

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Plasmonenresonanzaktive Edelmetall/TiO₂-Kompo-
site für selektive photokatalytische Reduktionen

*Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky
Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels*

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat. -

angenommene Dissertation

von:

Heinrich Vocke

Geb. 05.04.1996

In Damme, Deutschland

Gutachter: Prof. Dr. Michael Wark
Weitere Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker
Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
Tag der Disputation: 28.02.2024

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2020 bis Dezember 2023 am Lehrstuhl der Technischen Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Wark angefertigt.

Kurzzusammenfassung

Übergangsmetalloxide der vierten Gruppe (Ti, Zr) sind weithin bekannt als Photokatalysatoren für die Wasserstoffentwicklungsreaktion. Da diese Materialien jedoch Bandlücken im Bereich des UV-Lichtes besitzen und zudem die Lebensdauern der generierten Ladungsträger nur sehr kurz sind, ist eine industrielle Anwendung schwierig. Der geringe Preis, die gute Verfügbarkeit sowie die Stabilität dieser Oxide führen jedoch dazu, dass sie geeignete Supportmaterialien für plasmonische Nanopartikel sind. Dafür sind jedoch hohe spezifische Oberflächen erforderlich. Diese können durch mesoporöse Strukturierungen der Oxide erreicht werden. In den plasmonischen Nanopartikeln können Ladungsträger (Elektronen) durch Beleuchtung mit Licht erzeugt werden. Diese Elektronen können in das Leitungsband des Halbleiters (hot carrier) transferiert werden.

In dieser Arbeit wurde ein Komposit aus mesoporösem Titandioxid und metallischen Au-Nanopartikeln hergestellt. Die verschiedenen Charakterisierungen zeigen ein phasenreines Trägermaterial (Anatas) mit einem Porenvolumen von etwa $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$, welches mit 8 nm im mittleren Durchmesser großen Gold-Nanopartikeln beladen ist. Diese Nanopartikel zeigen ein Absorptionsmaximum im Bereich von etwa 530 nm und sind somit mit sichtbarem Licht anregbar. Durch Beleuchtung mit sichtbarem Licht kann dieses Komposit $5.7 \text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g}) \text{ H}_2$ mit Pd Nanopartikeln als Cokatalysatoren und Triethanolamin als Elektronendonator produzieren. In der Gasphasen CO_2 -Photoreduktion kann unter Beleuchtung mit einer 200W Hg/Xe-Lampe bis zu $250 \text{ ppm}/(\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}) \text{ CO}$ and $140 \text{ ppm}/(\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}) \text{ CH}_4$ detektiert werden. Dabei werden ebenfalls große Mengen an Wasserstoff für alle Proben als Produkt identifiziert. In der reduktiven Dimerisierung von Benzylbromiden mit sichtbarem Licht können Ausbeuten von 90% bei Umsätzen von bis zu 99% (4-Methylbenzylbromid) nach einer Reaktionszeit von 19.5 h erreicht werden.

Hierbei zeigt sich, unter Nutzung plasmonischer Photokatalyse, die hohe Aktivität des untersuchten Komposites für selektive Reduktionsreaktion unter Nutzung von sichtbarem Licht.

Abstract

Group IV transition metal oxides are well known photocatalysts for hydrogen evolution reactions. The main drawbacks of these oxides are their wide band gaps and the short charge carrier lifetimes. The stability of the metal oxides, their price and abundance make them attractive supports for plasmonic nanoparticles, however high surface areas are required which can be obtained by a mesoporous structure. Due to the plasmonic resonance of metallic nanoparticles it is possible to excite electrons. These electrons follow different relaxation pathways. One way is the transfer of the excited electron to the conduction band of a semiconductor support (hot carrier).

This work shows the synthesis of a composite of metallic Au nanoparticles on top of a mesoporous titanium dioxide. The various characterization techniques show phase pure highly crystalline anatase titanium dioxide with a pore volume of around $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ decorated with 8 nm Au nanoparticles which exhibit an absorption maximum of around 530 nm. These composites were tested for different types of reactions. Upon illumination with visible light the Au metallic nanoparticles modified photocatalyst continuously produced $5.7 \text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{g}) \text{ H}_2$ with Pd nanoparticles as cocatalyst and triethanolamine as electron donor. In high-purity gas-phase CO_2 -photoreduction upon illumination with a 200W Hg/Xe-lamp up to $250 \text{ ppm}/(\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}})$ of CO and $140 \text{ ppm}/(\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}})$ of CH_4 were detected. High amounts of hydrogen were identified for all tested samples. In the reductive dimerization of benzyl bromides with visible light, yields of 90% with a conversion of 99% (for 4-Methylbenzyl bromide) was obtained after 19.5 h reaction time.

These findings show the high activity of the studied composite for the plasmonic photocatalysis to use visible light for different reduction reactions.

Danksagung

An dieser Stelle gilt mein Dank allen die mich während der Anfertigung der Dissertation und auf dem Weg dahin begleitet haben.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wark für die Betreuung und Unterstützung während der vergangenen Jahre bedanken. Ebenso danke ich für die Möglichkeit eigenständig an einem interessanten Projekt zu forschen.

Darüber hinaus möchte ich Herrn Prof. Dr. Schomäcker für die Übernahme des Zweitprüferamtes und Prof. Dr. Beckhaus für die Übernahme des Amtes als Drittprüfer danken.

Die Arbeit konnte im Projekt *PRODIGY*, welches unter dem Förderkennzeichen 033RC024B vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert wurde, durchgeführt werden. Allen an diesem Projekt beteiligten Projektpartnern möchte ich für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen auf den verschiedenen Projekttreffen und bei sonstigen Gelegenheiten danken. Insbesondere möchte ich Anastasiya Kutuzova, Nikolaos Moustakas und Mino Tasbihi für ihre Arbeiten und Messungen mit dem hier in dieser Arbeit entwickelten Komposit danken.

Herrn Dr. Dereje Hailu Taffa danke ich für zahlreiche Denkanstöße und Diskussionen sowie für die Messungen am XPS-Spektrometer.

Nicole Lenkering danke ich für Ihre Hilfe bei zahlreichen bürokratischen Angelegenheiten und die Unterstützung in den Situationen, in denen ich darauf angewiesen war. Rainer Bölts und Bernd Werner danke ich für die Unterstützung bei technischen Fragen im Labor sowie zahlreiche interessante Gespräche sowie den Bestellungen der benötigten Geräte und Chemikalien.

Allen Studierenden und Auszubildenden, die ich während meiner Zeit bei Ihren Arbeiten betreuen und unterstützen durfte, möchte ich auch an dieser Stelle danken. Alexander Wölk, Jonas Klusmann und Edgar Wegener durfte ich während ihrer Bachelorarbeit unterstützen. Marvin Lennart Abraham, Felix Fornfeist, Thanh Thao Nguyen thi und Dorothea Benendes durfte ich während ihrer Forschungspraktika unterstützen. René Zimmering durfte ich während seiner Masterarbeit begleiten. Lucia Laut und Kristina Lücke gilt mein besonderer Dank für ihre Arbeiten und

Unterstützung meiner Forschung während ihrer Ausbildung zur Chemielaborantin. Euch allen danke ich für verschiedene interessante Diskussionen und wissenschaftliche Ergebnisse.

Der gesamten Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Wark danke ich für die Unterstützung während der Dissertation und die nette Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank geht dabei an Marco Weers, Raoul Schaper, Julia Möller, Julia Lüttmann, May Zastrau, Björn Müller, Tim Thiedemann, Dr. Pascal Böwer, Danni Balkenhohl und Alexander Simon.

