) doppelt so groß ist wie für KCo-CN(1:2). Im Gegensatz zu SnCo-CN ist es bei KCo-CN nicht möglich, durch Herabsetzen der DCDA Konzentration die photokatalytische Aktivität zu steigern, denn die Precursor-Konzentration steht in diesem System nicht im direkten Zusammenhang mit dem Cobaltgehalt im finalen Produkt.

6.4 Zusammenfassung

Die Kondensationsreaktion von DCDA in binären CoCl₂ Salzschnmelzen lässt sich durch Wahl der zweiten Komponente die Natur der Kohlenstoffnitrid-Phase kontrollieren. So führt die Reaktion bei Anwesenheit von NaCl, KCl und ZnCl₂ Poly(triazinimiden) und im Fall der SnCl₂/CoCl₂ Schmelze mit besseren Lösungseigenschaften Melon basierten Materialien. In allen Fällen handelt es sich um Komposite, die Co(II)- und Co(III)-Spezies, zum Teil in Form amorpher Oxid-Cluster, enthalten.

Die besseren Lösungseigenschaften der SnCl₂/CoCl₂ Schmelze ermöglichen es durch Variation der Precursor-Konzentration in der Reaktionsmischung einerseits die Kristallinität der Kohlenstoffnitrid-Phase und andererseits die Konzentration der Cobalt-Spezies zu variieren. Durch Erhöhung der Kristallinität und der damit verbundenen Reduzierung potentieller Rekombinationszentren erhält man aktive Photokatalysatoren zum Photoabbau von Rhodamin B. Die Erhöhung der Konzentration der Cobalt-Spezies verbessert maßgeblich die Aktivität für die photokatalytische Wasseroxidation verbessert. Unter optimierten Synthesebedingungen erweisen sich alle Komposite als aktiv bezüglich der

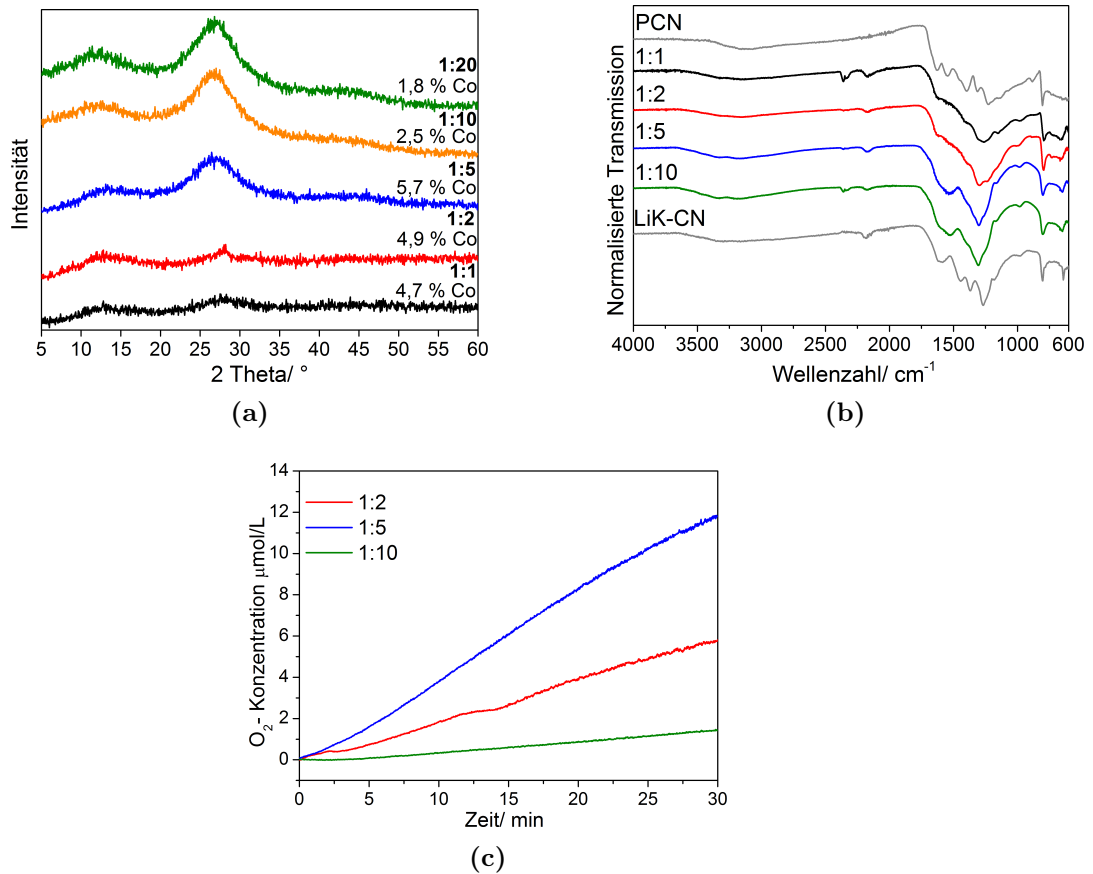


Abbildung 6.7 – (a) Röntgenpulverdiffraktogramme und (b) FTIR-Spektren von KCo-CN bei Variation der DCDA Konzentration und (c) Aktivität für die Photokatalytische Wasseroxidation: zeitliche Entwicklung der gelösten Sauerstoffkonzentration bei Bestrahlung mit 300 W Xe-Lampe ($\lambda > 300$ nm) (90 mg AgNO₃; 100 mg La₂O₃); Sauerstofffreisetzungsraten siehe Tabelle B.5.

photokatalytischen Wasseroxidation, wobei die erreichten Aktivitäten denen eines etablierten Komposits aus Kohlenstoffnitrid und Co₃O₄ Nanopartikeln nahe kommen. Da dieses Komposit jedoch nur aufwendig über einen dreistufigen Prozess zu erhalten ist, stellt die hier vorgestellte Methode eine deutliche Vereinfachung dem gegenüber dar.

Kapitel 7

MoS₂/Kohlenstoffnitrid Komposite

7.1 Motivation und Synthese

Aufgrund der Seltenheit und der hohen Kosten wird für die photokatalytische Wasserreduktion nach edelmetallfreien Co-Katalysatoren (Vgl. Abschnitt 2.2) gesucht. Es wurde neben der Eignung von Übergangsmetalloxiden auch die von Übergangsmetallsulfiden erkannt [82]. Dabei wurden unter anderem erfolgreich FeS [147], CoS [147], NiS [147] und MoS₂ getestet. So wurde letzteres beispielsweise mit Halbleitern wie CdS [148], CdSe [149] oder Zn_xCd_{1-x}S [150] kombiniert und zur photokatalytischen Wasserstofffreisetzung verwendet. Darüber hinaus wurde auch PCN mit MoS₂ gekoppelt und hinsichtlich des Photoabbaus von Farbstoffen [151, 152] und der photokatalytischen Wasserstoffherzeugung erfolgreich getestet [153, 142, 154].

Die Synthese von PCN/MoS₂ Kompositsystemen basiert bisher vornehmlich auf Imprägnierung von PCN mit Natrium- oder Ammoniummolybdaten und anschließender reduktiver Sulfidierung [153] bzw. auf hydrothermalen Verfahren [152]. Im Folgenden soll eine Möglichkeit aufgezeigt werden wie Kohlenstoffnitrid/MoS₂-Komposite in einem Schritt hergestellt werden können. Ausgegangen wird dabei von 3-Amino-5-Thio-1,2,4-Triazol als Precursor und Schwefelquelle und die Kondensation wird in einer LiCl/KCl Schmelze durchgeführt. Denn es konnte bereits von Dontsova et al. [155] gezeigt werden, dass 3-Amino-5-Thio-1,2,4-Triazol (ATT) ein geeigneter Ausgangsstoff für die Synthese von Poly(heptazinimiden) in LiCl/KCl-Schmelzen darstellt [155] und die Materialien zusammen mit Platin als Co-Katalysator eine hohe Aktivität für die photokatalytische Wasserreduktion bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht haben. Im Folgenden wird ge-

zeigt wie dieser Ansatz dazu verwendet werden kann, durch Einbringen von MoCl₅ als Molybdänquelle, in einem Schritt ein Kohlenstoffnitrid/MoS₂ Komposit zu synthetisieren, welches zur photokatalytischen Wasserreduktion ohne Zusatz von Platin geeignet ist.

Die Synthese der Materialien erfolgt wie in Abschnitt A.2.2 beschrieben in einem LiCl/KCl Eutektikum unter Verwendung von ATT als Precursor. Zusätzlich wird dem Reaktionsgemisch MoCl₅ in verschiedenen Masseverhältnissen, bezogen auf die Masse von ATT, hinzugefügt. Die Materialien werden als **CN-MoS₂-x-T** bezeichnet, wobei **x** das Masseverhältnis (in Prozent) von MoCl₅ zu ATT¹ und **T** die Synthesetemperatur angibt.

7.2 Struktur

Die Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 7.1) beweisen die Bildung von MoS₂ (in Form des 2H-Molybdänit Polytypes²) in den Kompositen. Da vermutet dass bei der Kon-

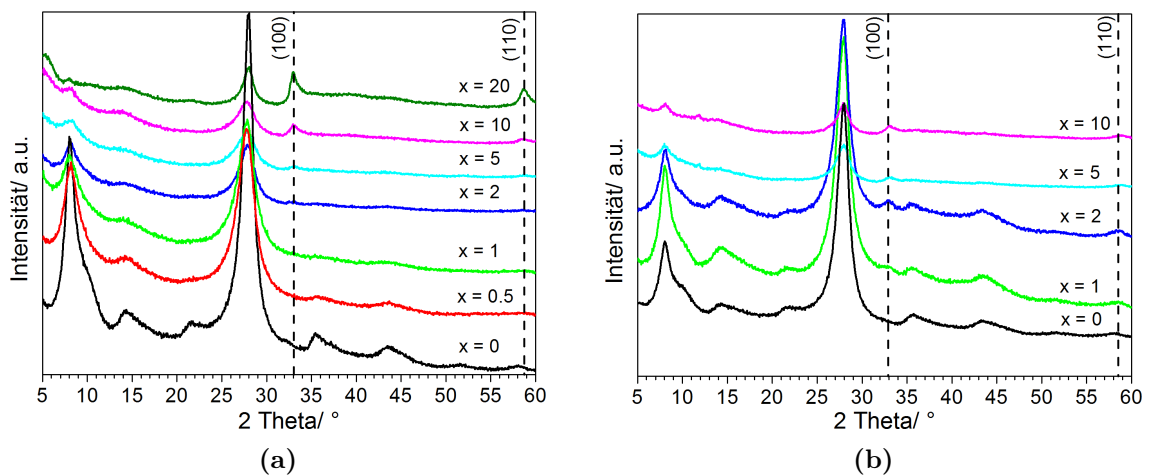


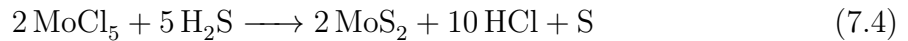
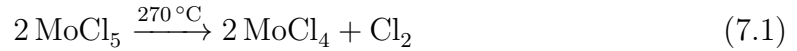
Abbildung 7.1 – Röntgenpulverdiffraktogramme von (a) CN-MoS₂-x-550 und (b) CN-MoS₂-x-600; --- (101)- und (211)-Reflex von 2H-Molybdänit (PDF-Nr.: [37-1492])

densation von 3-Amino-5-Thio-1,2,4-Triazol unter anderem H₂S eliminiert wird [155], kann über folgenden Bildungsmechanismus spekuliert werden: Ab einer Temperatur von

¹ $x = m(\text{MoCl}_5)/m(\text{ATT}) \cdot 100\%$

²Neben dem 2H Polytyp sind noch der 1T und 3R Polytyp für MoS₂ bekannt.

270 °C zersetzt sich MoCl₅ zu MoCl₄ (Gleichung (7.1), [156]). Dieses reagiert mit dem aus der Zersetzung von ATT stammenden H₂S weiter zu MoS₂ (Gleichung (7.2)). Desweiteren reduziert der Schwefelwasserstoff das bei der Zersetzung von MoCl₅ frei werdende Chlor (Gleichung (7.3)), sodass schließlich die Brutto-Gleichung (7.4) resultiert.



Bei MoS₂ handelt es sich um ein Schichtgittermaterial mit einer Stapelung in c-Richtung. Das Fehlen des (001)-Reflexes bzw. jeglicher (hkl)-Reflexe mit $l \neq 0$ deutet auf wenig ausgeprägtes Kristallitwachstum in c-Richtung hin. Die Anwesenheit der (100)- und (110)-Reflexe wiederum zeigt, dass die Kristallite bevorzugt in a- bzw. b-Richtung wachsen. Der Vergleich mit dem Diffraktogramm und dem FTIR-Spektrum (Abbildung B.7) des Molybdän freien Produktes (CN-MoS2-0-550) zeigt, dass sich unabhängig von der Anwesenheit von MoS₂ immer die gleiche Kohlenstoffnitrid-Phase bildet. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, dass bei Zugabe von MoCl₅ in das Reaktionssystem dessen Kristallinität abnimmt. Durch Erhöhung der Synthesetemperatur lässt sich die Kristallitgröße der Kohlenstoffnitrid-Phase (berechnet am (002)-Reflex nach Scherrer) wiederum erhöhen (Abbildung 7.1b).