Abschließend möchte ich meinen Eltern und meiner Schwester für die Unterstützung und den Rückhalt während des gesamten Studiums und der letzten Jahre bedanken. Dafür danke ich euch von ganzem Herzen.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Grundlagen | 4 |
| 2.1. Photokatalyse | 4 |
| 2.2. Plasmonenresonanz metallischer Nanopartikel..... | 8 |
| 2.3. Plasmonische Photokatalyse | 12 |
| 2.3.1. Wasserstoffentwicklung bzw. Wasserspaltung..... | 16 |
| 2.3.2. CO ₂ -Reduktion..... | 18 |
| 2.3.3. Umsetzungen organischer Verbindungen zur C-C Bindungsknüpfung | 22 |
| 3. Physikalische Grundlagen der verwendeten Messmethoden | 27 |
| 3.1. UV/Vis-Spektroskopie zur Bestimmung der Bandlücke | 27 |
| 3.2. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)..... | 29 |
| 3.3. Tieftemperaturstickstoffsorption und deren Auswertung nach Brunauer, Emmet und Teller (BET)..... | 30 |
| 3.4. Kohlenstoffdioxidsorption und Bestimmung der Adsorptionswärme | 33 |
| 3.5. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (kombiniert mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie, EDX)..... | 34 |
| 3.6. Rasterelektronenmikroskopie (SEM)..... | 36 |
| 3.7. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)..... | 37 |
| 3.8. Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF oder RFA) | 37 |
| 3.9. Thermogravimetrische Analyse (TGA) | 38 |
| 3.10. NMR-Spektroskopie | 39 |
| 4. Experimenteller Teil..... | 40 |
| 4.1. Chemikalien | 40 |
| 4.2. Geräte und Parameter..... | 42 |
| 4.3. Syntheserouten | 44 |
| 4.3.1. Mesoporöses Titandioxid..... | 45 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 4.3.2. | Synthese der Gold-Nanopartikel..... | 45 |
| 4.3.3. | Imprägnierung zur Kompositherstellung | 46 |
| 4.3.4. | Zusätzliche Cokatalysatoren | 47 |
| 4.4. | Aktivitätstestungen..... | 47 |
| 4.4.1. | Wasserstoffproduktion..... | 48 |
| 4.4.2. | Organische Umsetzungen | 49 |
| 4.4.3. | Hochreine Gasphasen-CO ₂ -Reduktion | 50 |
| 5. | Ergebnisteil und Auswertung | 52 |
| 5.1. | Mesoporöses Titandioxid | 52 |
| 5.2. | Gold-Nanopartikel..... | 63 |
| 5.3. | Komposite aus Gold-Nanopartikeln und mesoporösem Titandioxid..... | 67 |
| 5.4. | Benzylbromiddimerisierung..... | 78 |
| 5.5. | Wasserstoffproduktion | 92 |
| 5.6. | Hochreine Gasphasen CO ₂ -Reduktion..... | 102 |
| 6. | Zusammenfassung und Fazit | 113 |
| 7. | Ausblick..... | 116 |
| 8. | Literatur | 119 |
| 9. | Publikationsverzeichnis | 131 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Schematische Darstellung einer großtechnischen Wasserstoffproduktionsanlage. (Darstellung verändert nach <i>Domen et al.</i> ^[23])..... | 2 |
| Abbildung 2: Energiemodell Metall, Halbleiter und Isolator bei Umgebungsbedingungen. | 5 |
| Abbildung 3: Ladungstrennung auf einen Halbleiter nach Anregung mit Licht und Migration an die Oberfläche. (Darstellung angelehnt an <i>Chen et al.</i> ^[41])..... | 6 |
| Abbildung 4: Designstrategien für Photokatalysatorsystem, die mit sichtbarem Licht angeregt werden können (Darstellung verändert nach <i>Wang und Domen</i> ^[9]).7 | |
| Abbildung 5: Drei Wege des Verlustes der überschüssigen Energie eines plasmonischen Nanopartikel nach Anregung mit Licht (Darstellung bearbeitet nach <i>Gelle et al.</i> ^[12])..... | 9 |
| Abbildung 6: Absorptionsspektren von Ag-Nanopartikeln in verschiedenen Geometrien (Darstellung bearbeitet nach <i>Lu et al.</i> ^[79]) | 10 |
| Abbildung 7: Vergleich der Plasmonenresonanz von Ag (Durchmesser: 38±12 nm), Au (Durchmesser: 25±5 nm) und Cu (Durchmesser: 133±23 nm) Nanopartikel mit der solaren Lichtintensität (Darstellung bearbeitet nach <i>Linic et al.</i> ^[78])..... | 11 |
| Abbildung 8: Bandpositionen und Fermi-Niveaus ausgewählter Halbleiter und Metalle (Darstellung angelehnt an <i>Clavero et al.</i> ^[90]). | 13 |
| Abbildung 9: Vergleich von Photokatalyse und Plasmonische Photokatalyse am Beispiel eines Komposites aus TiO ₂ und Au-NP (Darstellung angelehnt an <i>Okuno et al.</i> ^[112])..... | 14 |
| Abbildung 10: Energiediagramm beim Übergang von angeregten Elektronen eines Metalls auf einen Halbleiter (Darstellung angelehnt an <i>Clavero et al.</i> ^[90])..... | 15 |
| Abbildung 11: Effizienz des Übergangs angeregter Elektronen auf den Halbleiter CdS (Darstellung bearbeitet nach <i>Liu et al.</i> ^[114])..... | 16 |
| Abbildung 12: Potentiale der CO ₂ -Reduktionsprodukte gegen die Bandposition von Titandioxid und dem Fermi-Niveau von Gold (Darstellung verändert nach <i>Cronin et al.</i> ^[123]). | 19 |
| Abbildung 13: Postulierter Mechanismus der CO ₂ Reduktion (Darstellung bearbeitet nach <i>Shkrob et al.</i> ^[124])..... | 21 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 14: Homogene Photokatalysatoren für Reduktionsreaktionen (Darstellung nach <i>König et al.</i> ^[26])..... | 23 |
| Abbildung 15: Postulierter Mechanismus der photokatalytischen Dimerisierung von Benzylbromiden mit DIPEA als Elektronendonator (Darstellung angelehnt an <i>Lanterna et al.</i> ^[29])..... | 26 |
| Abbildung 16: Röntgenbeugung an Kristallgitterebenen (bearbeitet nach <i>Waseda et al.</i> ^[154])..... | 29 |
| Abbildung 17: Einordnung der Stickstoffsorptionsisothermen nach IUPAC (bearbeitet nach <i>Singh et al.</i> ^[159])..... | 30 |
| Abbildung 18: Einordnung der Hysterese von Stickstoffsorptionsisothermen nach IUPAC (bearbeitet nach <i>Singh et al.</i> ^[159])..... | 32 |
| Abbildung 19: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (Darstellung bearbeitet nach <i>Bauch et al.</i> ^[165])..... | 35 |
| Abbildung 20: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (Darstellung bearbeitet nach <i>Bauch et al.</i> ^[167])..... | 36 |
| Abbildung 21: Darstellung der Röntgenfluoreszenzanalyse (Schema bearbeitet nach <i>Bauch et al.</i> ^[170])..... | 38 |
| Abbildung 22: Photo des verwendeten Reaktors zur Bestimmung der Aktivität hinsichtlich der Wasserstoffproduktion..... | 48 |
| Abbildung 23: Schematische Darstellung des Reaktors für die organischen Umsetzungen mit einem Fassungsvermögen von 25 mL..... | 49 |
| Abbildung 24: Phasendiagramm des ternären Gemischs aus Wasser, Ethanol und P123 mit den verschiedenen Phasen (L_1 : Wasserreicher isotroper Bereich; I_1 : Mischung aus kubischer und hexagonal dichtester Packung kubischer Mizellen; H_1 : hexagonale zylindrische Mizellen; L_α : Lamellenstruktur) (Darstellung verändert nach <i>Gibaut et al.</i> ^[176])..... | 53 |
| Abbildung 25: Phasenübergänge in Titandioxidsystemen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Darstellung verändert nach <i>Hanaor et al.</i> ^[181])..... | 54 |
| Abbildung 26: XRD-Aufnahmen der Titandioxidproben bei unterschiedlichen Synthesedauern und -temperaturen mit konstantem Versatz zwischen den einzelnen Proben (Phasenzuordnung Anatase: ICSD-Code 9852 ^[182] ; Rutil (#): ICSD-Code 169623 ^[183])..... | 55 |
| Abbildung 27: TEM-Aufnahmen der Titandioxidpartikel bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen und einer Synthesedauer von 3h..... | 56 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 28: Partikelgrößenverteilung der Titandioxidproben bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen und einer Synthesedauer von 3h. | 57 |
| Abbildung 29: Tieftemperaturstickstoffsorptionsisothermen der verschiedenen Proben. | 57 |
| Abbildung 30: Photos der Proben mit den Syntheseparametern 400°C; 1h und 500°C; 3h. | 59 |
| Abbildung 31: Gestapelte, in den <i>Tauc</i> -Plot für eine indirekte Bandlücke umgerechnete UV/Vis-Spektrometrische Messungen der verschiedenen Titandioxidproben mit der jeweiligen Bandlücke von 3.1 eV (Rutil gekennzeichnet durch #; Absorption organischer Reste gekennzeichnet durch §). | 61 |
| Abbildung 32: REM-Aufnahme der Titandioxidprobe mit einer Synthesedauer von 3h und einer Synthesetemperatur von 500°C. | 62 |
| Abbildung 33: Photo der Syntheselösung der Gold-Nanopartikel (nach einer Synthese von <i>Mohrhusen et al.</i> ^[93]). | 63 |
| Abbildung 34: UV/Vis spektroskopische Aufnahme der Gold-Nanopartikel in einer Lösung aus Hexan. | 64 |
| Abbildung 35: TEM-Aufnahme der Gold-Nanopartikel. | 65 |
| Abbildung 36: Partikelgrößenverteilung der Gold-Nanopartikel aus den TEM-Aufnahmen. | 66 |
| Abbildung 37: Gestapelte XRD-Aufnahmen der Komposite aus Gold und Titandioxid (Phasenzuordnung Anatas: ICSD-Code 9852 ^[182] ; Gold (rote Boxen): ICSD-Code 53764 ^[195]). | 68 |
| Abbildung 38: Tieftemperaturstickstoffsorptionsisothermen der Gold/Titandioxidkomposite. | 69 |
| Abbildung 39: <i>Tauc</i> -Plot der Gold/ Titandioxidkomposite. | 70 |
| Abbildung 40: TEM-Aufnahme eines Gold-Nanopartikels (dunkler Bereich in der Bildmitte) im Komposit mit Titandioxid. | 71 |
| Abbildung 41: Hochaufgelöstes TEM-Bild des Komposits mit deutlich sichtbaren Gitternetzlinien der Anatas-Struktur im oberen linken Bereich. | 72 |
| Abbildung 42: FFT-Transformation des Hochaufgelösten TEM-Bildes in Abbildung 41. | 72 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 43: EDX-Aufnahmen des Komposites mit einer Skala von 300 nm a) Sekundärelektronenbild, b) Sauerstoff, c) Titan, d) Gold (Partikel durch Rote Boxen markiert). | 74 |
| Abbildung 44: XPS-Übersichtsspektrum der 3% Au/TiO ₂ Probe und den kenntlich gemachten hauptsächlich enthaltenden Elementen..... | 75 |
| Abbildung 45: XPS-Detailsspektrum der Au 4f-Linie (rote Punkte) mit Hintergrund (blau) und dem Fit des Dubletts (grün). | 76 |
| Abbildung 46: XRF-Daten der Au/TiO ₂ Komposite (gemessen am LIKAT in Rostock). | 77 |
| Abbildung 47: Vergleich der Ausbeuten für verschiedene variierte Parameter während der Dimerisierung von Benzylbromid..... | 78 |
| Abbildung 48: Reaktoraufbau mit dem Vergleich der Reaktionslösungen mit DIPEA (links) und ohne DIPEA (rechts) nach 19.5 h Beleuchtung mit weißem Licht. | 79 |
| Abbildung 49: Postulierte Weiterreaktion des Radikalkations von DIPEA mit Benzylbromid (Darstellung verändert nach <i>Lanterna</i> ^[29] et. al.)..... | 80 |
| Abbildung 50: Ausbeuten unter Standardbedingungen (4%Au/TiO ₂) mit verschiedenen LED-Lichtquellen. | 81 |
| Abbildung 51: Postulierter Mechanismus innerhalb des Komposites aus Au und TiO ₂ | 82 |
| Abbildung 52: Ausbeute an Diphenylethan mit den verschiedenen Beladungen von Gold in den Kompositen. | 83 |
| Abbildung 53: Variation der Edukte für die Dimerisierungsreaktion. | 84 |
| Abbildung 54: Imprägnierung verschiedener Halbleitermaterialien mit Gold-Nanopartikeln..... | 89 |
| Abbildung 55: Bandstrukturen ausgewählter Halbleiter (Abbildung verändert nach Song <i>et al.</i> ^[206] ; Kiyonaga <i>et al.</i> ^[115] und Roth <i>et al.</i> ^[204]) | 91 |
| Abbildung 56: Konstante Wasserstoffproduktionsraten nach 180 Minuten Beleuchtung verschiedener Komposite aus Gold und Titandioxid mit unterschiedlicher Beladung..... | 93 |
| Abbildung 57: Konstante Wasserstoffproduktionsraten nach 180 Minuten Beleuchtung verschiedener Komposite mit Palladium als Cokatalysator. | 95 |
| Abbildung 58: Photoelektronenspektroskopiespektrum der Stickstoff 1s Linie für die Palladiumproben mit und ohne Wärmebehandlung..... | 96 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 59: Photoelektronenspektroskopiespektrum der Palladium 3d Linie für die Palladiumprobe ohne Wärmebehandlung. | 97 |
| Abbildung 60: Photoelektronenspektroskopiespektrum der Palladium 3d Linie für die Palladiumprobe ohne Wärmebehandlung. | 97 |
| Abbildung 61: Gestapelte XRD-Aufnahmen der Komposite aus Gold und Titandioxid (Phasenzuordnung Anatas: ICSD-Code 9852 ^[182] ; Gold (rote Boxen): ICSD-Code 53764 ^[195] ; Palladiumoxid (blaue Boxen): ICSD-Code 26598 ^[216]). .. | 98 |
| Abbildung 62: Konstante Wasserstoffproduktionsraten nach 180 Minuten Beleuchtung verschiedener Komposite mit Rhodium als Cokatalysator. | 100 |
| Abbildung 63: Konstante Wasserstoffproduktionsraten nach 180 Minuten Beleuchtung verschiedener Komposite mit Kupfer als Cokatalysator. | 101 |
| Abbildung 64: CO ₂ -Sorption der Probe 3%Au/mp-TiO ₂ bei 195K (Trockeneis/Aceton) und 273K (Eisbad) im Vergleich. | 102 |
| Abbildung 65: CO ₂ -Sorptionisothermen zur Bestimmung der Adsorptionswärme zwischen 283K und 298K mit einem temperierten Wasserbad. | 103 |
| Abbildung 66: Adsorptionswärmen für die Adsorption von Kohlenstoffdioxid bei verschiedenen Bedeckungsgraden im Vergleich der Titandioxidproben mit Gold und ohne Gold. | 104 |
| Abbildung 67: Gebildete Mengen an Methan und Wasserstoff für die verschiedenen goldhaltigen Proben in der CO ₂ -Reduktion. | 106 |
| Abbildung 68: Wasserstoffproduktion nach 180 min für die Serie mit 0.5% Au und verschiedenen Beladungen mit imprägniertem Kupferoxid. | 107 |
| Abbildung 69: Wasserstoffproduktion nach 180 min für die Serie mit 3% Au und verschiedenen Beladungen mit imprägniertem Kupferoxid. | 108 |
| Abbildung 70: Wasserstoffproduktion nach 180 min für die Serie mit 0.5% Au und verschiedenen Beladungen mit imprägniertem Nickeloxid. | 109 |
| Abbildung 71: Wasserstoffproduktion nach 180 min für die Serie mit 3% Au und verschiedenen Beladungen mit imprägniertem Nickeloxid. | 110 |
| Abbildung 72: CO ₂ -Reduktionsdaten für die mit Kupferoxid und Nickeloxid modifizierten Proben mit 0.5% Gold. | 111 |
| Abbildung 73: Vergleich Photokatalyse und Plasmonische Photokatalyse am Beispiel eines Komposites aus TiO ₂ und Au-NP (Darstellung angelehnt an <i>Okuno et al.</i> ^[112]). | 115 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 1: Verzeichnis der verwendeten Chemikalien. | 40 |
| Tabelle 2: Kennzahlen der verwendeten LEDs. | 42 |
| Tabelle 3: Vergleich der Sorptionseigenschaften der Titandioxidproben. | 58 |
| Tabelle 4: Ergebnisse der Benzylbromiddimerisierung verschiedener Edukte unter Standardbedingungen und Vergleich mit der Literatur für vergleichbare Reaktionen. | 85 |
| Tabelle 5: Vergleich verschiedener Kompositmaterialien im Komposit mit Gold-Nanopartikeln für die Dimerisierung von Benzylbromid. | 90 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------|--|
| BET | Methode nach <i>Brunnauer, Emmet</i> und <i>Teller</i> |
| e ⁻ | photogeneratedes Elektron |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| FID | Flammenionisationsdetektor |
| Gew.-% | Gewichtsprozent |
| h ⁺ | photogeneratedes Loch |
| HRTEM | Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie |
| IUPAC | Internationale Union für reine und angewandte Chemie |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie |
| MeOH | Methanol |
| OWS | Totale Wasserspaltung |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| TEOA | Triethanolamin |
| TGA | Thermogravimetrische Analyse |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie (SEM) |
| UV | ultraviolettes Licht |
| UV/Vis | ultraviolettes und sichtbares Licht |
| Vol.-% | Volumenprozent |
| XPS | Röntgenphotoelektronenspektroskopie |
| XRD | Röntgenpulverdiffraktometrie |
| XRF | Röntgenfluoreszenzspektroskopie |
| RFA | Röntgenfluoreszenzspektroskopie |

1. Einleitung

Bereits 1912 wurde von *Giacomo Ciamician* vor den Folgen der intensiven Nutzung fossiler Rohstoffe, damals noch der Kohlenutzung, für die chemische Industrie und deren Energiebedarf gewarnt.^[1] Als Lösung der Energieprobleme wurden viele verschiedene Energieformen (Geothermie, Tidenströmungen, Holz als Brennstoff und Wasserkraft) diskutiert. Als sinnvollste Form der zur Verfügung stehenden Energieformen wurde das Licht der Sonne erkannt.^[1] Diese Energieform stellt eine große Chance zur Abkehr von fossilen Rohstoffen für die chemische Industrie und deren Energiebedarf dar. In diesem Zusammenhang steht der Begriff „Green Chemistry“, welcher in der letzten Zeit an Bedeutung gewann. Unter diesem Schlagwort finden viele Grundsätze für Nachhaltige Chemie Platz, wie die Vermeidung von Gefahren durch Chemikalien für die Umwelt und den Anwender.^[2] In diesem Zusammenhang bieten Photokatalyse und Elektrokatalyse durch die Nutzung „sauberer Reagenzien“ die Chance herkömmliche Reduktions- und Oxidationsmittel zu ersetzen. Dabei ist die Forschung in der Elektrokatalyse bereits fortgeschrittener, da in diesem Bereich bereits skalierbare Effizienzen erreicht wurden, welche eine industrielle Anwendung ermöglichen.^[3-4] Die direkte Nutzung von Sonnenlicht, ohne die Herstellung von Strom für elektrokatalytische Reaktionen, kann der Wirkungsgrad dieser Reaktion, bei entsprechenden Katalysatoren, verbessert werden.^[5-6]

Um Photokatalyse zu nutzen, werden oftmals Halbleitermaterialien verwendet. Diese sind durch ihre für die Absorption des Lichtes notwendige Bandlücke in der Nutzung von Sonnenlicht limitiert. Es gibt auch Materialien, welche das sichtbare Licht nutzen können. Diese Materialien zeichnen sich oftmals durch geringe Stabilität aus.^[7-8] Da das Spektrum des Sonnenlichtes zum Großteil aus sichtbarem Licht (43%) besteht,^[9] sind Halbleitermaterialien in ihrer Effizienz limitiert.^[10] Dies führt zur Möglichkeit der Nutzung von metallischen Nanopartikeln, welche eine Plasmonenresonanz im Bereich des sichtbaren Lichtes besitzen.^[11-13] Solche Partikel sind bereits seit langer Zeit für ihre optischen Eigenschaften bekannt. Sie wurden beispielsweise in Kirchenfenstern genutzt, obwohl zu dieser Zeit die Gründe für die optischen Eigenschaften unbekannt waren.^[14] Durch *Gustav Mie* konnten diese Eigenschaften durch seine Theorie der Partikelagglomerate erklärt werden.^[15] Heute

können diese Materialien aufgrund ihrer besser verstandenen Eigenschaften, in gezielter Form für die Krebstherapie in der Medizin verwendet werden. Dabei wird die selektive Erhitzung der Partikel durch die Plasmonenresonanz ausgenutzt.^[16-20]

Ein anderer Weg der Nutzung dieser Eigenschaften soll in dieser Arbeit durch die Kombination mit einem Halbleitermaterial untersucht werden. Dies soll dabei helfen, bisherige Limitierungen der Photokatalyse zu überwinden.^[12, 21-22]

Die Photokatalyse kann, wenn sie sinnvoll eingesetzt wird, einen signifikanten Beitrag zur nachhaltigen Nutzung von Ressourcen leisten. Insbesondere ist dabei die Entwicklung von Wasserstoff als Energieträger bzw. -speicher zu nennen. Dabei konnte in Berechnungen nachgewiesen werden, dass eine Wasserstoffproduktion im Bereich eines Drittels des Energiebedarfs der Gesellschaft durch Sonnenlicht bei einer angenommenen Effizienz der Photokatalyse von 10% mit 1% der Fläche der Wüstenregionen der Erde erreicht werden kann.^[23] Eine schematische Darstellung einer solchen Wasserstoffproduktionsanlage ist in Abbildung 1 dargestellt.

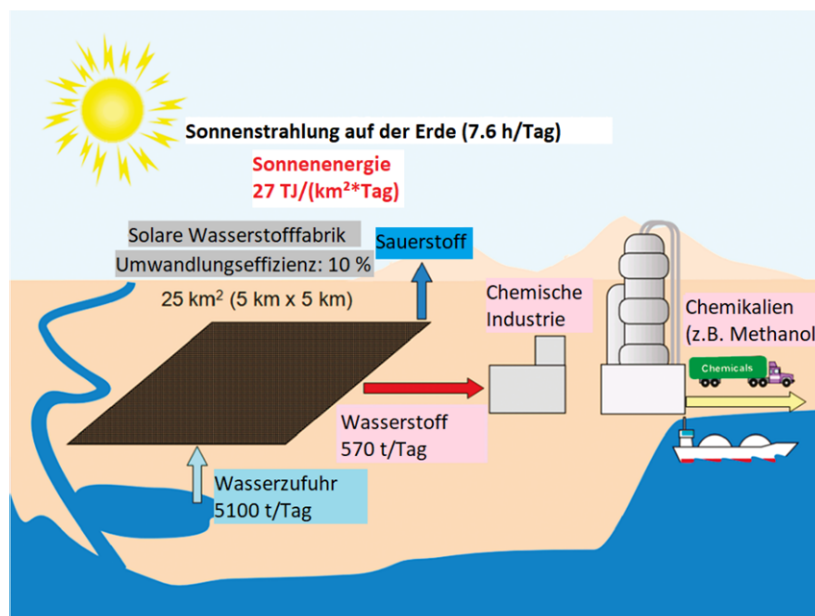


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer großtechnischen Wasserstoffproduktionsanlage. (Darstellung verändert nach Domen et al.^[23])

Darüber hinaus kann die Photokatalyse auch in der Erzeugung nachhaltiger Rohstoffe und Chemikalien eingesetzt werden. Dabei besteht die Möglichkeit der Integration der plasmonischen Photokatalyse in die direkte Synthese chemischer Wertstoffe durch die Nutzung ihrer Eigenschaften als Reduktions- oder Oxidationsmittel. Beispielsweise können verschiedene C-C Bindungsknüpfungen mit solchen Katalysatorsystemen durchgeführt werden.^[12-13, 22, 24-30] Diese sind eine äußerst

wichtige Reaktionsklasse in der modernen Synthesechemie, da sie als Zugang zu verschiedenen Vorstufen und Bausteinen der Synthesechemie dienen. Als Beispiel dienen Bibenzyle, die Kopplungsprodukte zweier Benzylbromide, welche aufgrund ihrer pharmakologischen Eigenschaften von wachsendem Interesse sind.^[31-33] Zudem können Photokatalysatoren durch die Reduktion von CO₂ dazu beitragen den Kohlenstoffkreislauf zu schließen und dadurch Rohstoff für die chemische Industrie zu produzieren.^[34-36]

In dieser vorliegenden Arbeit soll ein Komposit aus Gold-Nanopartikeln und mesoporösem Titandioxid hergestellt und für verschiedene Arten von photokatalytischen Reduktionsreaktionen untersucht werden. Dabei liegt der Fokus auf der Nutzung von sichtbarem Licht, damit der Nachweis der Nutzungsmöglichkeit der Plasmonenresonanz geführt werden kann. Diese Übertragung von Elektronen (hot carrier) vom metallischen Partikel auf den Halbleiter ist in der Literatur umstritten.^[37] Als Testreaktion dienen die Dimerisierung von Benzylbromiden und die Wasserstoffentwicklung aus wässrigen Lösungen. Zudem wird durch Projektpartner die Gasphasen CO₂-Reduktion untersucht, wobei hier das gesamte Lichtspektrum aufgrund der hohen Komplexität dieser Reaktion genutzt wird.