Die anhand der PXRD Untersuchungen getroffenen Aussagen lassen sich auch mittels TEM-Aufnahmen und durch Elektronenbeugung (Abbildung 7.2) untermauern. So lassen sich in den abgebildeten Aufnahmen schichtartige Strukturen erkennen, bei denen es sich um MoS₂ handelt. So erkennt man anhand hochauflösender Aufnahmen deutlich die Stapelung der Mo-Schichten mit einem Abstand von 0,61 nm in Übereinstimmung mit $d_{(002)}$ von 2H-Molybdänit (PDF-Nr.: [37-1492]). Während die Ausdehnung der Kristallite in c-Richtung wenige Nanometer beträgt so kann die laterale Ausdehnung der MoS₂-Kristallite bis zu 100 nm betragen.

Die C1s- und N1s-XP-Spektren von CN-MoS2-10-550 (Abbildung 7.3) geben Aufschluss über die Natur der Kohlenstoffnitrid-Phase. Das C1s-Hauptsignal (Abbildung 7.3a) bei 288,4 eV korrespondiert mit CN₃-Kohlenstoffen in CN-Heterozyklen, darüber

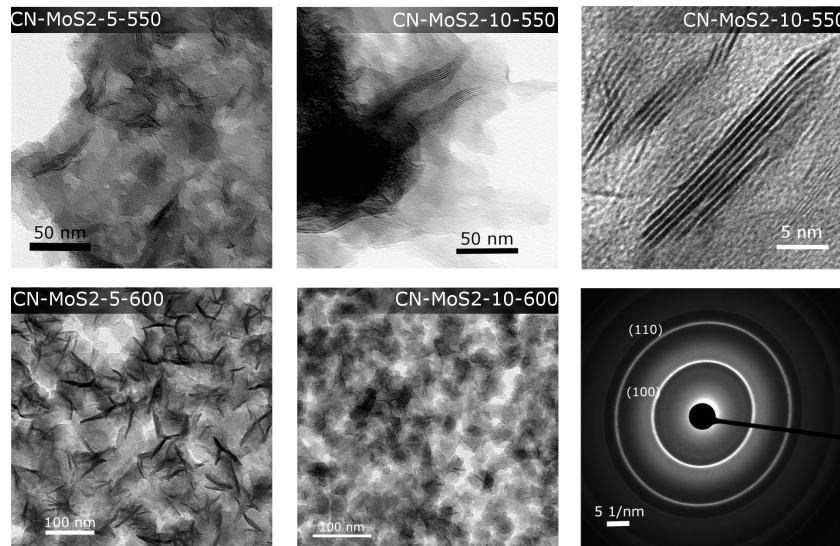


Abbildung 7.2 – TEM-Aufnahmen von CN-MoS₂-x-T für x = 5, 10 bzw. T = 550, 600 und Fast Fourier Transform (FFT) Abbildung mit (100) und (110)-Beugungsringen von MoS₂ (untere Reihe rechts)

hinaus zeigt ein Peak bei 286,5 eV die Anwesenheit von C–OH-Gruppen an. Die Entfaltung des N1s-Spektrums (Abbildung 7.3b) ergibt drei Peaks, die charakteristisch sind für s-Heptazin-Einheiten. Dabei repräsentiert das Signal 398,9 eV (C=N=C)-Bindungen und der Peak bei 399,9 eV wird durch die zentralen Stickstoffatome (NC₃) verursacht. Das dritte Signal bei 400,9 eV reflektiert die NH_x-Gruppen. Ein schwaches viertes Signal bei 397,0 eV wird durch partiell deprotonierte Imid-Gruppen (–N[–]–) verursacht. Damit zeigt die Struktur große Übereinstimmungen mit der von Dontsova et al. [155] präsentierten, sodass es sich ebenfalls um Poly(heptazinimide) handelt (Abbildung B.8a). Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, dass die gezeigten Materialien im Gegensatz zu den in [155] vorgestellten kein Kalium enthalten, welches durch den hier zur Anwendung gekommenen sauren Waschschrift vollständig entfernt wurde³. Neben den charakteristischen N1s-Peaks ist in Abbildung 7.3b auch ein schwach ausgeprägtes Signal bei 395,2 eV (orange) zu erkennen welches der Mo3p_{3/2}-Photoelektronenlinie von MoS₂ entspricht [158]. Einen besseren Einblick zur Untersuchung der Molybdän-Spezies in der Probe liefert jedoch das Mo3d-Spektrum (Abbildung 7.4a). Dieses zeigt zwei Dubletts mit einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 3,2 eV. Das intensivere der beiden ist bei

³Charakteristische Signale der K2p_{3/2}-Elektronen für K⁺ wären bei zirka 293,0 eV zu finden [157], d.h. bei Anwesenheit müsste ein Signal im C1s-Spektrum zu erkennen sein.

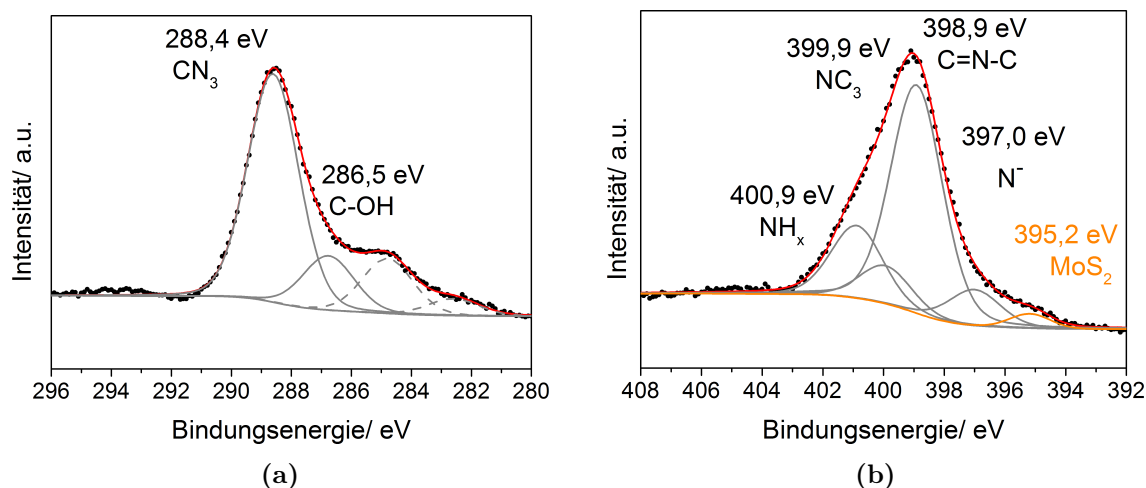


Abbildung 7.3 – (a) C1s und (b) N1s XP-Spektrum von CN-MoS₂-10-550; Mo3p_{3/2}-Photoelektronenlinie in orange dargestellt

einer Bindungsenergie von 229,5 eV⁴ lokalisiert. Dies ist charakteristisch für MoS₂ [158]. Das zweite Dublett bei 231,7 eV offenbart die Anwesenheit von MoO₃ [158], welches sich durch Sauerstoffverunreinigungen während der Synthese gebildet hat. Der breite Peak 237,2 eV wird durch ein Oberflächenplasmon hervorgerufen [158]. Das Vorliegen von MoS₂ wird außerdem durch den S2s-Peak bei 227,0 eV (grün im Mo3d-XP-Spektrum dargestellt, Abbildung 7.4a) und durch einen charakteristischen S2p-Peak (Abbildung B.8b) bei 162,2 eV [158] untermauert. Im O1s-Spektrum (Abbildung 7.4b) lässt sich der zu MoO₃ korrespondierende Sauerstoffpeak bei 528,8 eV finden. Des Weiteren befindet sich ein Signal der Hydroxylgruppen bei 530,9 eV und ein weiteres bei 532,3 eV ist auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen.

Wie anhand von Elementaranalysen, ICP-AES und EDS Messungen festgestellt werden kann, lässt sich der Mo Gehalt und damit zusammenhängend auch der Gehalt an MoS₂ durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (Synthesetemperatur und MoCl₅-Gehalt) kontrollieren. Die entsprechenden Gewichtsanteile sind in Tabelle 7.1 dargestellt. Wie zu sehen ist, steigt der Gehalt an MoS₂ nahezu linear mit der eingesetzten Menge an MoCl₅.

⁴Die angegebenen Bindungsenergien der Mo3d-Elektronen beziehen sich immer auf die Linie der Mo3d_{5/2}-Komponente

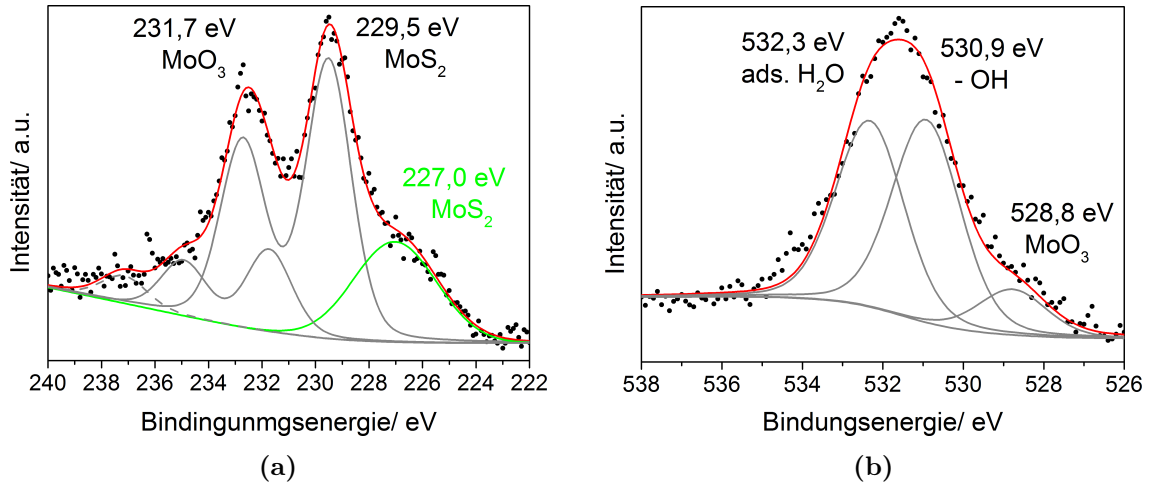


Abbildung 7.4 – (a) Mo3d und (b) O1s XP-Spektrum von CN-MoS₂-10-550; S_{2s}-Photoelektronenlinie in grün dargestellt

7.3 Optische Eigenschaften und Edelmetall freie photokatalytische Wasserreduktion

Die optische Eigenschaften der Materialien hängen stark vom MoS₂-Gehalt ab. So zeigen die Pulver einer Farbänderung von orange/braun bei Abwesenheit bzw. kleinen Gehalten an MoS₂ über dunkelgrün bis hin zu anthrazit für CN-MoS₂-20-550 (Abbildung 7.5a). Dies spiegelt sich auch in den optischen Absorptionsspektren wider (Abbildung 7.5b). Dort erkennt man eine Zunahme der Absorbanz für sichtbares Licht. Außerdem sind zwei Peaks bei 605 nm und 655 nm ersichtlich, deren Intensität mit steigendem MoS₂-Gehalt zunimmt. Die Ursache dieser Peaks liegt in der direkten Exciton-Anregung in MoS₂ [159]. Das Auftreten zweier elektronischer Übergänge (A und B) wird durch Spin-Bahn-Kopplung verursacht, die das Valenzband in zwei energetisch unterschiedliche Niveaus aufspaltet.

Wie in Abbildung 7.6a zu sehen ist, sind einige Komposite aktiv für die photokatalytische Wasserreduktion ohne Zusatz weiterer Co-Katalysatoren, sodass angenommen werden kann, dass die Synthese effektive Heteroübergänge zwischen MoS₂ und der Kohlenstoffnitrid-Phase hervorgebracht hat. Die Wasserstofffreisetzung durchläuft ein Optimum für die Komposite mit $x = 5$ unabhängig von der Synthesetemperatur.