2. Grundlagen

Das folgende Kapitel dient der Darstellung der Grundlagen für diese Arbeit. Dazu soll zuerst auf die Grundlagen der klassischen Photokatalyse eingegangen werden. Daran anknüpfend wird auf die Plasmonenresonanz als Eigenschaft verschiedener Metall-Nanopartikel eingegangen. Die Unterschiede von Plasmonenresonanzbasierter Photokatalyse zur klassischen Photokatalyse sind ebenfalls Bestandteil dieses Kapitels. Im Anschluss daran sollen die verschiedenen Bereiche, in denen Photokatalyse eingesetzt werden kann, behandelt werden. Dabei wird vor allem auf die Wasserstoffentwicklung aus Lösungen mit Elektronendonoren, die vollständige Wasserspaltung, die CO₂-Reduktion und der Einsatz von Photokatalysatoren in der C-C Bindungsknüpfung organischer Moleküle eingegangen.

2.1. Photokatalyse

Die Photokatalyse als Sonderform der „klassischen“ (thermischen) Katalyse ist eine Reaktion, bei der die zur Durchführung der Reaktion notwendige Energie durch Licht, welches mit dem Katalysator interagiert, bereitgestellt wird.^[38] Dabei wird zwischen der Art des Katalysators unterschieden. Es gibt homogene und heterogene Katalysatoren. Homogene Katalysatoren liegen in der gleichen Phase wie das Reaktionsmedium vor. Dabei handelt es sich in der Photokatalyse oftmals um in einem Lösungsmittel gelöste Metallkomplexe. In der heterogenen Photokatalyse liegt der Katalysator während der Reaktion als Feststoff vor. Die Reaktion läuft auf der Oberfläche der Partikel aus der Gas- oder Flüssigphase ab. Dabei kommen Halbleitermaterialien zum Einsatz.^[39] Festkörpermaterialien werden anhand ihrer Bandstrukturen in drei Klassen eingeteilt. Die drei Klassen sind Isolatoren, Halbleiter und Metalle.^[40] Bei den Metallen überlappen das Valenz- und Leitungsband, sodass kontinuierliche Zustände vorhanden sind. Bei Halbleitern und Isolatoren hingegen sind Leitungs- und Valenzband voneinander getrennt. Die Unterteilung dieser beiden Klassen erfolgt durch den Abstand zwischen den Bändern. Ist der Abstand (Bandlücke) größer als 4 eV wird von einem Isolator gesprochen.^[40] Im Grundzustand sind sowohl bei den Halbleitern als auch bei Metallen wenige Elektronen im Leitungsband, sodass jeweils auch Elektronenfehlstellen im Valenzband vorzufinden sind (Abbildung 2). Das Fermi-Niveau liegt bei undotierten Halbleitern genau in der Mitte der Bandlücke, kann aber bei Dotierungen der Halbleiter durch besetzte

oder unbesetzte Zustände innerhalb der Bandlücke sowohl näher an die Leitungsbandkante, als auch näher an die Valenzbandkante verschoben sein. Dadurch kann ebenso die Bandlücke als Abstand zwischen höchstem besetztem Zustand und niedrigstem unbesetzten Zustand am absoluten Nullpunkt beeinflusst werden.^[40]

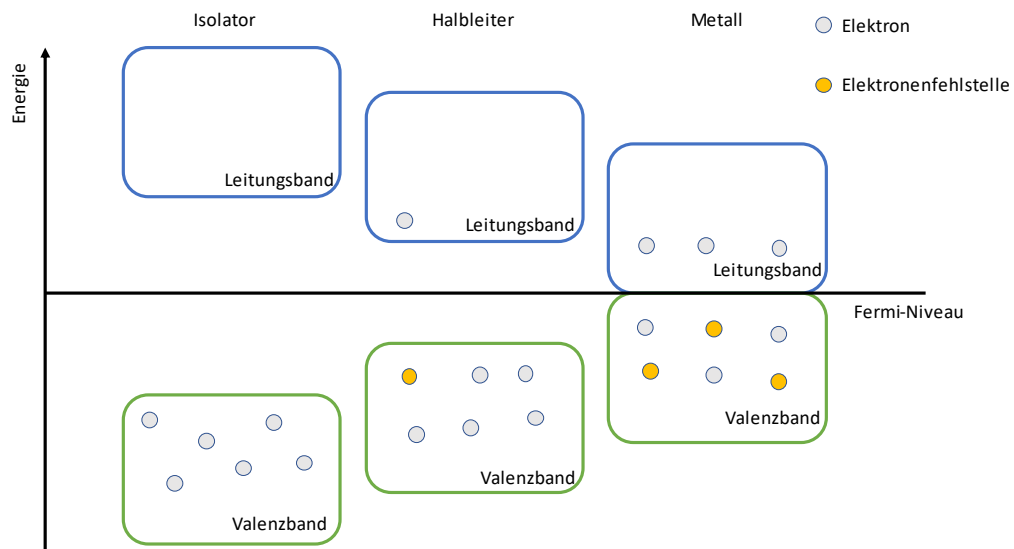


Abbildung 2: Energiemodell Metall, Halbleiter und Isolator bei Umgebungsbedingungen.

Der energetische Bereich zwischen den Bändern wird als Bandlücke bezeichnet. Wird das Material mit Licht einer höheren Energie, als die Bandlücke bestrahlt, können Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben werden. Dadurch entsteht ein Elektron-Loch-Paar. Es ist im Leitungsband ein Elektron und im Valenzband eine Fehlstelle (Loch) vorhanden. Diese Arten von erzeugten Ladungsträgern können für die photokatalytische Reaktion verwendet werden.^[7] Nach der Migration der Ladungsträger zur Oberfläche des Katalysators können durch die Elektronen Reduktionsreaktionen und durch die Elektronenfehlstellen Oxidationsreaktionen erfolgen (Abbildung 3). Dabei werden entweder die Elektronen aus dem Leitungsband auf energetisch niedrigere Substrate übertragen (Reduktion) oder die Fehlstellen durch energetisch höherliegende Substrate aufgefüllt (Oxidation).^[7] Wenn nur eine der beiden Reaktionen ablaufen soll, dann müssen die anderen Ladungsträger abgesättigt werden. Dazu können Opferreagenzien verwendet werden. Diese Opferreagenzien nehmen entweder überschüssige Elektronen auf (Ag^+ Kationen) oder liefern Elektronen zur Absättigung der Elektronenfehlstellen im Valenzband (Methanol, Triethanolamin).^[23] Bei der Reaktion eines Halbleiters stellt die Rekombination der Ladungsträger eine entscheidende Möglichkeit der

Wiederherstellung des Grundzustandes dar. Dabei wird ein Photon mit der Energie der Bandlücke ausgesendet. Dieser Prozess stellt die größte Limitierung der Anwendung photokatalytischer Reaktionen dar, da die Energie somit nicht für die gewünschte Reaktion genutzt werden kann. Zudem muss erreicht werden, dass die Ladungsträger schnell zur Oberfläche des Katalysators migrieren.^[7, 23]

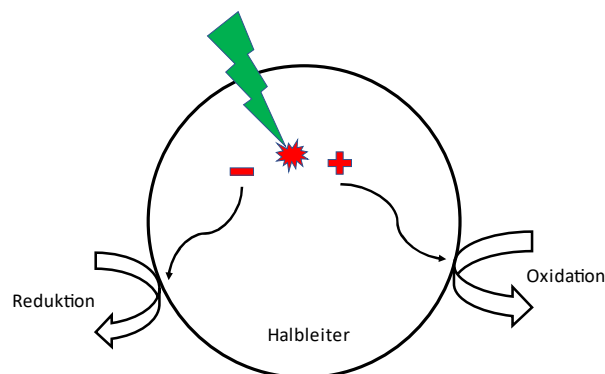


Abbildung 3: Ladungstrennung auf einen Halbleiter nach Anregung mit Licht und Migration an die Oberfläche. (Darstellung angelehnt an *Chen et al.* ^[41])

Entscheidend dabei ist die Nutzung von Cokatalysatoren, die durch einen Schottky-Kontakt die Ladungsträgertrennung verbessern. Dabei werden (Edel-)metalle auf der Oberfläche des Halbleiters abgeschieden.^[7, 23, 42-45] Durch das niedrigere Fermi-Niveau dieser Metalle zur Leitungsbandkante bildet sich ein energetisch günstiger Zustand aus, bei dem die Elektronen vom Leitungsband auf den Metallpartikel übergehen. Von dort ist dann keine Rekombination mit der Elektronenfehlstelle im Valenzband des Halbleiters mehr möglich und die Ladungsträger sind effizient voneinander getrennt.^[23]

Die Entdeckung der photokatalytischen Wasserspaltung erfolgte in den 70er Jahren durch *Honda* und *Fujishima*.^[46] Die Spaltung des Wassers erfolgte dabei durch eine Titandioxidphotoelektrode und einer Platinelektrode mit UV Licht in die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff.^[46] Die geringe Aktivität der bisher verwendeten Photokatalysatoren limitiert jedoch die industrielle Anwendung der Photokatalyse mit heterogenen Photokatalysatoren.^[23] Dabei ergeben sich durch die verschiedenen Testreaktionen vielfältige mögliche Anwendungen. Ein erster Anwendungsfall ist die Energiekonversion von Licht in „solar fuels“ wie beispielsweise Wasserstoff.^[23, 43, 45, 47-48] Zudem können kohlenstoffhaltige Produkte durch die CO₂ Reduktion erhalten werden.^[8, 34, 49-57] Oft werden heterogene Photokatalysatoren auf

für die Behandlung von Schadstoffen in Abwässern verwendet.^[58] Ein vielversprechender Anwendungsfall ist die gezielte Synthese organischer Verbindungen durch Photokatalysatoren. Diese Verwendung ist bereits sehr weit verbreitet in der homogenen Photokatalyse.^[24-27, 59-61] Die heterogene Photokatalyse bietet jedoch in der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte einige Vorteile.^[62-64] Aufgrund der geringeren Selektivität und Aktivität, verglichen mit den spezifischen molekularen Reaktionsräumen in der homogenen Photokatalyse, ist bisher nur wenig zur Nutzung der heterogenen Photokatalyse bekannt.^[6, 22, 65-70] Dies führt dazu, dass verschiedene Wege in der Literatur diskutiert werden, um aktivere Materialien zu entwickeln (Abbildung 4).^[9]