Tabelle 7.1 – Absoluter Mo-Gehalt, Gehalt an Mo in Form von MoS₂ und Gehalt an Mo in Form von MoO₃ in CN-MoS₂-x-T

MoCl ₅ / %	Mo (total)/ %		Mo in MoS ₂ / %		Mo in MoO ₃ / %	
	550 °C	600 °C	550 °C	600 °C	550 °C	600 °C
0,5	0	N/A	0	N/A	0	N/A
1	1,6	0,9	1,6	0,6	0	0,3
2	2,0	2,2	1,2	1,7	0,8	0,5
5	3,2	4,4	2,6	3,9	0,6	0,5
10	8,8	7,9	6,9	6,9	1,9	1,0
20	14,9	N/A	11,6	N/A	3,3	N/A

In Anbetracht der Tatsache der tendenziellen Zunahme des MoS₂-Gehaltes mit steigendem x legt dies den Schluss nahe, dass der Gehalt an MoS₂ ausschlaggebend für die katalytische Aktivität ist. Für die niedrigere Aktivität im Fall x = 2 kann der geringere Gehalt an MoS₂ der auch mit einer geringeren Konzentration aktiver Zentren an der Oberfläche verbunden ist. Im Fall von x = 10 könnte zum einen die höhere Defektdichte in der Kohlenstoffnitrid-Phase, verursacht durch dessen geringere Kristallinität, Elektronen-Loch-Rekombinationen befördern oder die hohe Konzentration an MoS₂ schirmt das Kohlenstoffnitrid von den einfallenden Photonen ab, wodurch weniger Exzitonen-Anregungen stattfinden können. Beide Ursachen resultieren in einer verringerten Wasserstofffreisetzung. Des Weiteren kann auch gezeigt werden, dass die Wasserstofffreisetzung über einen Zeitraum von 65 Stunden voranschreitet (Abbildung 7.6b). PXRD Untersuchungen belegen, dass MoS₂ auch nach dem Langzeitexperiment in der Probe vorhanden ist (Abbildung 7.6c). Obwohl die Struktur des Kohlenstoffnitrids, wie anhand der FTIR-Spektren in Abbildung 7.6d zu sehen ist, sich nicht wesentlich verändert, kann ausgehend von den sich verbreiterten (100)- und (002)-Reflexen davon ausgegangen werden, dass sich die Kristallitgröße der Kohlenstoffnitrid Phase verringert hat. Im Schwingungsspektrum treten zusätzliche Banden auf, die adsorbiertem TEOA zuzuordnen sind, welches trotz intensiven Waschens des Materials nicht entfernt werden konnte.

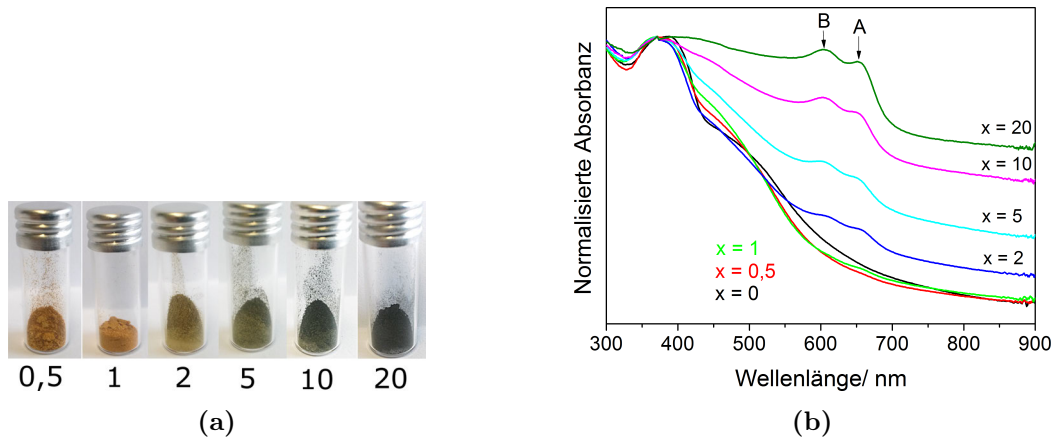


Abbildung 7.5 – (a) Fotografische Aufnahmen und (b) optische Absorptionsspektren von CN-MoS₂-x-550; A und B markieren die Exziton-Anregung von MoS₂

7.4 Zusammenfassung

Die Kondensation von 3-Amino-5-Thio-1,2,4-Triazol in einem LiCl/KCl Eutektikum bei Zugabe von MoCl₅ stellt einen einfachen Prozess zur Herstellung von Poly(heptazinimid) (PHI)/MoS₂ Kompositen dar. Dabei dient der Precursor zum einen als Ausgangsstoff für PHI und zum anderen als Schwefelquelle für die MoS₂ Phase. Beide Phasen sind kristallin, wobei die Kristallinität durch Wahl der MoCl₅ Konzentration und der Synthesetemperatur variiert werden kann. Außerdem lässt sich durch Variation der MoCl₅ Konzentration die finale MoS₂-Konzentration einstellen. MoS₂ bildet sich in Form der hexagonalen 2H-Molybdänit Phase und bildet Schichten von bis zu 50 nm Länge aus, die aus wenigen Atomlagen bestehen. Durch Einbringen der MoS₂-Phase wird die Lichtabsorption der Produkte im sichtbaren Bereich des Spektrums erhöht. Unter optimierten Bedingungen sind die durch diese Methode hergestellten Materialien bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht in der Lage, ohne den Einsatz Edelmetall haltiger Co-Katalysatoren Wasser zu reduzieren.

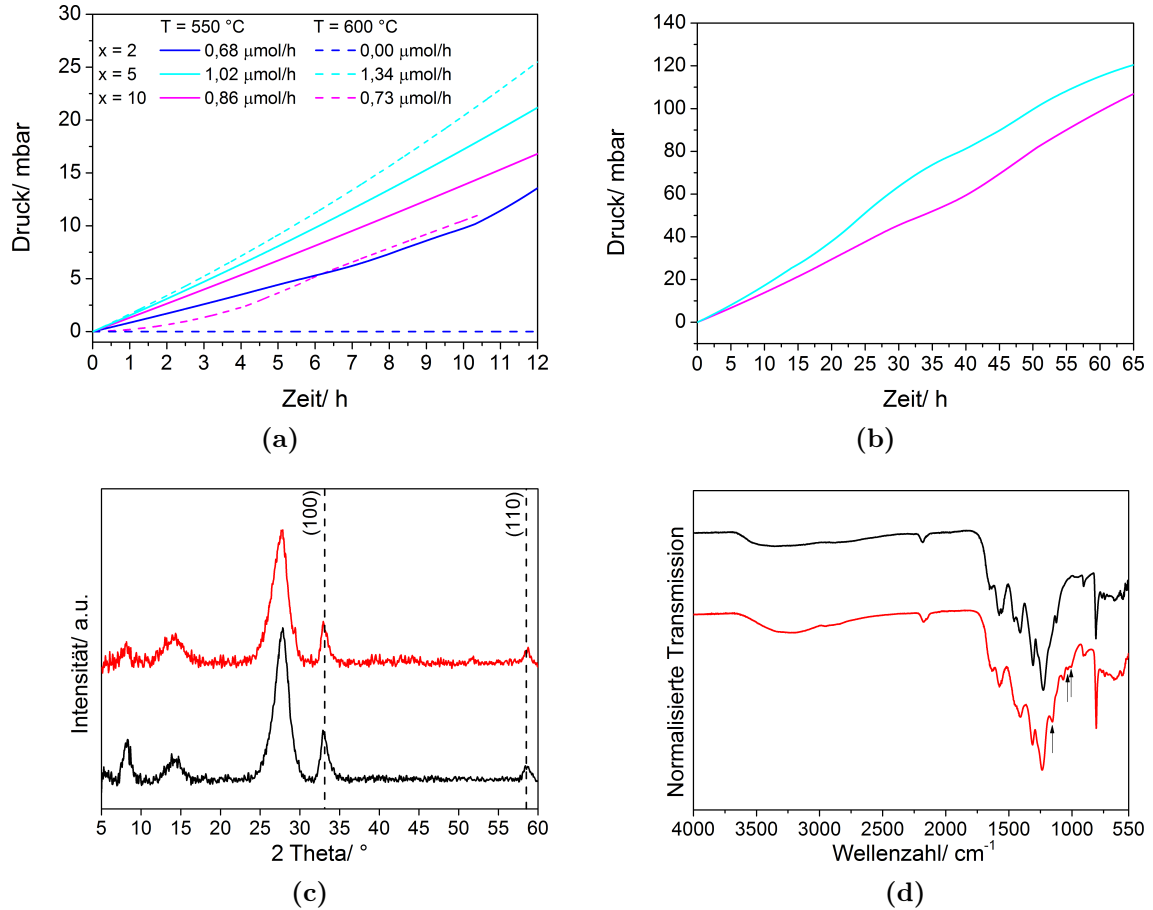


Abbildung 7.6 – Photokatalytische Wasserreduktion mit CN-MoS₂-x-T bei Bestrahlung mit weißem Licht (LED Modul $\lambda > 420$ nm): (a) Druckentwicklung bei einer Bestrahlungsdauer von 12 h; (b) Druckentwicklung bei Langzeitexperimenten mit CN-MoS₂-10-550 und CN-MoS₂-5-550 über 65 h; (c) Röntgenpulverdiffraktogramm und (d) FTIR-Spektrum von CN-MoS₂-10-550 vor (schwarz) und nach 65 stündigem Test (rot) der photokatalytischen Wasserreduktion; --- (101)- und (211)-Reflex von 2H-Molybdänit (PDF-Nr. [37-1492]); Schwingungsbanden von TEOA [160] (Pfeile).

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass das Konzept der ionothermalen Synthese von Kohlenstoffnitriden über das System LiX/KX ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) hinausgehend deutlich erweitert werden kann.

Dabei befasst sich diese Arbeit erstmals mit der Synthese von Kohlenstoffnitriden in Lösemittelsystemen basierend auf eutektischen Mischungen bivalenter Metallchloride unterschiedlicher Lewis Acidität (ZnCl_2 , SnCl_2 und CoCl_2).

Wesentliche Eigenschaften wie die Partikelgröße, Morphologie, Kristallinität und auch die chemische Struktur des Kohlenstoffnitrids lassen sich beim Einsatz dieser Schmelzen einstellen und in Grenzen kontrollieren.

Die Zusammensetzung der Salzmischungen bestimmt wesentlich die Stärke der Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen zwischen den Metallionen und den Ausgangsstoffen bzw. Intermediaten der Kohlenstoffnitride. Diese Wechselwirkungen sind wiederum ausschlaggebend für die Löslichkeit der Ausgangsstoffe/Intermediate in der Schmelze, was schließlich die Natur der Kohlenstoffnitrid Phase (PTI oder Melon) und dessen Kristallinität bestimmt.

Die Kristallinität der Kohlenstoffnitrid-Phasen hängt vor allem vom Zeitpunkt der Phasenseparation von Polymer und Schmelze ab. In Systemen mit guten Lösungseigenschaften tritt die Phasenseparation langsam, in späten Stadien der Kondensationsreaktion auf, sodass die Kohlenstoffnitrid Polymere kristallisieren können. In schlechter solubilisierenden Schmelzen findet die Phasenseparation schnell und schon in früherer Stadien der Kondensationsreaktion statt, was in amorphen Produkten resultiert (z.B.

NaZn-CN, CsZn-CN oder NaCo-CN oder KCo-ZN) und in einigen Fällen zu mikroporösen Hybridmaterialien mit sehr hohen Oberflächen (bis zu $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) führt. Eng verknüpft mit der Kristallinität ist die Morphologie der Produkte. So bilden die kristallinen Materialien vorwiegend Plättchen aus, während die amorphen Komposite in Form von Nanopartikeln anfallen.

Das Verhältnis zwischen Precursor und Salzen erweist sich als ein wichtiger Faktor, der die Kristallinität, spezifische Oberfläche und Morphologie der Produkte bestimmt. So können durch Herabsetzen der DCDA Konzentration im System KCl/SnCl₂ Komposite mit zunehmend größer werdender Oberfläche hergestellt werden während eine Erhöhung der Konzentration zu höherer Kristallinität der Kohlenstoffnitrid Phase führt (Vgl. auch das System SnCl₂/CoCl₂).

In allen Systemen bleiben die zweiwertigen Metalle in der Kohlenstoffnitrid-Phase zurück. Die Metallspezies werden während des Entmischungsvorgangs von Polymer und Salzschnmelze im Produkt eingeschlossen und/oder durch Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen im Produkt interkaliert. Unter den hier zur Anwendung gekommenen Synthesebedingungen wird ein Teil der Metallchloride (auf der Oberfläche und im Innern der Komposite) zu Oxiden umgewandelt (durch geringe Mengen von Luftsauerstoff in der Stickstoffatmosphäre) die entweder amorphe Cluster (im Fall der ZnCl₂ und CoCl₂-Schmelzen) oder kristalline Nanopartikel (in SnCl₂-Schmelzen) ausbilden. Dies führt zum Einen zur Bildung dyadischer Systeme mit verbesserter Lichtabsorption im sichtbaren Bereich und zum Anderen zur Ausbildung effizienter Heteroübergänge zwischen Kohlenstoffnitridphase und Metalloxiden. Diese bedingen die gute Aktivität einiger Komposite in photokatalytischen Reaktionen, wie dem Photoabbau von Rhodamin B und der photokatalytischen Wasserreduktion (SnO₂/Melon Komposite) bzw. -oxidation (Komposite aus CoCl₂ haltigen Schmelzen), da sie eine effiziente Trennung der Ladungsträger ermöglichen.

Eine besondere Rolle spielen interkalierte Metallspezies im Fall der MX/SnCl₂ Schmelzen. In diesem Fall stabilisieren diese Melonketten unter Ausbildung verschiedener kristalliner Phasen, die sich durch die Position der Zinn-Spezies zwischen den Melon-Ketten unterscheiden.

Einerseits eröffnet die direkte Synthese von Kohlenstoffnitriden in Salzschnmelzen bivalenter Metallchloride einen einfachen Zugang zu Komposit-Photokatalysatoren (ZnO/PTI, SnO₂/Melon oder CoO_x/PTI) andererseits konnte auch gezeigt werden, dass sich bei der Kondensationsreaktionen schwefelhaltiger Precursoren in LiCl/KCl und Zugabe eines

Metallchlorides, Kohlenstoffnitrid-Metallsulfid-Komposite bilden. Dies wurde am Beispiel der Herstellung von MoS₂/Polyheptazinimid Kompositen demonstriert, welche zudem als edelmetallfreie Photokatalysatoren zur Wasserstofffreisetzung fungieren.

Obwohl die ionothermale Synthese einen einfachen Weg darstellt Eigenschaften der Kohlenstoffnitride zu verändern, so ist es nicht möglich in nur einem System alle Eigenschaften beliebig zu steuern, sodass immer ein dem Zweck entsprechend geeignetes System gewählt werden muss.

Im Fall von Übergangsmetallchloriden deren eutektische Systeme Schmelztemperaturen aufweisen, die für die Kondensation von Kohlenstoffnitrid-Intermediaten zu hoch sind (z.B. NiCl₂-Eutektika), kann das gewünschte Übergangsmetallchlorid einer wenig reaktiven Salzschnmelze wie z.B. LiCl/KCl zugesetzt werden und damit in das Komposit eingeführt werden. In Anbetracht dessen und unter Ausnutzung der Interaktion reaktiver Salze und den organischen Komponenten könnten so in weiteren Studien weitere Metallsulfid (z.B. NiS_x, CoS_x, WS_x etc.)/Kohlenstoffnitrid Komposite hergestellt werden.

Darüber hinaus kann die ionothermale Synthese durchaus auch mit anderen Modifikationen der Kohlenstoffnitrid Struktur, wie z.B. durch Co-Kondensation verschiedener Monomere oder die Kondensation supramolekularer Komplexe, kombiniert werden.

Außerdem kann durch Erhöhung der Synthesetemperatur bei der Kondensation in SnCl₂-haltiger Schmelzen ein alternativer Zugang zu Kompositen aus Stickstoff dotiertem Kohlenstoff und SnO₂ geschaffen werden, die Anwendung als Anodenmaterial in Lithium -Ionenbatterien finden könnten.

Des Weiteren steht eine Aufklärung der elektronischen Bandstruktur der SnO₂/Melon Komposite aktiven Materialien durch DFT Berechnungen etc. aus.

Anhang A

Synthesen und Methoden

A.1 Chemikalien

Die in dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen Chemikalien sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

A.2 Synthesevorschriften

A.2.1 Synthese der Referenzmaterialien

A.2.1.1 Synthese von PCN

Dicyandiamid (DCDA) wird unter konstantem Stickstofffluss für 4 Stunden bei 550 °C in einem Nabertherm N7/H Kammerofen (Heizrate 2,3 Kmin⁻¹) zur Reaktion gebracht. Das gelbe Produkt wird abschließend im Achatmörser gemahlen.

A.2.1.2 Synthese von mp-CN

Die Synthese von mp-CN (mesoporöses PCN) erfolgt nach [65]. Dafür wird Cyanamid in einer 40 prozentigen Dispersion von SiO₂-Nanopartikeln (Durchmesser: 12 nm; Ludox HS40) in Wasser unter Rühren gelöst und das Wasser bei 70 °C unter Rühren verdampft. Der resultierende weiße Feststoff wird in einen Keramiktiegel überführt. Die Calcinierung erfolgt in einem Nabertherm N7/H Kammerofen (Heizrate 2,3 Kmin⁻¹) unter konstantem Stickstofffluss bei 550 °C für 4 Stunden. Nach Abkühlung wird das gelb-braune

Tabelle A.1 – Eingesetzte und kommerziell erhältliche Chemikalien

Chemikalien	Hersteller	Reinheit
Lithiumchlorid	Sigma Aldrich	99,0 %
Natriumchlorid	Sigma Aldrich	99,5 %
Kaliumchlorid	Sigma Aldrich	99,0 %
Cäsiumchlorid	Sigma Aldrich	99,0 %
Zink(II)chlorid	Alfa Aesar	98,0 %
Zinn(II)chlorid	Alfa Aesar	98,0 %
Cobalt(II)chlorid	Alfa Aesar	99,0 %
Molybdän(V)chlorid	Alfa Aesar	99,0 %
Rhodamin B	Sigma Aldrich	95,0 %
Triethanolamin	Alfa Aesar	98,0 %
Hexachloroplatin(IV)säure	Sigma Aldrich	8%-ige Lösung in H ₂ O
Melamin	Acros Organics	98,0 %
Dicyandiamid	Merck	98,0 %
Cyanamid	Sigma Aldrich	99,9%
3-Amino-1,2,4-Triazol-5-Thiol	Alfa Aesar	98,0 %
Trithiocyanursäure	Sigma Aldrich	95,0%
Cobalt(II)acetat Tetrahydrat	Sigma Aldrich	98,0%
Silbernitrat	Alfa Aesar	99,9%
Lanthan(III)oxid	Fluka Analytics	99,9%

Produkt zur Entfernung des SiO₂-Templates für 48 Stunden mit 4M NH₄HF₂ behandelt, anschließend abfiltriert und nach mehrmaligen Waschen mit destilliertem Wasser und Ethanol bei 50 °C getrocknet.

A.2.1.3 Synthese von LiK-CN

LiK-CN wird in einer abgewandelten Form nach [26] hergestellt. Dafür wird Melamin (1 g) mit 5 g einer eutektischen Mischung aus LiCl und KCl vermahlen und nach Überführung in einen Porzellantiegel zuerst für 6 Stunden bei 400 °C (Heizrate 40 Kmin⁻¹) und nach Temperaturerhöhung auf 600 °C (Heizrate 20 Kmin⁻¹) für weitere 12 Stunden calciniert (siehe Abbildung A.1b). Nach der Synthese wird das Produkt zuerst mit

Wasser und darauf folgend mit 1M Salzsäure für jeweils 24 Stunden gewaschen. Das hellgelbe Produkt wird abfiltriert und bis zur Neutralität der Waschlösung mit Wasser gewaschen. Abschließend wird das Pulver bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Nach dem Trocknungsvorgang werden die Produkte im Achatmörser gemahlen.

A.2.1.4 Synthese von CNS-Co₃O₄

Die Herstellung von CNS-Co₃O₄ erfolgt nach [138]. Die Herstellung beinhaltet die getrennte Synthese von CNS und Co₃O₄ Nanopartikel, die ebenfalls analog zu [138] durchgeführt wurden.

Synthese von CNS Trithiocyanursäure wird unter konstantem Stickstofffluss für 2 Stunden bei 650 °C in einem Nabertherm N7/H Kammerofen (Heizrate 5,5 Kmin⁻¹) zur Reaktion gebracht. Das gelbe Produkt wird abschließend im Achatmörser gemahlen.

Synthese der Co₃O₄ Nanopartikel Cobalt(II)acetat Tetrahydrat (0,5 g) wird in einem Wasser (2 mL)/Ethanol (23 mL)-Gemisch bei 45 °C gelöst. Bei gleich bleibender Temperatur wird unter Rühren tropfenweise Ammoniaklösung (33-prozentig; 2,5 mL) hinzugegeben. Während einer dreistündigen Periode bei 80 °C verdunkelt sich die Lösung auf Grund der Bildung der Co₃O₄-Nanopartikel. Nach erfolgter Reaktion werden 100 mL zur Dispersion gegeben. Nach Zentrifugation erhält man die Co₃O₄-Nanopartikel als schwarzes Präzipitat. Die überstehende Lösung wird verworfen. Die Partikel werden in 12 mL dispergiert und mit 120 mL Aceton versetzt. Nach erneuter Zentrifugation werden die schwarzen Partikel erneut in 20 mL Methanol dispergiert, welches abschließend verdampft wird und man einen schwarzen Feststoff als Produkt erhält.

Beladen von CNS mit Co₃O₄ Nanopartikel Zuerst wird durch Ultraschallbehandlung eine Dispersion der Co₃O₄-Nanopartikel in Methanol mit einer Konzentration von 0,5 mg/mL hergestellt. 100 mg CNS wird in 20 mL dispergiert. Zu dieser Dispersion werden 3 mL der Cobaltoxid-Dispersion gegeben. Unter intensiven Rühren wird das Methanol verdampft. Das resultierende Pulver wird für 4 Stunden bei 150 °C getempert.

A.2.2 Ionothermale Synthesen

Die Reaktionsmischungen werden ausschließlich in einer Handschuhbox (mBraun Uni-lab, O₂-Gehalt < 0,1 ppm; H₂O-Gehalt < 0,1 ppm) gehandhabt. Dabei werden die Salzmengene entsprechend der Zusammensetzung in Tabelle A.2 zusammen mit den entsprechenden Precursoren innig in einem Achatmörser vermahlen. Das Masseverhältnis zwischen Ausgangsstoff und Salzmischung beträgt, sofern dies nicht weiter spezifiziert ist, 1:5¹. Nach Überführung des Gemenges in einen Porzellantiegel, wird die Reaktion in einem Nabertherm N7/H Kammerofen bei konstantem N₂-Fluss durchgeführt (Das Heizprogramm ist in Abbildung A.1a zu sehen. Sofern es nicht weiter spezifiziert beträgt die Synthesetemperatur, T, 550 °C). Nach der Synthese werden die Produkte zuerst mit Wasser und darauf folgend mit 1M Salzsäure für jeweils 24 Stunden gewaschen. Die finalen Produkt werden abfiltriert und bis zur pH-Neutralität der Waschlösung mit Wasser gewaschen. Abschließend wird das Pulver bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Nach dem Trocknungsvorgang werden die Produkte im Achatmörser gemahlen.

Bemerkung: Das in Abbildung A.1b gezeigte Heizprogramm kommt nur bei der Synthese der Materialien in den verschiedenen ZnCl₂ haltigen Schmelzen zum Einsatz, um eine bessere Vergleichbarkeit zu LiK-CN zu gewährleisten.

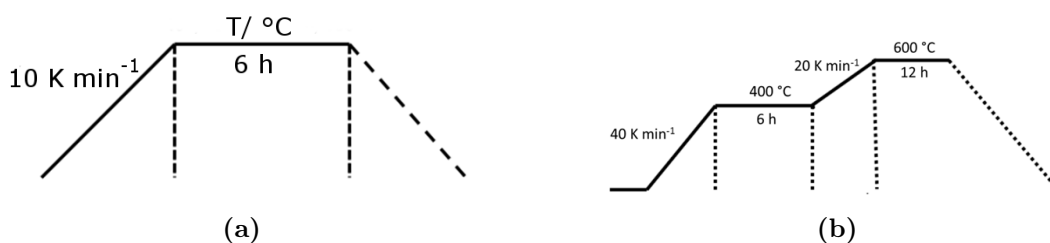


Abbildung A.1 – Heizprogramme für die ionothermalen Synthesen

A.2.3 Herstellung der KSn-CN/Pt Komposite

KSn-CN (200 mg) wird in einem Einhalskolben in 200 mL Wasser unter starkem Rühren dispergiert. Durch Zugabe von Salzsäure wird pH-Wert von 2 eingestellt. Danach werden

¹Im Fall der in Kapitel 7 vorgestellten MoS₂-Komposite ist das Verhältnis von 3-Amino-5-Thio-1,2,4-Triazol (ATT) zu LiCl/KCl 1:5

Tabelle A.2 – Zusammensetzung und Schmelzpunkte der in dieser Arbeit zum Einsatz gekommenen Salzmischungen

Gemisch A/B/(C)	Gehalt, %			$T_m, ^\circ\text{C}$ [7]
	A	B	C	
LiCl/KCl	45,0	55,0	0,0	350
ZnCl ₂	100	0,0	0,0	318
LiCl/ZnCl ₂	8,5	91,5	0,0	294
NaCl/ZnCl ₂	23,7	76,3	0,0	270
KCl/ZnCl ₂	36,3	63,7	0,0	230
CsCl/ZnCl ₂	48,3	51,7	0,0	263
NaCl/KCl/ZnCl ₂	10,7	13,8	75,5	203
LiCl/SnCl ₂	20,0	80,0	0,0	294 ²
NaCl/SnCl ₂	12,6	87,4	0,0	183
KCl/SnCl ₂	19,9	80,1	0,0	180
CsCl/SnCl ₂	15,4	84,6	0,0	174
NaCl/CoCl ₂	55,6	44,4	0,0	370
KCl/CoCl ₂	42,7	57,3	0,0	351
ZnCl ₂ /CoCl ₂	93,0	7,0	0,0	312
SnCl ₂ /CoCl ₂	97,9	2,1	0,0	240

² Die hier verwendete Zusammensetzung entspricht keinem Eutektikum, der angegebene Schmelzpunkt wurde mittels DSC ermittelt.