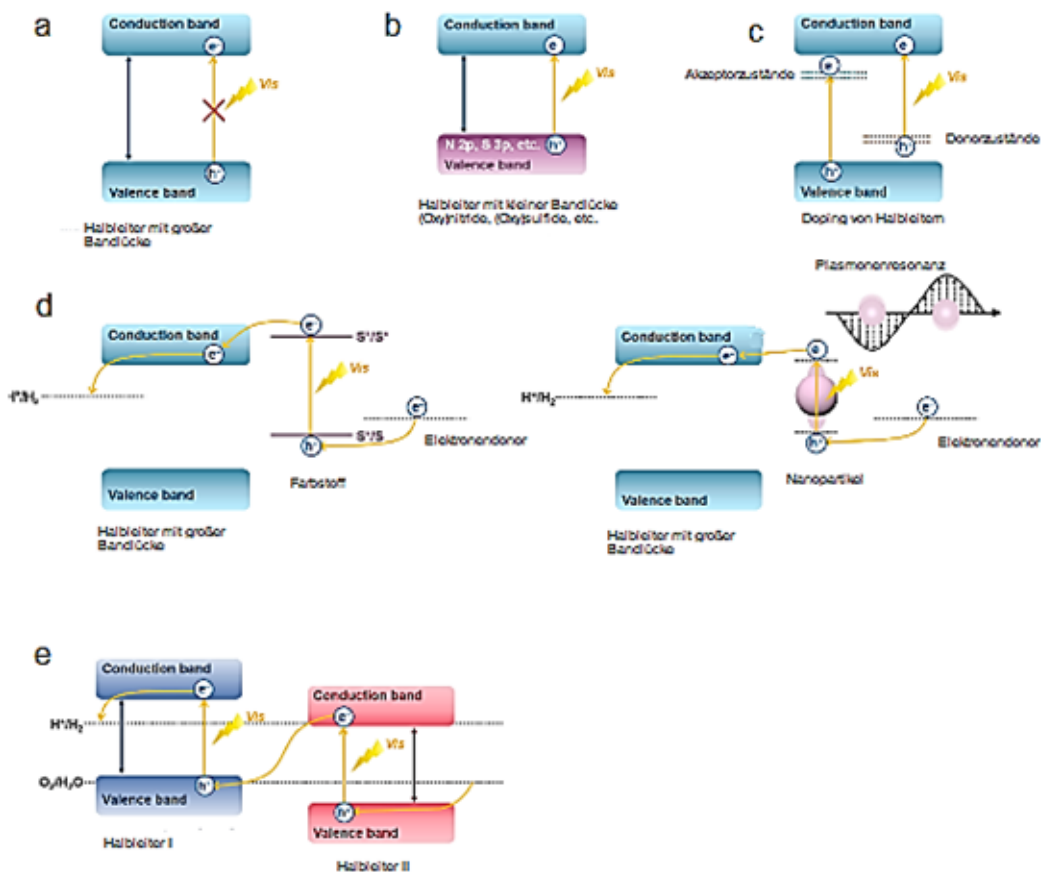


Abbildung 4: Designstrategien für Photokatalysatorsystem, die mit sichtbarem Licht angeregt werden können (Darstellung verändert nach Wang und Domen^[9]).

Die verschiedenen Wege beinhalten die Nutzung von Halbleitern mit kleinerer intrinsischer Bandlücke^[48], welche jedoch oftmals eine geringere Stabilität, durch die Nutzung anderer Elemente, welche in der oxidativen Umgebung chemisch durch Sauerstoff oxidiert werden können, besitzen (Abbildung 4b).^[9] Alternativ gibt es noch den Weg des Dopings, bei dem durch Einbau anderer Elemente^[71]

zusätzliche Zustände innerhalb der Bandlücke erzeugt werden (Abbildung 4c). Dies bewirkt jedoch oftmals auch den Einbau vermehrter Defektstellen, sodass die Rekombination, vor allem durch die Verlangsamung des Ladungsträgertransportes an die Oberfläche des Katalysators und somit einer längeren Verweildauer im Partikel, gefördert wird. Dem gegenüber kann durch diesen Weg jedoch ein sehr großer Einfluss auf die anderen Eigenschaften des Katalysators genommen werden.^[9] Eine weitere vielversprechende Methode ist die Modifizierung eines stabilen Halbleiters mit einem Farbstoff, bei dem ein Farbstoff auf der Oberfläche oder in den Poren eines stabilen Halbleitermaterials aufgebracht wird, um das Licht zu absorbieren und das sich generierende angeregte Elektron in das Leitungsband des Halbleiters zu übertragen,^[72] oder metallischen Nanopartikel.^[73] Diese Methode (Nutzung der metallischen Nanopartikel) wird im folgenden Kapitel näher beleuchtet. Dabei muss jedoch immer auch der Rücktransfer der Elektronen berücksichtigt werden (Abbildung 4d). Zudem ist der Mechanismus dieser Anregung noch nicht vollständig verstanden.^[9, 74] Als vielversprechendster Erklärungsansatz zeigt sich jedoch der „hot-electron“ Transfer der Elektronen des Metalls in das Leitungsband des Halbleiters.^[12, 75] Als letzte Methode besteht noch die Möglichkeit eines Z-Schemas (Abbildung 4e).^[76-77] Dabei werden zwei Halbleiter kombiniert. Diese Halbleiter sollten bereits jeweils aktiv mit sichtbarem Licht sein. Sie müssen jedoch nicht das Potential der Wasserspaltung überspannen, da an jedem Halbleiter nur eine der beiden Teilreaktionen abläuft. Somit erhöht sich die Auswahl der potenziellen Materialien, sodass mehr stabile Materialien zu Verfügung stehen. Nachteil bleibt jedoch, dass es sich somit um einen Zwei-Elektronen Prozess handelt, wodurch die Effizienz limitiert wird. Zudem wird ein Elektronenmediator oder ein anderer Kontakt zwischen den Halbleitern benötigt.^[9] Somit wurde die Nutzung metallischer Nanopartikel und deren Plasmonenresonanz in dieser Arbeit für die Herstellung eines Komposites mit Aktivität für die Photokatalyse unter Verwendung von sichtbarem Licht verwendet. Dieser Prozess soll in den folgenden Kapiteln näher beleuchtet werden.

2.2. Plasmonenresonanz metallischer Nanopartikel

Die Plasmonenresonanz ist ein Phänomen, das auftritt, wenn die Nanopartikel kleiner sind, als die Wellenlänge des eintreffenden Lichtes sind. Dabei kommt es zu

einer Wechselwirkung zwischen den Elektronen im Metall und der elektromagnetischen Welle des eingestrahlten Lichtes. Dadurch können die Elektronen bei konstruktiver Interferenz zu einer Oszillation angeregt werden, welche über die Grenzen des Partikels hinausgeht.^[13, 78-79] Diese Resonanz führt zu einem deutlich bis zu 100 nm über den Partikel hinausgehenden elektromagnetischen Feld.^[80] Die Relaxation der angeregten Elektronen kann zusätzlich zu der Ausbildung von Hot Spots führen. Durch die sich verstärkenden Gitterschwingungen können lokal sehr hohe Temperaturen erreicht werden.^[12, 81] Dieser Effekt wird auch in der Krebstherapie beim Menschen diskutiert bzw. testweise mit Erfolg angewendet.^[16-20] Der dritte Weg ist der Transfer der Elektronen auf einen Halbleiter (hot-electron Transfer).^[82] Diese drei Wege sind in Abbildung 5 nochmal graphisch in dargestellt.^[12, 74, 79, 83-89]

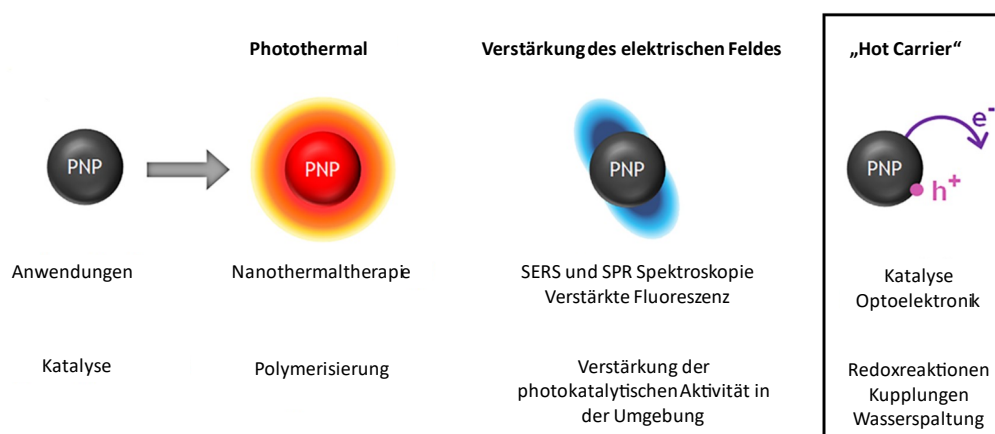


Abbildung 5: Drei Wege des Verlustes der überschüssigen Energie eines plasmonischen Nanopartikel nach Anregung mit Licht (Darstellung bearbeitet nach Gelle et al. ^[12]).

Die Eigenschaften der Plasmonenresonanz hängt stark von den intrinsischen dielektrischen Eigenschaften des Nanopartikels, der chemischen Umgebung sowie der Polarisierung der Oberfläche ab. Die Polarisierung der Oberfläche wird maßgeblich durch die Geometrie der Nanopartikel bestimmt.^[12, 79-80, 90] Bei gleicher chemischer Umgebung (insbesondere das umgebende Lösungsmittel) kann somit aus dem Spektrum der Plasmonenresonanz auf die Größe und Form der jeweiligen Nanopartikel geschlossen werden. Dies wird insbesondere für isolierte Nanopartikel in wässriger Suspension beobachtet.^[91-93] Wenn jedoch ein Halbleiter als Trägermaterial verwendet wird, ist ein direkter Vergleich aufgrund der unterschiedlichen Lichtgeschwindigkeiten und Brechungen nicht mehr gegeben. Es kann somit dann nicht mehr quantitativ Aussagen über die Größenverteilung der Nanopartikel geschlossen

werden. Qualitative Aussagen sind jedoch weiterhin möglich. Zur Darstellung des Einflusses der Geometrie der Nanopartikel auf die optischen Eigenschaften wurden verschiedene Experimente in der Literatur durchgeführt.^[79] Eindrucksvoll wurden die Spektren verschiedener Silber-Nanopartikel gegenübergestellt (Abbildung 6). Dabei zeigt sich, dass die Anzahl der Ecken, Kanten und verschiedenen Facetten die Anzahl der Maxima in der Absorption von Licht beeinflusst. Zudem kann durch die Größe der jeweiligen Facetten oder Kanten auch die Lage der Absorption beeinflusst werden.^[79]