52,5 μL einer 8-prozentigen wässrigen Lösung von H_2PtCl_6 hinzugegeben (Dies entspricht einem Pt Anteil von 1 % bezogen auf die Masse von KSn-CN). Die Suspension wird für 12 Stunden im Dunkeln (H_2PtCl_6 ist lichtempfindlich) gerührt um eine möglichst homogene Verteilung von H_2PtCl_6 auf der Oberfläche von KSn-CN zu gewährleisten. Danach wird NaBH_4 (40 mg) in 20 mL Wasser gelöst. Diese Lösung wird langsam über einen Tropftrichter zur Suspension hinzu getropft. Für weitere drei Stunden wird alles bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wird der Feststoff abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

A.3 Methoden

Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden am Diffraktometer Bruker D8 Advance aufgenommen. Dieses arbeitet in Bragg-Brentano-Geometrie mit Cu- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Zur Monochromatisierung der Strahlung wird ein Nickel-Filter eingesetzt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe des Programms EVA der Fa. Bruker. Bei allen Diffraktogrammen wurde der Untergrund subtrahiert und Reflexe, die durch $K_{\alpha 2}$ -Strahlung entstanden sind, entfernt. Zur Identifizierung der Reflexe wurde die PDF2-Datenbank (PDF-2 International Centre of Diffraction Data, Pennsylvania 2008) genutzt.

Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die FT-IR-Spektren wurden am Spektrometer Varian1000 FT-IR mit ATR-Einheit aus Diamant gemessen. Die Auflösung betrug 2 cm^{-1}

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde am Spektrometer Multilab 2000 (Thermo) mit einer Al K_{α} -Anode (1486,6 eV) durchgeführt. Die Spektren wurden mit einer Pass Energie von 20 eV aufgenommen und mittels des Programmes *XPS Peak 4.1* (entwickelt von Raymond Kwok³) ausgewertet. Die Kurven wurden mit Summenfunktionen aus Gauß- (80 %) und Lorentz-Funktion (20 %) angepasst. Die Peakflächen wurden nach Abzug des Untergrundes (nach Shirley [89]) und Korrektur entsprechend der in Tabelle A.3 angeführten Faktoren durchgeführt [161].

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Aufnahmen wurden an einem LEO 1550-Gemini Mikroskop gemacht.

³frei erhältlich auf: <http://sur.ly/o/uksaf.org/software.html/AA001290>

Tabelle A.3 – Korrekturfaktoren für Phototelektronen-Linien nach [161]

Photoelektronenlinien	Korrekturfaktor
<i>C1s</i>	0,25
<i>N1s</i>	0,42
<i>O1s</i>	0,66
<i>Cl2p</i>	0,73
<i>Zn3p</i>	0,75
<i>Sn3d_{5/2}</i>	4,3
<i>S2p</i>	0,54
<i>Mo3d</i>	2,75

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen wurden am Mikroskop EM 912 Ω (Fa. Carl Zeiss) bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und am CM200FEG (Fa. Philips) bei einer Betriebsspannung von 200 kV gemacht. Dafür wurde eine Suspension der Proben in Ethanol auf einen amorphen Kohlenstofffilm aufgebracht.

Sorptionsmessungen

Die Sorptionsmessungen wurden nach 20-stündiger Trocknung der Proben bei 150 °C im Vakuum durchgeführt. Die Bestimmung der spezifischen Probenoberfläche erfolgte mittels Stickstofftieftemperaturadsorption am Gerät Quadrasorb SI-MP der Fa. Quantachrome Corporation. Die Adsorption von Stickstoff erfolgt bei 77,4 K. Die Messpunkte für $0,05 < p/p_0 < 0,3$ werden mit der linearen Form der BET-Adsorptionsisotherme (A.1) [162] angepasst, anhand derer das Adsorptivvolumen einer Monoschicht V_m ermittelt wird und aus welchem mit Gleichung (A.2) die spezifische Oberfläche A_{spez} berechnet werden kann. Dafür müssen jedoch der Platzbedarf eines adsorbierten Moleküls A_M , das Molvolumen des Adsorptivs V_0 und die Avogadrokonstante N_A bekannt sein. Der ebenfalls in der BET-Isotherme vorkommende Parameter C macht Aussagen über Adsorptionenthalpie der ersten Adsorptivschicht E_1 (Gleichung (A.3)). Außerdem sind E_K die Kondensationsenthalpie des Adsorptivs, R die universelle Gaskonstante und T die

Temperatur. Die Berechnungen wurden unter Zuhilfenahme der Software QuadraWin 5.05 ausgeführt.

$$\frac{p/p_0}{V_{ads} \cdot (1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (\text{A.1})$$

$$A_{spez} = \frac{A_M \cdot N_A \cdot V_m}{m_{ads} \cdot V_0} \quad (\text{A.2})$$

$$C = e^{\frac{E_1 - E_K}{RT}} \quad (\text{A.3})$$

Die N₂- und CO₂-Sorptionsmessungen bei 273 K, 283 K und 303 K wurden am Gerät Autosorb-1 MP (Quantachrome Corporation) durchgeführt.

IAST Berechnungen Die CO₂-Adsorptionsisothermen für 273 K, 283 K und 303 K wurden mit einer doppelseitigen Langmuir-Funktion angepasst (Gleichung (A.4)) und die N₂-Adsorptionsisotherme bei 273 K und 303 K wurden mit einer einseitigen Langmuir-Funktion angepasst (Gleichung (A.5)).

$$V_{ads} = \frac{qap}{1 + ap} + \frac{ubp}{1 + bp} \quad (\text{A.4})$$

$$V_{ads} = \frac{qap}{1 + ap} \quad (\text{A.5})$$

Die Fit-Parameter sind in Tabelle A.4 zusammengefasst. Die IAST Berechnungen wurden nach [118] unter Verwendung des Programmes MatLab[®] durchgeführt.

Tabelle A.4 – Fit-Parameter (q, a, u, b) und Korrelationskoeffizient R^2 für die Anpassung der Stickstoff- und CO₂-Adsorptionsisothermen an eine doppel- bzw. einseitige Langmuir-Funktion

	q	a	u	b	R^2
CO2 273K	25,07394	0,06227	83,65919	0,00245	0,9974
CO2 283K	25,07394	0,03479	83,65919	0,00154	0,9972
CO2 303K	25,07394	0,01543	83,65919	7,84678E-4	0,9917
N2 273K	25,55613	6,77356E-4			0,9999
N2 303K	19,61415	3,89961E-4			0,9999

Festkörper Kernmagnetresonanzspektroskopie

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP/MAS Messungen wurden an dem Spektrometer Avance 400 (Fa. Bruker) bei einer Frequenz von 100,6 MHz durchgeführt. Dabei kam ein 4 mm Doppel Resonanz Probenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 10 kHz zum Einsatz. Während der Datenakquisition wurden die ^1H Kerne durch Komposit Pulse entkoppelt. Als Referenz für die ^{13}C Signale diente Tetramethylsilan als externer Standard.

Photolumineszenzspektroskopie

Die PL-Messungen wurden am Spektrometer LS-50B der Firma Perkin-Elmer durchgeführt.

UV/VIS Spektroskopie

Die Lichtabsorption der Feststoffproben wurde mittels diffuser Reflexionsspektroskopie (DRS) mit einem UV 2600 Spectrometer (mit Integrationskugel) von Shimadzu gemessen. Die Absorptionsspektren der RhB-Lösungen wurden mit einem T70 UV/VIS Spektrometer von PG Instruments Ltd. im Bereich von 450 nm bis 650 nm gemessen.

Photokatalytische Testreaktionen

Eingesetzte Lichtquellen

Für die photokatalytischen Untersuchungen kamen folgende Lichtquellen zum Einsatz:

- LED Modul blau (420 nm, 12 W, OSA Opto Lights)
- LED Modul weiß (Emissionsspektrum siehe Abbildung A.2a, 50 W, Bridgelux BXRA-50C-5300-H)
- Xe Gasentladungslampe (Emissionsspektrum siehe Abbildung A.2b, 300 W)

Photoabbau von Rhodamin B

Für die Experimente zum Photoabbau von Rhodamin B werden die Katalysatoren (5 mg) mit 5 mL einer wässrigen Rhodamin B Lösung versetzt (10 mg/L). Die Suspension wird

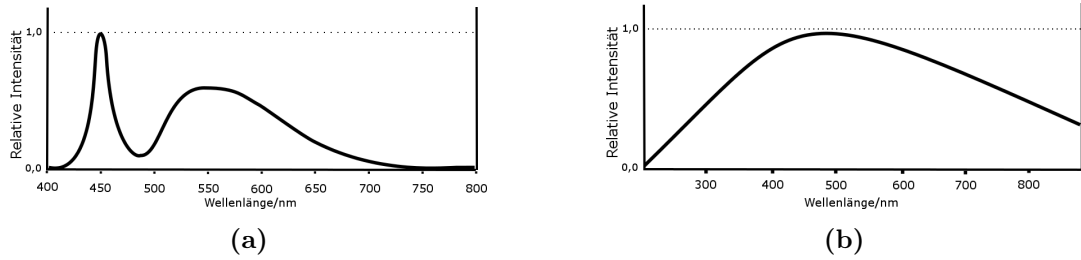


Abbildung A.2 – Schematische Emissionsspektren (a) des weißen LED Moduls Bridgelux BXRA-50C-5300-H nach [163] und (b) einer Xe-Gasentladungslampe nach [164]

für zwei Stunden im Dunkeln gerührt zwecks Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts des Farbstoffes an der Katalysatoroberfläche. Vor Beginn der Bestrahlung wird eine Probe (300 μL) mit der Konzentration c_0 entnommen. Die Probennahme wird während der Bestrahlung in regelmäßigen Zeitintervallen, t_i , durchgeführt. Vor Messung der Absorption der Proben werden diese mit deionisiertem Wasser (1,7 mL) verdünnt. Nach Sedimentation des Katalysators (im Dunkeln) werden die Absorptionsspektren gemessen. Für alle Spektren wird die Absorbanz, A , bei 554 nm bestimmt. Aus dem Lambert-Beerschen Gesetz ($A = c\epsilon d$) folgt die direkte Proportionalität der Absorbanz zur Konzentration, c , des Chromophoren. Der Photoabbau von Rhodamin entspricht einer Reaktion pseudo-1. Ordnung und für die Konzentration von Rhodamin B gilt Gleichung (A.6). Nach Ersetzen der Konzentrationen und Umstellen erhält man die lineare Gleichung (A.7).

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (\text{A.6})$$

$$-\ln(A/A_0) = k \cdot t \quad (\text{A.7})$$

Trägt man nun die Absorbanzen bei einer konstanten Wellenlänge für verschiedene Zeiten, t , auf (wobei A_0 der Absorbanz der Lösung nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts entspricht), so erhält man eine Gerade mit dem Anstieg k , der Geschwindigkeitskonstante für den Photoabbau von Rhodamin B.

Photokatalytische Wasserreduktion

Die photokatalytische Wasserreduktion wird in einem Versuchsaufbau nach [94] durchgeführt (siehe Abschnitt 3.3). 50 mg des Probenmaterials werden im Reaktor vorgelegt. Dieser wird mehrmals evakuiert und mit Argon gespült. Es werden 38 mL einer Lösung von Triethanolamin (TEOA) in deionisiertem Wasser hergestellt (10 vol-% TEOA). Zu-

vor wird das Wasser durch Behandlung im Ultraschallbad und Hindurchleiten von Argon entgast. Separat wird TEOA mit Argon gespült. Der TEOA-Lösung wird darüber hinaus noch mit $19,7 \mu\text{L}$ einer 8%-igen wässrigen Lösung von H_2PtCl_6 versetzt. Die resultierende Lösung wird im Argonstrom in den Reaktor gegeben. Unter starkem Rühren wird die Dispersion mit dem 50 W LED-Modul aus einer Entfernung von 5 cm bestrahlt. Die Temperatur im Reaktor wird durch einen Thermostaten auf $24,0^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ eingestellt. Der Druckanstieg im Zuge der Wasserstofffreisetzung im System wird fortlaufend detektiert.