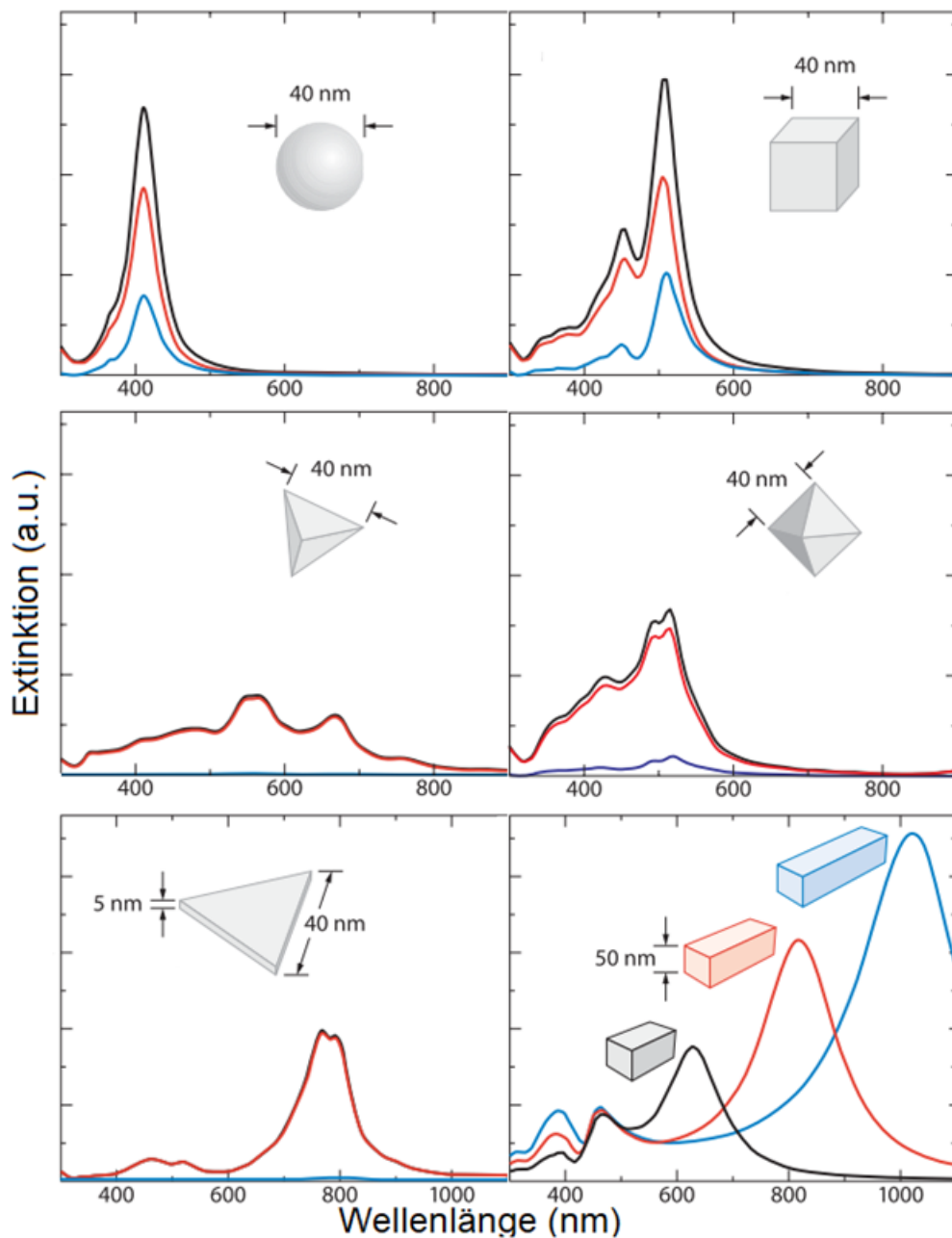


Abbildung 6: Absorptionsspektren von Ag-Nanopartikeln in verschiedenen Geometrien (Darstellung bearbeitet nach Lu et al.^[79])

So wird bei plättchenförmigen dreieckigen Nanopartikeln eine Verschiebung einer Bande in den Bereich des infraroten Lichtes beobachtet. Klassischerweise zeigen dagegen sphärische Nanopartikel nur eine Absorption, die sich mit dem Durchmesser zu größeren Wellenlängen verschiebt.^[79, 81] Dies kann auch bei Gold-Nanopartikeln beobachtet werden.^[87]

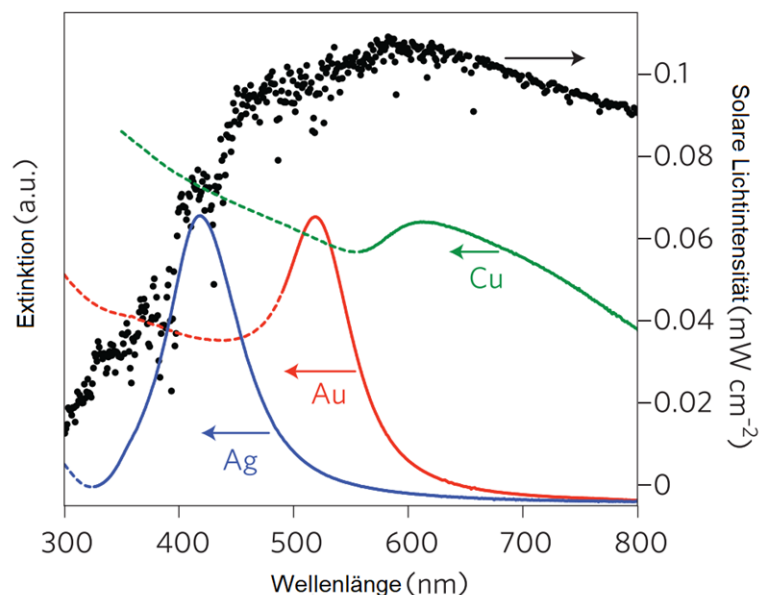


Abbildung 7: Vergleich der Plasmonenresonanz von Ag (Durchmesser: 38 ± 12 nm), Au (Durchmesser: 25 ± 5 nm) und Cu (Durchmesser: 133 ± 23 nm) Nanopartikel mit der solaren Lichtintensität (Darstellung bearbeitet nach *Linic et al.* ^[78]).

Wie oben bereits beschrieben zeigen sowohl Silber, Kupfer als auch Gold eine Plasmonenresonanz im Bereich des sichtbaren Lichtes. Diese drei Materialien sind somit geeignet, um das Sonnenlicht zu absorbieren.^[78, 80] Dabei zeigt sich jedoch in Abbildung 7, dass Silber, als sphärische Nanopartikel, nur geringe Mengen des sichtbaren Lichtes der Sonne absorbieren kann. Gold dagegen kann bereits größere Teile absorbieren. Bei Kupfer jedoch ist der Bereich am größten. Für eine optimale Absorption des jeweiligen Teils des Sonnenlichtes ist zudem ein möglichst ausgeprägtes Maximum der Plasmonenresonanz erforderlich. Kupfer zeigt hier nur ein wenig ausgeprägtes Maximum, sodass zwar ein breiter Bereich absorbiert werden kann, die Effizienz der Absorption jedoch geringer als bei den anderen Materialien ist. Da jedoch Kupfer hier das unedelste der drei Metalle ist, muss an dieser Stelle die schlechtere Oxidationsstabilität berücksichtigt werden.^[94] Kupfer kann als Nanopartikel bei der Handhabung leicht zu Kupferoxid oxidiert werden.^[84, 95-98] Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit Gold als Metall eingesetzt. Für Gold-

Nanopartikel sind zudem bereits eine Vielzahl an Berichten in der Literatur zur Synthese gezielter Nanopartikelstrukturen und Größen vorhanden.^[79, 85-87, 89, 91-93, 95, 99-109] Zudem kann in Kombination mit dem UV aktiven Halbleiter in der plasmonischen Photokatalyse ein Großteil des Sonnenlichtspektrums für die gewünschte Reaktion verwendet werden.^[110-111]

2.3. Plasmonische Photokatalyse

Dieses Kapitel soll dazu dienen die aus der im vorherigen Kapitel beschriebene Plasmonenresonanz, welche in Verbindung mit einem Halbleiter geeigneter Bandstruktur als Plasmonische Photokatalyse bezeichnet wird, einmal näher zu beschreiben und von der klassischen Photokatalyse (vgl. 2.1) abzugrenzen. Dabei soll ebenfalls auf die verschiedenen Reaktionen, welche in dieser Arbeit getestet und verwendet wurden eingegangen werden.

Grundlage der Plasmonischen Photokatalyse ist die in Kapitel 2.2 beschriebene Plasmonenresonanz metallischer Nanopartikel. Durch Kombination mit einem geeigneten Halbleiter kann diese Eigenschaft dazu genutzt werden, um sichtbares Licht für die Photokatalyse nutzbar zu machen. Dies ist notwendig, da die meisten gut erforschten Photokatalysatoren nur mit UV-Licht angeregt werden können. Es handelt sich dabei oftmals um weiße Materialien, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid oder Zirkoniumoxid.^[23, 110] Diese klassischen oxidischen Halbleiter besitzen große Bandlücken.^[7] Durch diese großen Bandlücken sind die Bandpositionen so, dass die Wasserspaltung für diese Materialien möglich ist, da die Potentiale von Wasserstoff und Sauerstoff durch die Bandlücke überspannt werden und zusätzliche hohe Triebkräfte für die Reaktionen auftreten (Abbildung 8).^[7, 90] Dabei müssen jedoch noch weitere Effekte (Überspannungen bzw. kinetische Hemmungen der Reaktion) berücksichtigt werden, welche das tatsächlich notwendig zu überspannende Potential für diese Reaktion erhöhen. Aus diesem Grund sind diese Halbleiter auch Bestandteil intensiver Forschung, was sich auch durch die Entdeckung der photokatalytischen Wasserspaltung am Beispiel des Titandioxids durch *Fujishima* und *Honda* zeigt, bei dem die hohen Überspannungen und somit die geringe Triebkraft der Wasserstoffbildung durch die Nutzung von Platin als Gegenelektrode überwunden werden konnte.^[46]

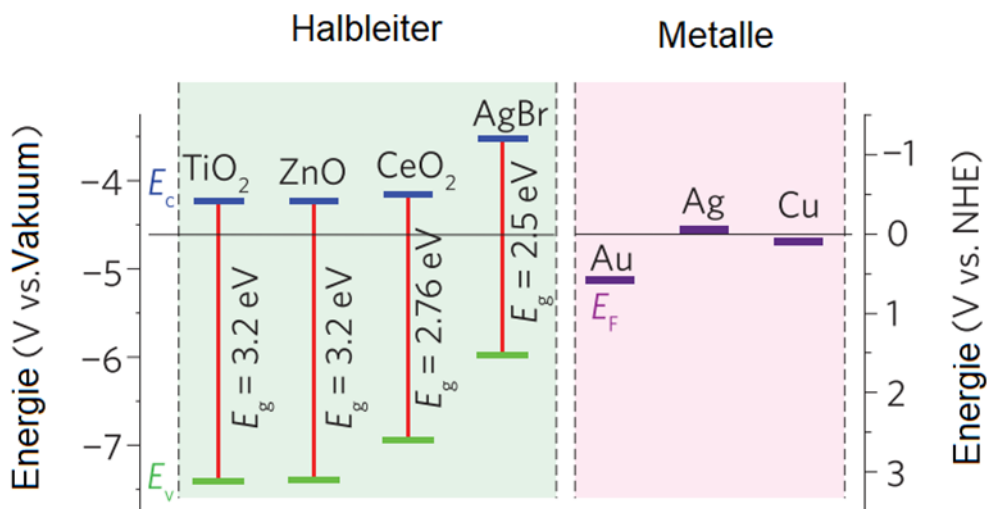


Abbildung 8: Bandpositionen und Fermi-Niveaus ausgewählter Halbleiter und Metalle (Darstellung angelehnt an Clavero et al. ^[90]).