Photokatalytische Wasseroxidation

Die Versuche zur photokatalytischen Wasseroxidation werden in einem doppelwandigen Quarzglasreaktor durchgeführt (Abbildung A.3). Durch zwei Hälse werden der Sauer-

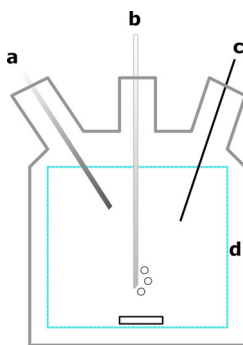


Abbildung A.3 – Versuchsaufbau zur Untersuchung der photokatalytischen Wasseroxidation: Frontansicht eines Quarzglas-Reaktors mit einem Volumen von 20 mL; **a** Sauerstoffdetektor; **b** Zuführung von Argon; **c** Thermoelement; **d** wassergekühlter Außenmantel

stoffdetektor (**a**, Fa. PreSens) und ein Thermoelement (**b**) eingeführt⁴. 50 mg Probenmaterial werden zusammen mit 100 mg La_2O_3 (Zur Einstellung eines leicht basischen pH-Wertes) und 90 mg AgNO_3 (als Oxidationsmittel für die angeregten Elektronen im Katalysator) in den Reaktor gegeben und in 20 mL deionisiertem Wasser unter Rühren dispergiert. Das Wasser wird durch Einleiten von Argon von gelöstem Sauerstoff befreit. Anschließend wird die Argonzufuhr entfernt und der Reaktor verschlossen. Über einen Thermostaten wird Wasser durch die Außenwand des Reaktors geleitet, sodass während des Experiments eine konstante Temperatur von 24°C eingestellt wird. Während der Be-

⁴Zur Erläuterung der Funktionsweise dieser Messmethode sei auf Abschnitt 3.3.3 verwiesen

strahlung (Xe-Lampe; $\lambda > 300$ nm) des Systems wird kontinuierlich die Konzentration des gelösten Sauerstoffs aufgezeichnet.

Anhang B

Zusätzliche Informationen

B.1 Zu Kapitel 4

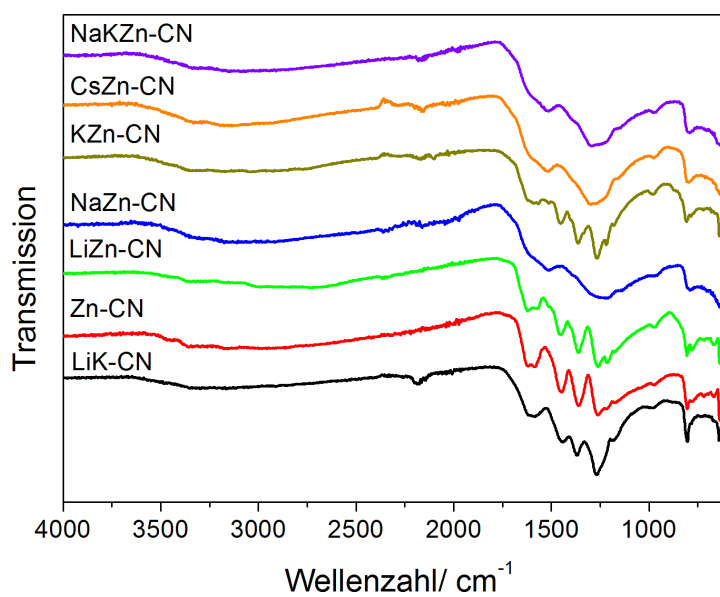


Abbildung B.1 – FTIR Spektren von Kohlenstoffnitriden synthetisiert in verschiedenen ZnCl₂-Schmelzen und von LiK-CN

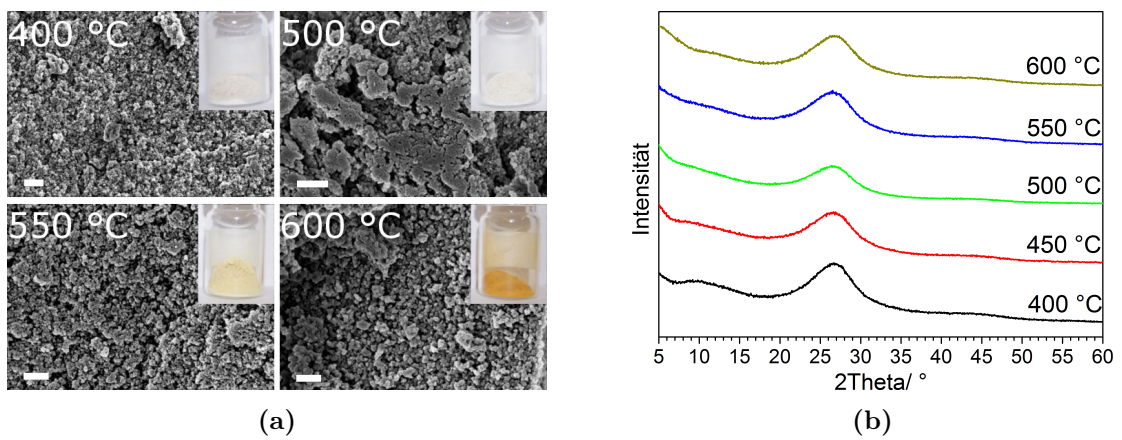


Abbildung B.2 – Strukturelle und morphologische Veränderung von NaZn-CN bei Verwendung verschiedener Synthesetemperaturen: (a) Fotografien und REM-Aufnahmen (Maßbalken entspricht $1\mu m$); b) Röntgenpulverdiffraktogramme

B.2 Zu Kapitel 5

Tabelle B.1 – Elementare Zusammensetzung spezifische Oberflächen (nach BET-Modell), S_{BET} , von MSn-CN (M=Li, Na, K, Cs).

	C, %	N, %	H, %	C/N	100-C-N-H	$S_{BET}, m^2 g^{-1}$
PCN	35,0	60,1	2,06	0,58	2,80	10
LiSn-CN	28,8	46,2	2,9	0,63	22,1	32
NaSn-CN	28,3	46,2	2,7	0,61	22,8	218
KSn-CN	25,7	40,5	2,7	0,63	31,1	170
CsSn-CN	27,8	45,5	2,8	0,61	23,9	113

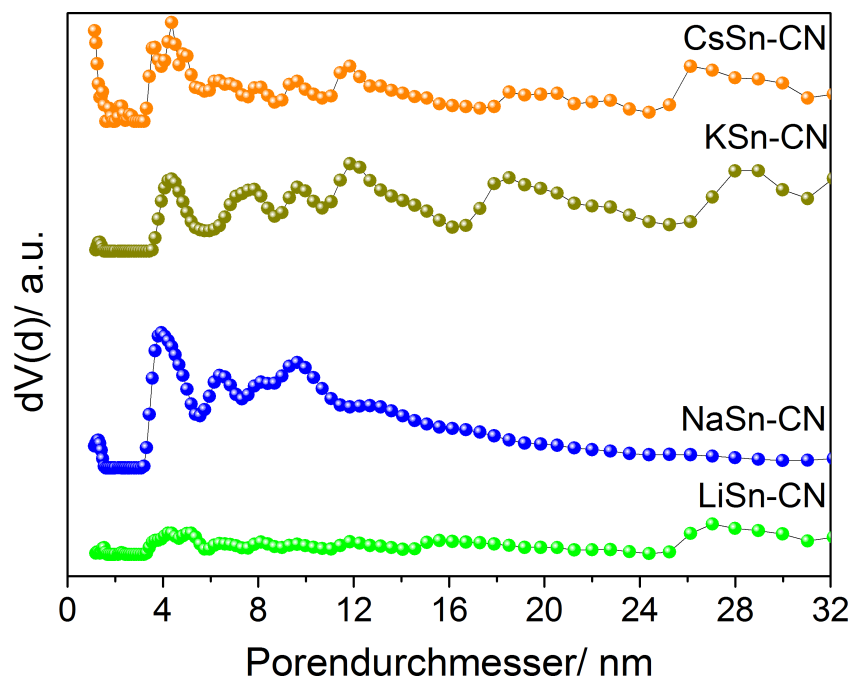


Abbildung B.3 – Porengrößenverteilung nach QSDFT für MSn-CN (M = Li, Na, K, Cs)

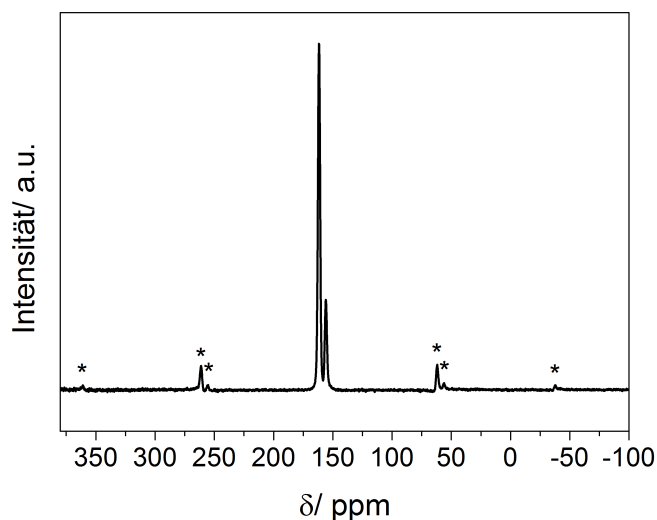


Abbildung B.4 – $^{13}\text{C}/\{^1\text{H}\}$ CP/MAS NMR von KSn-CN ; * markieren Rotationsseitenbanden

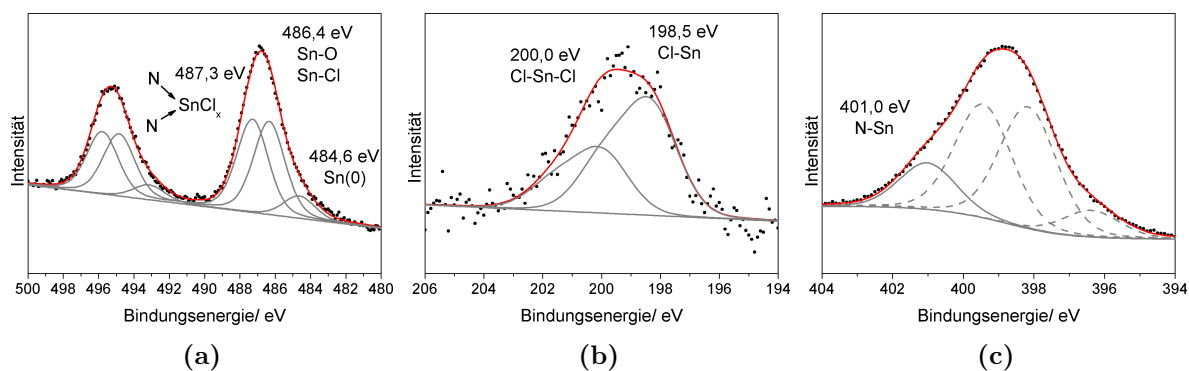


Abbildung B.5 – XP-Spektren von KSn-CN nach Argon-Plasma Behandlung a) $\text{Sn}3d$, b) $\text{Cl}2p$ und c) $\text{N}1s$

Tabelle B.2 – Elementare Zusammensetzung von KSn-CN synthetisiert bei verschiedenen Temperaturen.

$T/^\circ\text{C}$	C, %	N, %	H, %	C/N	100-C-N-H
400	25,1	41,8	2,9	0,60	30,2
450	27,6	44,5	3,0	0,62	24,9
500	30,3	48,1	2,8	0,63	18,8
550	25,7	40,5	2,7	0,63	31,1

Tabelle B.3 – Elementare Zusammensetzung und spezifische Oberflächen (nach BET-Modell), S_{BET} , von KSn-CN, synthetisiert bei Variation des DCDA-Salz Masseverhältnisses w .

w	C, %	N, %	H, %	C/N	100-C-N-H	$S_{BET}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
1:1	28,2	46,6	2,6	0,61	15,8	139
1:2	30,4	50,8	2,6	0,60	16,2	38
1:5	25,7	40,5	2,7	0,63	31,1	170
1:10	25,5	41,5	2,7	0,61	30,3	138
1:20	18,5	27,5	2,7	0,67	51,3	295

B.3 Zu Kapitel 6

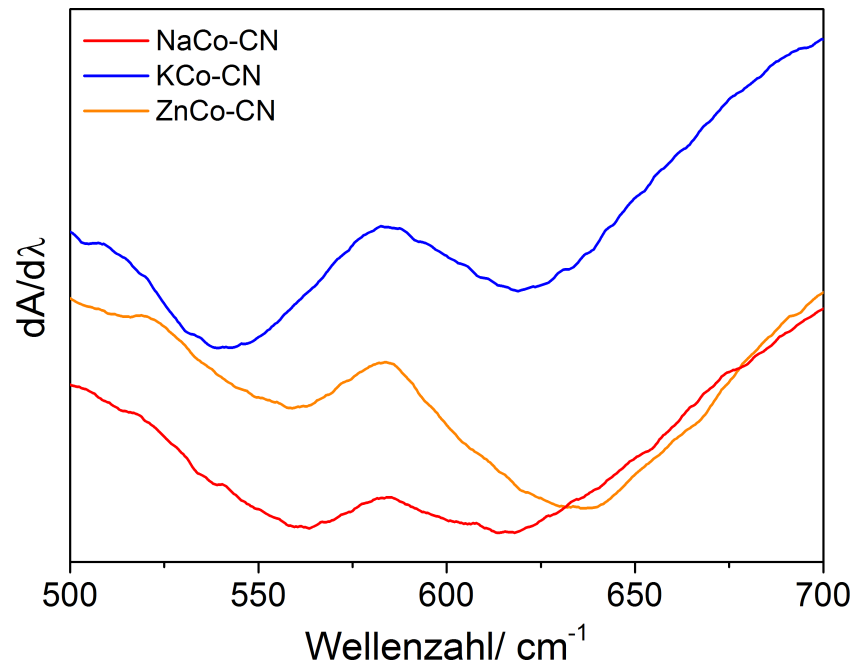


Abbildung B.6 – Optische Derivativspektren 1. Ordnung von MCo-CN (M = Na, K, Zn) zwischen 500 nm und 700 nm

Tabelle B.4 – Photoabbau von Rhodamin B und photokatalytische Wasseroxidation mit SnCo-CN bei Variation der DCDA Konzentration in den Reaktionsmischungen: Geschwindigkeitskonstanten, k in min^{-1} für den Photoabbau von Rhodamin und Sauerstofffreisetzung, r_{O_2} in μmolh^{-1}

	k	r_{O_2}
1:1	0,226	N/A
1:2	0,291	0,00
1:5	0,027	0,00
1:10	0,138	0,29
1:20	0,007	0,58

Tabelle B.5 – Photokatalytische Wasseroxidation mit KCo-CN bei Variation der DCDA Konzentration in den Reaktionsmischungen: Sauerstofffreisetzung, r_{O_2} in μmolh^{-1}

	r_{O_2}
1:1	N/A
1:2	0,22
1:5	0,48
1:10	0,05
1:20	N/A

B.4 Zu Kapitel 7

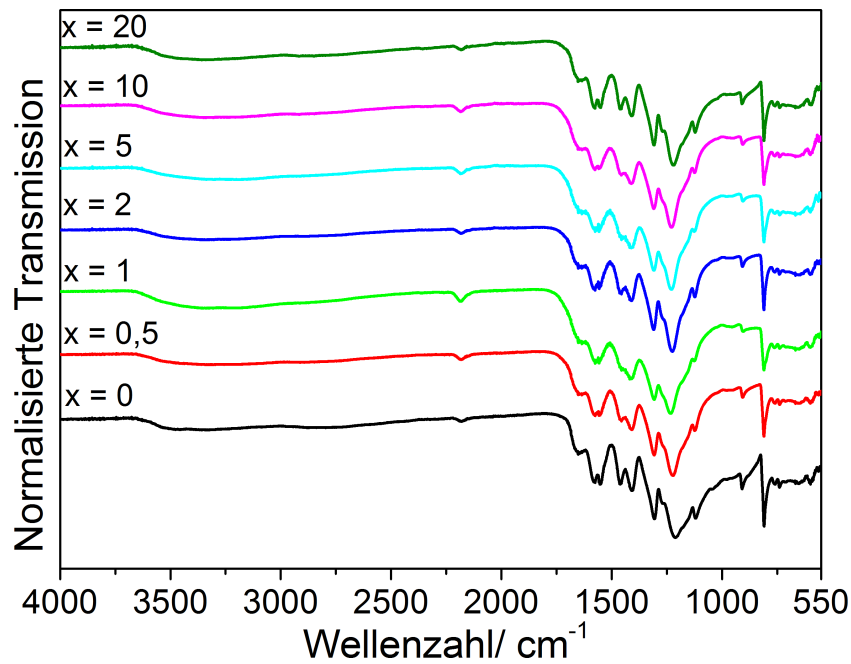


Abbildung B.7 – FT-IR Spektren von CN-MoS_{2-x}-550

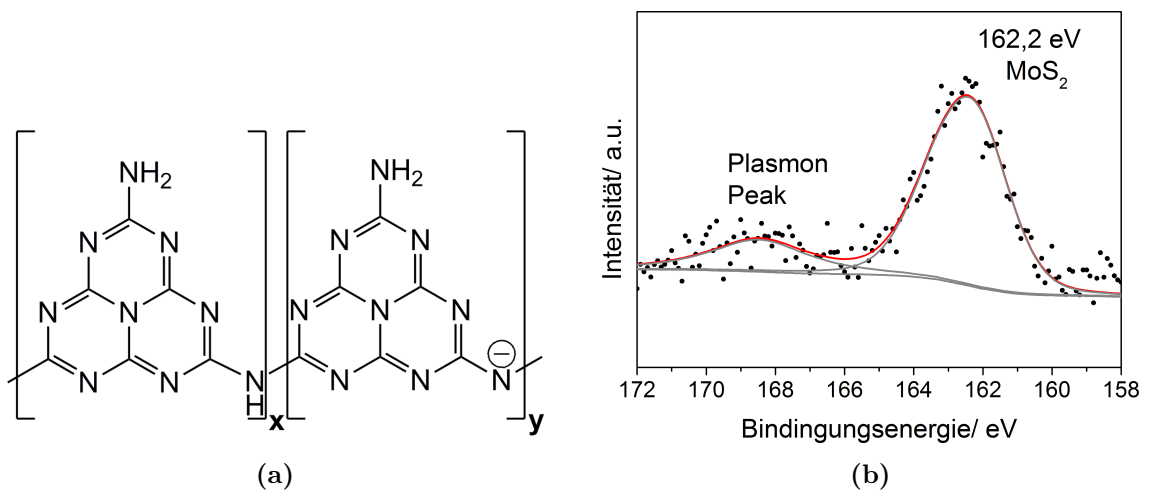


Abbildung B.8 – a) Postulierte Struktur der Kohlenstoffnitrid-Phase von CN-MoS_{2-x}-T und b) S_{2p} XP-Spektrum von CN-MoS_{2-x}-10-550

Literaturverzeichnis

- [1] W. Sundermeyer, *Chemie in unserer Zeit* **1967**, 1(5), 150–157.
- [2] W. Liu, M. Wang, C. Xu, S. Chen, X. Fu, *J. Mol. Catal. A - Chem.* **2013**, 368, 9–15.
- [3] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, 430, 1012–1016.
- [4] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4988–4992.
- [5] A. Taubert, Z. Li, *Dalton Transactions* **2007**, 723–727.
- [6] R. E. Morris, *Chem. Comm.* **2009**, 7(21), 2990–2998.
- [7] G. J. Janz, C. B. Allen, J. R. Downey Jr., R. P. T. Tomkins, *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage*, I. Molten Salts: Eutectic Data, National Standard Reference Data System, New York, **1978**.
- [8] X. Liu, N. Fechler, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8237–8265.
- [9] W. Sundermeyer, *Angewandte Chemie* **1965**, 77(6), 241–258.
- [10] Z. P. Guo, G. D. Du, Y. Nuli, M. F. Hassan, H. K. Liu, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 3253–3257.
- [11] C. Xu, X. Zhao, S. Liu, G. Wang, *Solid State Commun.* **2003**, 125, 301–304.
- [12] P. Afanasiev, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 2371–2381.
- [13] T.-J. Park, S. S. Wong, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5289–5295.

- [14] Y. Mao, S. Banerjee, S. S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15718.
- [15] M. Park, C. L. Choi, W. T. Lim, M. C. Kim, J. Choi, N. H. Heo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *37*, 81–89.
- [16] D. Portehault, S. Devi, P. Beaunier, C. Gervais, C. Giordano, C. Sanchez, M. Antonietti, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3262–3265.
- [17] X. Li, A. Westwood, A. Brown, R. Brydson, B. Rand, *Carbon* **2009**, *47*, 201–208.
- [18] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*(18), 3450–3453.
- [19] P. Kuhn, A. Forget, J. Hartmann, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2009**, *21*(8), 897–901.
- [20] X. Liu, C. Giordano, M. Antonietti, *Small* **2014**, *10*(1), 193–200.
- [21] J. S. Lee, X. Wang, H. Luo, G. A. Baker, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(13), 4596–4597.
- [22] J. P. Paraknowitsch, J. Zhang, A. Su, D. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2010**, *22*(1), 87–92.
- [23] N. Fechler, T.-P. Fellingner, M. Antonietti, *Adv. Mater* **2013**, *25*(1), 75–79.
- [24] M. Bojdys, J.-O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*(27), 8177–8182.
- [25] E. Wirnhier, M. Döblinger, D. Gunzelmann, J. Senker, B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*(11), 3213–3221.
- [26] Y. Ham, K. Maeda, D. Cha, K. Takanabe, K. Domen, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*(1), 218–224.
- [27] K. Schwinghammer, B. Tuffy, M. B. Mesch, E. Wirnhier, C. Martineau, F. Taulelle, W. Schnick, J. Senker, B. V. Lotsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**.
- [28] E. J. McDermott, E. Wirnhier, W. Schnick, K. S. Viridi, C. Scheu, Y. Kauffmann, W. D. Kaplan, E. Z. Kurmaev, A. Moewes, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*(17), 8806–8812.

- [29] S. Y. Chong, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, A. Thomas, M. Antonietti, M. J. Bojdys, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*(4), 1102–1107.
- [30] E. Kroke, M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 493–532.
- [31] Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*(1), 68–89.
- [32] A. Schwarzer, T. Saplinova, E. Kroke, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2032–2062.
- [33] J. V. Liebig, *Ann. Pharm.* **1834**, *10*, 10.
- [34] E. Wirnhier, M. B. Mesch, J. Senker, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*(6), 2041–2049.
- [35] M. Kawaguchi, K. Nozaki, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 257–264.
- [36] Z. Zhang, K. Leinenweber, M. Bauer, L. A. J. Garvie, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7788–7796.
- [37] D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science* **1996**, *271*, 53–55.
- [38] G. Algara-Siller, N. Severin, S. Y. Chong, T. Björkman, R. G. Palgrave, A. Laybourn, M. Antonietti, Y. Z. Khimyak, A. V. Krasheninnikov, J. P. Rabe, U. Kaiser, A. I. Cooper, A. Thomas, M. Bojdys, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7450–7455.
- [39] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(34), 10288–10300.
- [40] C. Redemann, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 842–846.
- [41] T. Komatsu, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 19–25.
- [42] M. Döblinger, B. V. Lotsch, J. Wack, J. Thun, J. Senker, W. Schnick, *Chem. Commun.* **2009**, 1541–1543.
- [43] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 508–512.
- [44] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 486–509.
- [45] L. Pauling, J. H. Sturdivant, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1937**, *23*, 615–620.

- [46] M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 7988–7991.
- [47] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, *245*, 841–842.
- [48] J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson, W. Chen, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14398.
- [49] M. J. Bojdys, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Potsdam, **2009**.
- [50] T. Tyborski, C. Merschjann, S. Orthmann, F. Yang, M. C. Lux-Steiner, S.-N. Th, *J. Phys.: Condens. Matter* **2013**, *25*(39), 395402.
- [51] E. G. Gillan, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3906–3912.
- [52] Y. Zhang, A. Thomas, M. Antonietti, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*(1), 50–51.
- [53] K. Maeda, X. Wang, Y. Nishihara, D. Lu, M. Antonietti, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*(12), 4940–4947.
- [54] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takahabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*(1), 76–80.
- [55] Y. Zhang, M. Antonietti, *Chemistry- An Asian Journal* **2010**, *5*(6), 1307–1311.
- [56] J. Zhang, X. Chen, K. Takahabe, K. Maeda, K. Domen, J.-D. Epping, X. Fu, M. Antonietti, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*(2), 441–444.
- [57] Y. Wang, J. Zhang, X. Wang, M. Antonietti, H. Li, *Angew. Chem.* **2010**, *122*(19), 3428–3431.
- [58] K. Maeda, K. Sekizawa, O. Ishitani, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 10127.
- [59] Y. Wang, Y. Di, M. Antonietti, H. Li, X. Chen, X. Wang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*(18), 5119–5121.
- [60] Y. Wang, H. Li, J. Yao, X. Wang, M. Antonietti, *Chem. Sci.* **2011**, *2*(3), 446–450.
- [61] F. Su, S. C. Mathew, G. Lipner, X. Fu, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*(46), 16299–16301.