Die Nutzung der Plasmonenresonanz führt nun dazu, dass das Leitungsband als Elektronentransfermedium für die in dem Metall-Nanopartikel generierten Elektronen genutzt wird. Das übertragene Elektron kann weiter zu einem Cokatalysator migrieren oder direkt an der Oberfläche des Halbleiters reagieren. In beiden Fällen ist nicht der angeregte Nanopartikel Zentrum der Reaktion, sondern Sensibilisator des Halbleiters, analog zu Farbstoffen. Die Reduktion findet somit entweder auf dem Halbleiter oder auf einem anderen Cokatalysatorpartikel statt. Somit ist einzig die Leitungsbandkante bzw. das Fermi-Niveau des Cokatalysatorpartikels relevant für die Reduktionskraft des Komposites, sodass diese Energie oberhalb des Potentials für die gewünschte Reduktion liegen muss. Zudem ist in diesem System das Potential des Valenzbandes des Halbleiters bei der Beleuchtung mit sichtbarem Licht nicht mehr relevant für die Oxidation. Diese Oxidation erfolgt im System der plasmonischen Photokatalyse am angeregten Nanopartikel. Somit ist das Fermi-Niveau des Metall-Nanopartikels relevant für die Oxidationskraft des Plasmonischen Photokatalysatorkomposits (Abbildung 9).^[12, 78, 82, 112] Somit zeigt sich bei der Plasmonischen Photokatalyse, dass die Auswahl eines geeigneten Halbleiters vor allem durch die Leitungsbandkante bestimmt sein sollte. Diese darf nicht zu hoch liegen, damit ein Transfer der Elektronen noch möglich ist (Maximal um den Energiebetrag der Plasmonenresonanz oberhalb des Fermi-Niveaus des Metall-Nanopartikels). Als geeigneter Halbleiter haben sich hier TiO₂^[29] und ZnO^[113] herausgestellt.

In diesem System ist die Bandkante des Leitungsbandes knapp oberhalb des Potentials für die Wasserstoffevolution (-0.5 V vs. NHE) und nicht zu weit vom Fermi-Niveau der geeigneten Metalle (Au, Ag, Cu) (0.7 V vs. NHE bei einer Plasmonenresonanz von ungefähr 2 eV) entfernt.^[7, 90]

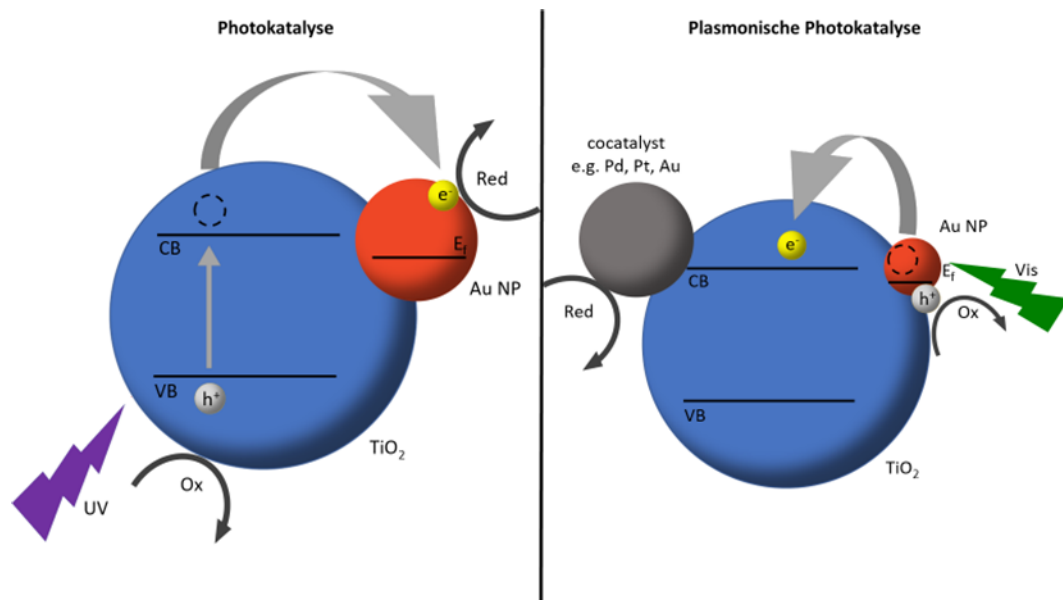


Abbildung 9: Vergleich von Photokatalyse und Plasmonische Photokatalyse am Beispiel eines Komposites aus TiO_2 und Au-NP (Darstellung angelehnt an Okuno et al. ^[112]).

Bei diesem Prozess ist zu beachten, dass nicht jedes der im Metall vorkommenden Elektronen als „hot-electron“ auf den Halbleiter übergehen kann. Die Elektronen müssen bereits zuvor energetisch nahe am Fermi-Niveau sein, sodass nach Anregung durch das sichtbare Licht die Schottky-Barriere überwunden werden kann.^[82, 90] Nur wenn diese Barriere, welche durch den Kontakt von Metall und Halbleiter entsteht (und generell deutlich kleiner als die Bandlücke ist), durch die Elektronen überwunden werden kann, kommt es zum Übergang des Elektrons (Abbildung 10).^[82, 90]

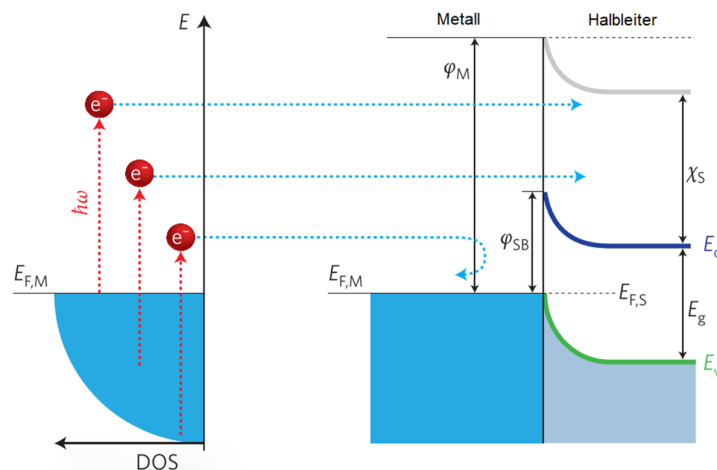


Abbildung 10: Energiediagramm beim Übergang von angeregten Elektronen eines Metalls auf einen Halbleiter (Darstellung angelehnt an Clavero et al. [190]).

Dieser Übergang ist für kleinere Nanopartikel einfacher als für größere Nanopartikel (> 20 nm).^[11, 80, 90, 114] Dies steht im Kontrast zur stärkeren Plasmonenresonanz großer Nanopartikel (vgl. Abbildung 6).^[79, 115] Durch die Unterschiede und den Einfluss der Struktur, Größe und dem Untergrund der Nanopartikel auf die energetischen Eigenschaften des Metalls, kann keine allgemein gültige Aussage bezüglich der Anzahl der potenziell übertragbaren Elektronen getroffen werden.^[115] In den Untersuchungen zum Übergang von Elektronen durch Plasmonenresonanz von Gold-Nanopartikel auf Cadmiumsulfid als Halbleiter in den Arbeiten von Liu et al. zeigt sich jedoch, dass besonders kleine Nanopartikel (< 3 nm) die höchste Effizienz für den Übergang der Elektronen haben (Abbildung 11).^[114] Aus diesem Grund muss für ein ideales Katalysatorkomposit ein Kompromiss zwischen guter Plasmonenresonanz und gutem Übergang der Elektronen auf das Halbleitermaterial gefunden werden, der den leichteren Übergang der Elektronen kleiner Nanopartikel und die bessere Plasmonenresonanz großer Nanopartikel vereint. Daraus folgt ein Ziel dieser Arbeit, ein möglichst aktives Katalysatorkomposit zu erhalten.

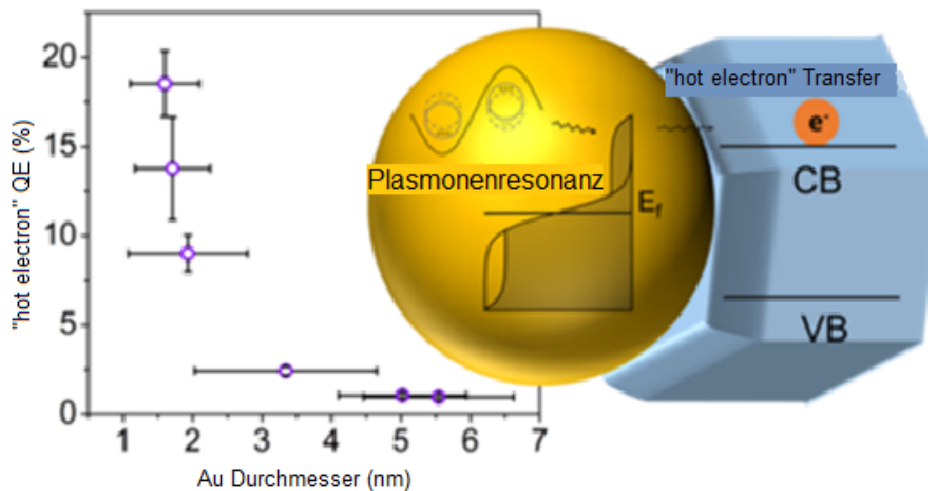


Abbildung 11: Effizienz des Übergangs angeregter Elektronen auf den Halbleiter CdS (Darstellung bearbeitet nach Liu et al. ^[114]).

Im Folgenden soll ein kleiner Überblick über die Arbeiten in der Literatur für die verschiedenen Testreaktionen gegeben werden. Dabei liegt hier der Fokus auf Arbeiten, die ein ähnliches Katalysatorkomposit verwendet haben. An dieser Stelle soll zudem der Mechanismus der jeweiligen Reaktionen dargestellt werden.

2.3.1. Wasserstoffentwicklung bzw. Wasserspaltung

Wasserstoff als zentraler Baustein einer Wende von fossilen Brennstoff zu nachhaltig produzierten und emissionsfreien Treibstoffen findet seit Beginn der Forschung zur Photokatalyse seit der Entdeckung der Wasserspaltung durch *Fujishima* und *Honda*^[46] wachsende Bedeutung. Da es sich bei der Wasserspaltung um eine endotherme Reaktion handelt, die aufgrund der hohen freien Gibbs Energie nicht freiwillig abläuft, ist ein Katalysator zwingend erforderlich.^[7, 116] Durch die bereits in Kapitel 2.1 beschriebenen Designstrategien für Photokatalysatoren ergeben sich verschiedene Möglichkeiten für verwendbare Katalysatoren. In dieser Arbeit soll die Nutzung der Plasmonenresonanz im Vordergrund stehen. Aus diesem Grund wird der Fokus auch in diesem Kapitel auf der Nutzung der Plasmonenresonanz zur Photokatalyse mit sichtbarem Licht liegen. Es gibt jedoch auch viele andere Ansätze, die bereits in Kapitel 2.1 kurz dargestellt wurden. Diese sollen hier nicht näher beleuchtet werden.