- [62] F. Su, S. C. Mathew, L. Mählmann, M. Antonietti, X. Wang, S. Blechert, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*(3), 683–686.
- [63] Y. Wang, J. Yao, H. Li, D. Su, M. Antonietti, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*(8), 2362–2365.
- [64] J. Zhu, Y. Wei, W. Chen, Z. Zhao, A. Thomas, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6965–6967.
- [65] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2006**, *118*(27), 4579–4583.
- [66] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*(27), 4467–4471.
- [67] Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, Y. Zhang, *ChemSusChem* **2010**, *3*(4), 435–439.
- [68] Y. Wang, J. Zhang, X. Wang, M. Antonietti, H. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*(19), 3356–3359.
- [69] G. Liu, P. Niu, C. Sun, S. C. Smith, Z. Chen, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*(33), 11642–11648.
- [70] G. Zhang, X. Wang, *J. Catal.* **2013**, *307*, 246–253.
- [71] Y.-S. Jun, E. Z. Lee, X. Wang, W. H. Hong, G. D. Stucky, A. Thomas, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*(29), 3661–3667.
- [72] M. Shalom, S. Inal, C. Fettkenhauer, D. Neher, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*(19), 7118–7121.
- [73] M. Shalom, M. Guttentag, C. Fettkenhauer, S. Inal, D. Neher, A. Llobet, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2014**, *26*(19), 5812–5818.
- [74] X. Wang, X. Chen, A. Thomas, X. Fu, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2009**, *21*(16), 1609–1612.
- [75] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *128*(2014), 85–101.
- [76] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.

- [77] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, S. Mao, *Science* **2011**, *331*, 746–750.
- [78] C. G. Silva, R. Juaréz, T. Marino, R. Molinari, H. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 595–602.
- [79] H. Gerischer, *Photochemistry and Photobiology* **1972**, *16*, 243–260.
- [80] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [81] E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *Nature* **1981**, *289*, 158–160.
- [82] J. Ran, J. Zhang, Y. Jianguo, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7787–7812.
- [83] L. Spanhel, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6632–6635.
- [84] P. Pichat, M.-N. Mozzanega, J. Disdier, J.-M. Herrmann, *Nouv. J. Chim.* **1982**, *11*, 559.
- [85] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. Mao, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503–6570.
- [86] R. Abe, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 339–344.
- [87] C. Nordling, E. Sokolowski, K. Siegbahn, *Physical Review* **1957**, *105*(5), 1676–1677.
- [88] K. Siegbahn, **1981** Nobel Vortrag.
- [89] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **1972**, *5*.
- [90] S. Tougaard, P. Sigmund, *Phys. Rev. B* **1982**, *25*(7).
- [91] <http://www.shimadzu.com/an/spectro/uv/accessory/solid/sample/solid.html>, aufgerufen am 21.01.2015.
- [92] H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 812–847.
- [93] J. Tauc, *Materials Research Bulletin* **1968**, *3*(1), 37–46.

- [94] M. Schwarze, D. Stellmach, M. Schroder, K. Kailasam, R. Reske, A. Thomas, R. Schomacker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*(10), 3466–3472.
- [95] C. Chen, W. Ma, J. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4206–4219.
- [96] T. Watanabe, T. Takuo, K. Honda, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1845–1851.
- [97] D. P. O’Neal, M. A. Meledeo, J. R. Davis, B. L. Ibey, V. A. Gant, M. V. Pishko, G. L. Cote, *IEEE Sens. J.* **2004**, *4*(6), 728–734.
- [98] H. Kautsky, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 216–219.
- [99] C. McDonagh, C. S. Burke, B. D. MacCraith, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 400–422.
- [100] O. Stern, M. Volmer, *Physikalische Zeitschrift* **1919**, *20*, 183–188.
- [101] A. B. Jorge, D. J. Martin, M. T. S. Dhanoa, A. S. Rahman, N. Makwana, J. Tang, A. Sella, F. Cora, S. Firth, J. A. Darr, P. F. McMillan, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*(14), 7178–7185.
- [102] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Bd. 1, Academic Press limited, **1991**.
- [103] W. Ruland, B. Smarsly, *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, *35*, 624.
- [104] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**.
- [105] B. E. Warren, *Phys. Rev.* **1941**, *59*(9), 693–698.
- [106] K. Ufer, G. Roth, R. Kleeberg, H. Stanjek, R. Dohrmann, J. Bergmann, *Z. Kristallogr.* **2004**, 519–527.
- [107] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlogl, J. M. Carlsson, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*(41), 4893–4908.
- [108] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, *Applied Surface Science* **2010**, *257*(3), 887–898.
- [109] N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, S. Nemska, G. Raichevsky, *Surface and Coatings Technology* **2002**, *157*(2?3), 171–178.

- [110] B. J. Coppa, R. F. Davis, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*(3), 400–402.
- [111] B. R. Strohmeier, D. M. Hercules, *Journal of Catalysis* **1984**, *86*(2), 266–279.
- [112] J. C. Klein, D. M. Hercules, *J. Catal.* **1983**, *82*, 424–441.
- [113] B. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*(17), 4956–4968.
- [114] D. A. Allen, R. A. Howe, N. D. Wood, W. S. Howells, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1992**, *4*, 1407.
- [115] J. Estager, P. Nockemann, K. R. Seddon, M. Swadźba-Kwaśny, S. Tyrrell, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*(11), 5258–5271, pMID: 21545101.
- [116] L. Zhao, X. Chen, X. Wang, Y. Zhang, W. Wei, Y. Sun, M. Antonietti, M.-M. Titirici, *Adv. Mater.* **2010**, *22*(30), 3317–3321.
- [117] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*(4), 603–619.
- [118] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE Journal* **1965**, *11*(1), 121–127.
- [119] F. Akhtar, Q. Liu, N. Hedin, L. Bergstrom, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*(6), 7664–7673.
- [120] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2011**, *112*(2), 724–781.
- [121] M. Nomura, T. Yoshida, Z. Morita, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1984**, *23*(2), 215–219.
- [122] W. H. Baur, *Acta Cryst.* **1956**, *9*, 515–520.
- [123] H. Willemen, D. F. Van De Vondel, G. P. Van Der Kelen, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *34*, 175–180.
- [124] M. A. Stranick, A. Moskwa, *Surf. Sci. Spectra* **1993**, *2*, 50–54.
- [125] S. C. Avanzino, W. L. Jolly, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, *8*, 15–22.
- [126] C. Furlani, G. Mattogno, G. Polzonetti, R. Barbieri, E. Rivarola, A. Silvestri, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *52*, 23–28.

- [127] R. Yin, Q. Z. Luo, D. S. Wang, H. T. Sun, Y. Y. Li, X. Y. Li, J. An, *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*(17), 6067–6073.
- [128] M. Kasha, *Radiat. Res.* **1963**, *20*(1), 55–70.
- [129] K. Gurunathan, P. Maruthamuthu, M. V. C. Sastri, *Int. J. Hydrogen Energy* **1997**, *22*(1), 57–62.
- [130] T. Shimidzu, I. Tomokazu, K. Yoshihiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 35–41.
- [131] Y. Li, ZhZhang., S. Peng, G. Lu, S. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *363-364*, 354–361.
- [132] P. Wu, J. Wang, J. Zhao, L. Guo, F. E. Osterloh, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 15521–15524.
- [133] Y. Zhang, T. Mori, L. Niu, J. Ye, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*(11), 4517–4521.
- [134] J. Sato, N. Saito, Y. Yamada, K. Maeda, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4150–4151.
- [135] A. Harriman, I. J. Pickering, J. M. Thomas, P. A. Christensen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1988**, *84*(8), 2795–2806.
- [136] W. J. Youngblood, S.-H. A. Lee, Y. Kobayashi, E. A. Hernandez-Pagan, P. G. Hoertz, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(3), 926–927.
- [137] F. Zhang, A. Yamakata, K. Maeda, Y. Moriya, T. Takata, J. Kubota, K. Teshima, S. Oishi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**.
- [138] J. Zhang, M. Grzelczak, Y. Hou, K. Maeda, K. Domen, X. Fu, M. Antonietti, X. Wang, *Chemical Science* **2012**, *3*(2), 443–446.
- [139] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072–1075.
- [140] L. L. Liu, Z. Ji, W. Zou, X. Gu, Y. Deng, F. Gao, C. Tang, L. Dong, *ACS Catal.* **2013**, *3*(9), 2052–2061.
- [141] A. Kay, I. Cesar, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(49), 15714–15721.

- [142] L. Ge, C. Han, X. Xiao, L. Guo, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*(17), 6960–6969.
- [143] G. Zhang, C. Huang, X. Wang, *Small* **2014**.
- [144] T. J. Chuang, C. R. Brundle, D. W. Rice, *Surf. Sci.* **1976**, *59*, 413–429.
- [145] R. Moreno-Tost, J. Santamaria-González, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Appl. Catal., B* **2002**, *38*, 51–60.
- [146] J. Haber, L. Ungier, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1977**, *12*, 305–312.
- [147] M. Tabata, K. Maeda, T. Ishihara, T. Minegishi, T. Takata, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11215–11220.
- [148] X. Zong, H. J. Yan, G. J. Wu, F. Y. Wen, Y. Wang, C. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7176.
- [149] F. A. Frame, F. E. Osterloh, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10628–10633.
- [150] M. Nguyen, P. D. Tran, S. S. Pramana, R. L. Lee, S. K. Batabyal, N. Mathews, L. H. Wong, M. Graetzel, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1479.
- [151] Q. Li, N. Zhang, Y. Yang, G. Wang, D. H. L. Ng, *Langmuir* **2014**, *30*(29), 8965–8972.
- [152] W. Peng, X. Li, *Catal. Commun.* **2014**, *49*, 63–67.
- [153] Y. Hou, Z. Wen, S. Cui, X. Guo, J. Chen, *Adv. Mater.* **2013**, *25*(43), 6291–6297.
- [154] Y. Tian, L. Ge, K. Wang, Y. Chai, *Materials Characterization* **2014**, *87*, 70–73.
- [155] D. Dontsova, S. Pronkin, M. Wehle, Z. Chen, C. Fettkenhauer, G. Clavel, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2015**, *eingereicht*.
- [156] W. Y. Lee, T. M. Besmann, M. W. Stott, *J. Mater. Res.* **1994**, *9*(6).
- [157] Y. Fukuda, N. Sanada, M. Nagoshi, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto, Y. Achiba, Y. Syono, M. Tachiki, *Physica C* **1991**, *181*(4-6), 320–324.
- [158] D. Ganta, S. Sinha, R. T. Haasch, *Surface Science Spectra* **2014**, *21*, 19.

- [159] R. F. Frindt, A. D. Yoffe, *Proc. Roy. Soc. London A* **1963**, 273(1352), 69–83.
- [160] Spectral Database for Organic Compounds SDBS, no. 2811, http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, aufgerufen am 26.01.2015.
- [161] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale, *Surf. Interface Anal.* **1981**, 3(5), 211–225.
- [162] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60(2), 309–319.
- [163] Bridgelux, Inc., *Product data sheet- Bridgelux RS Array Series*.
- [164] Osram Licht AG, *XBO[®] - Theater lamps: Technology and application*.

DANKSAGUNG

Abschließend möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Meinem Doktorvater **Prof. Dr. Markus Antonietti** danke ich für die Möglichkeit am Max-Planck-Institut zu promovieren und für die interessante Aufgabenstellung.

Prof. Dr. Arne Thomas und **Prof. Dr. Peter Strauch** danke ich für die Übernahme des Zweit- und Drittgutachtens.

Besonderer Dank gilt **Dr. Dariya Dontsova** für die gute Zusammenarbeit und immerwährende Hilfe und Unterstützung.

Außerdem sei **Dr. Guylhaine Clavel** für die hervorragenden TEM-Aufnahmen, **Prof. Dr. Jens Weber** für die Durchführung der CO₂-Adsorptionsmessungen und **Dr. Menny Shalom** für die Bereitstellung des Sauerstoffsensors zu tiefst gedankt.

Weiterer Dank gilt **Dr. Kamalakannan Kailasam** (AK Thomas) und **Dr. Michael Schwarze** (AK Schomäcker) der Technischen Universität Berlin für die Nutzung Ihrer Laborräume und Xenon-Lampe und die Unterstützung bei den photokatalytischen Experimenten.

Bedanken möchte ich mich auch für die hervorragende Arbeit, die in der elektronischen Werkstatt von **Klaus, Henryk** und **Michael** geleistet wird.

Ein großer Dank gebührt auch den TechnikerInnen **Regina, Jessica, Sylvia, Ursula, Heike** und **Rona** für ihre unermüdliche Hilfe Tag für Tag.

Prof. Xinchun Wang und seinen Mitarbeitern, allen voran **Guigang Zhang**, danke ich für ihre enorme Gastfreundschaft und die schönen Einblicke in die chinesische Kultur während meines Aufenthalts in Fuzhou.

Des Weiteren möchte ich allen Mitarbeitern (auch denen hier nicht namentlich erwähn-

ten) der Abteilung Kolloidchemie, insbesondere **Dana, Debora, Sarah, Zupeng, Florian, Tim, Marc, Remi, Thomas, Jixin, Yuanqin, Chao und Laurent**, für das gute Arbeitsklima danken.

Ein besonders herzlicher Dank gilt meiner **Familie** und meiner Freundin **Isabell**, die immer für mich da war und mich unterstützt hat.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt wurde.

Christian Fettkenhauer

04.02.2015, Potsdam