Bei der Nutzung der Plasmonenresonanz von metallischen Nanopartikeln für die Wasserstoffentwicklung sind bereits erste Erfolge in der Literatur veröffentlicht worden. Ebenso wurden bereits erste Übersichtsartikel verfasst.^[110, 117] In einigen Berichten konnte eine Wasserspaltung mit sichtbarem Licht und auch mit UV-Licht

nachgewiesen werden. Im Fall der Beleuchtung mit UV-Licht konnte durch die zusätzliche Anregung der Nanopartikel eine deutliche Erhöhung der Aktivität beobachtet werden. Die Nutzung eines Filters, der das Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 400 nm entfernt, führt bei der Nutzung von Metall-Nanopartikel und ihrer Plasmonenresonanz in der Gruppe um *Cronin et al.* zu einer 66-fach vergrößerten gemessenen Stromstärke in dem verwendeten photoelektrochemischen Setup.^[118] Die Gruppe um *Brückner et al.*^[119] konnte für die Wasserstoffproduktion aus einer Methanol-Wasser-Lösung zeigen, dass unter Verwendung von sichtbarem Licht mit einer Wellenlänge von 400 bis 700 nm bis zu 2.4 mmol/(h·g) produziert werden konnten. Dabei wurden für ein mit Gold beladenes Komposit aus Rutil und Anatas, welches zu einer besseren Trennung der Ladungsträger führt, die besten Ergebnisse erhalten. Einzelne Phasen des Titandioxid oder andere Mischungsverhältnisse verringerten die gemessene Menge an Wasserstoff. In den Ergebnissen von *Qian et al.*^[120] zeigte sich, dass die Größe der verwendeten Nanopartikel signifikanten Einfluss auf die Aktivität in der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung hat. Auch in diesen Untersuchungen wurde eine deutlich verbesserte Aktivität (Faktor 25) für kleinere Nanopartikel mit einem Durchmesser um 5 nm gegenüber Nanopartikeln mit einem Durchmesser von knapp 70 nm gefunden. In diesen Experimenten wurde ein Elektronendonator (Methanol) verwendet. Ebenso konnte hier gezeigt werden, dass die Photolumineszenz der kleinen Nanopartikel deutlich geringer als für die Komposite mit den größeren Nanopartikeln ist. Dies entspricht den oben beschriebenen Ergebnissen zur Nutzung möglichst kleiner Nanopartikel, um den Übergang der Elektronen auf den Halbleiter zu optimieren. Die Ergebnisse von *Méndez-Medrano et al.*^[121] zeigen, dass geringe Mengen Wasserstoff (0.8 mmol/(h·g)) durch die Plasmonenresonanz des Goldes mit Titandioxid durch Beleuchtung mit sichtbarem Licht erzeugt werden können. Auch in diesem Fall musste, um die Entwicklung von Wasserstoff zu detektieren ein Elektronendonator verwendet werden.

Durch das Fermi-Level des Goldes, welches (abhängig von Größe und Form) nah an der Leitungsbandkante des Titandioxids ist, kann ohne den Zusatz von Elektronendonoren kein Wasserstoff aus Wasser gebildet werden. Für vollständige Wasserspaltung ist somit entweder die Beleuchtung mit UV-Licht (und somit die Anregung des Titandioxids) oder die Kombination mit einem weiteren Halbleiter in

einem Z-Schema notwendig. In diesem hier gewählten System ist somit durch die Anregung der Metall-Nanopartikel keine Wasserspaltung möglich.^[115, 122] Bei geeigneter Modifikation des Fermi-Niveaus kann (wie das erste Beispiel zeigt) eine Wasserspaltung zumindest auf photoelektrochemischem Wege unter Ausnutzung der Plasmonenresonanz möglich sein. Somit soll in dieser Arbeit die Bildung von Wasserstoff aus wässrigen Lösungen mit Elektronendonoren im Vordergrund stehen, um den Einfluss der Plasmonenresonanz auf die Aktivität nachzuweisen. Aus diesem Grunde wurde auf die Nutzung eines mit sichtbarem Licht anregbaren Photokatalysators verzichtet, um damit beide Teile (Anregung des Photokatalysators und Anregung der Metall-Nanopartikel) deutlich voneinander unterscheiden zu können.

2.3.2. CO₂-Reduktion

Ebenso wie die oben beschriebene Wasserspaltung steht die Reduktion von CO₂ durch Photokatalysatoren im Zentrum aktueller Forschung. In dieser Arbeit, die Teil des BMBF-geförderten Projektes PRODIGY ist, soll das Komposit aus Gold und Titandioxid für die Gasphasen CO₂ Reduktion eingesetzt werden. In der Literatur finden sich auch bereits erste Forschungsarbeiten zur Nutzung der Plasmonenresonanz für diese Art der Reaktion. Dabei findet die Reaktion oftmals in flüssiger Phase statt, um einen Elektronendonator während der Reaktion zuzugeben. Wird dies nicht gemacht, muss die Anregung mit UV-Licht erfolgen, da ansonsten keine Oxidation von Wasserdampf, welches klassischerweise als Elektronendonator dienen soll, möglich ist. In diesem Fall wirkt das Gold dann nur als Cokatalysator an der Oberfläche des Katalysators. Da durch die Verringerung der Oxidationskraft des Komposites durch Nutzung von sichtbarem Licht die Totaloxidation möglicher Produkte verhindert werden kann, soll mit Hilfe dieses Konzeptes die Aktivität gesteigert werden, da etwaige Produkte nicht in der Rückreaktion aufgebraucht werden. Dieses Prinzip wird auch bei der Wasserspaltung mit Hilfe eines Cokatalysatorkomposites^[23, 44-45] oder durch ein Z-Schema^[122] angewandt. Bei diesen beiden Konzepten wird durch eine räumliche Trennung der Produkte die Rückreaktion unterdrückt. Dies soll hier durch die Verringerung der Oxidationskraft erfolgen, um somit gezielt die gewünschten Produkte herstellen zu können.

In der Literatur konnten bereits erste Erfolge veröffentlicht werden. Dabei ist die Vielfalt der möglichen Produkte und somit die verschiedenen Potentiale der theoretischen Reaktionsprodukte zu beachten (Abbildung 12). Durch die Position des Leitungsbandes von Titandioxid, welches nur das Potential der Bildung von Methan und nicht der anderen Produkte (Methanol und Formaldehyd) überspannt, kann durch die Elektronen nur Methan aus CO_2 gebildet werden. Bei anderen Anregungen (Anregung von d-Elektronen von Cokatalysatoren oder durch Anlegen eines äußeren Potentials in der Photoelektrochemie) oder der schrittweisen Reduktion können zusätzlich andere Produkte (Methanol und Formaldehyd, sowie Ethan) gebildet werden.^[123] In allen Fällen ist jeweils eine Konkurrenz zur Wasserstoffentwicklung vorhanden. Diese Konkurrenzreaktion (Wasserstoffentwicklung) muss durch geeignete Wahl von Cokatalysatoren oder geeignete Reaktionsbedingungen unterdrückt bzw. vermindert werden. Ebenso sollte die Oxidation der Produkte durch den Katalysator durch geschickte Reaktionsführung oder Katalysatormodifikation vermieden werden. Dies zeigt sich auch im postulierten sehr komplexen Mechanismus (Abbildung 13) der CO_2 -Reduktion von *Shkrob et al.*^[124], bei dem gezeigt wird, dass die Bildung von Methan über viele Zwischenstufen abläuft. Daraus ergibt sich, dass nicht nur die Redoxpotentiale für die gesamte Elektronenübertragung relevant sind, sondern die, für die adsorbierten Spezies und Teilreduktionen mittels einzelner Elektronen, welche theoretisch berechnet werden können. Ebenso zeigt sich an dieser Stelle, dass Teile der gebildeten Intermediate als Elektronendonoren fungieren und bei der Reaktion direkt wieder zurück oxidiert werden.^[124]

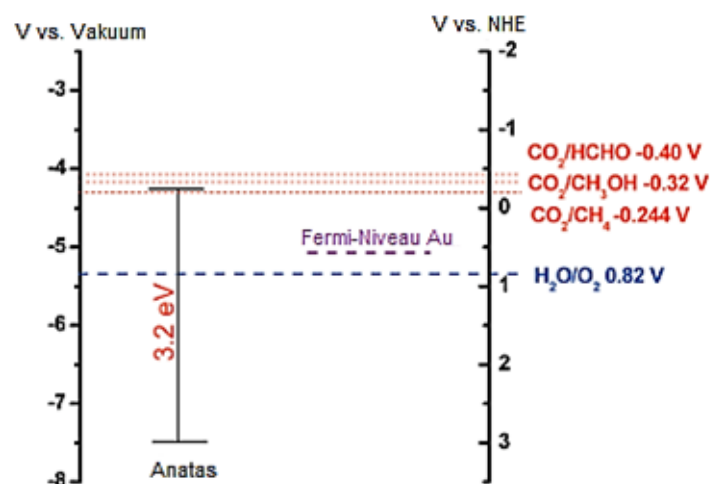


Abbildung 12: Potentiale der CO_2 -Reduktionsprodukte gegen die Bandposition von Titandioxid und dem Fermi-Niveau von Gold (Darstellung verändert nach *Cronin et al.*^[123]).

In den Arbeiten von *Cronin et al.*^[123] konnte verdeutlicht werden, dass eine Anregung des Goldes mit UV Licht mit einer Wellenlänge von 254 nm zu einer Anregung der d-Elektronen des Goldes führen kann. Dies bewirkt, dass in diesem System die eigentlich nicht herstellbaren Produkte (Methanol und Formaldehyd) zugänglich werden. Ebenso wird deutlich, dass die Kombination aus Gold und Titandioxid bis zu 25-fach aktiver als die einzelnen Komponenten des Komposits bei der CO₂ Reduktion unter UV-Licht sind. Für die Nutzung von sichtbarem Licht wurde nur eine geringe Aktivität des Komposites festgestellt, wobei sowohl für reines Gold als auch reines Titandioxid nahezu keine Aktivität messbar war. Somit handelt es sich hierbei um eine der ersten Nachweise für die Plasmonenresonanzausnutzung für eine photokatalytische CO₂-Reduktion. Dabei ist jedoch zu beachten, dass alle diese Experimente unter Beleuchtung mit hochintensiven Lasern durchgeführt wurden und die beobachteten Effizienzen unterhalb von 5-10 % der eingestrahlenen Photonen lagen. Somit handelt es sich bei diesen Experimenten um einen experimentellen Nachweis des Reaktionsprinzips, nicht jedoch um eine praktische Anwendung.^[123] Die Arbeitsgruppe um *Zhang et al.*^[125] konnte zeigen, dass eine zusätzliche Modifikation der Katalysatoroberfläche mit weiteren Nanopartikeln zu einer Verbesserung der Selektivität führen kann, in dem der Übergang der durch Plasmonenresonanz angeregten Elektronen auf das Titandioxid durch einen Cokatalysator wie Platin verbessert wird. Dabei zeigen sich hier sehr geringe Ausbeuten deutlich unterhalb von 1 µmol an Produkt nach drei Stunden Reaktionszeit bei Verwendung einer 500W Xe-Lampe.^[125] In Kombination mit weiteren Untersuchungen anderer Gruppen ergibt sich die Möglichkeit der Beeinflussung der Reaktionsprodukte nicht nur durch die Bandposition des verwendeten Halbleiters, sondern ebenso durch die Nutzung verschiedener Cokatalysatoren. Diese können durch selektive Adsorptionsprozesse sowie durch die Oberflächeneigenschaften die Produkt- und Intermediatbildung beeinflussen.^[34, 37, 126-127] Ebenso zeigt die Verbindung theoretischer Arbeiten (Berechnung des Mechanismus der Bindungsknüpfung zwischen zwei Kohlenstoffatomen auf durch Plasmonenresonanz angeregte Gold-Nanopartikel) mit der praktischen Überprüfung für reine Gold-Nanopartikel in wässriger Lösung, dass die Bildung von C₁ und C₂ Produkten an der Oberfläche von Gold-Nanopartikeln möglich ist. Dazu ist jedoch die Anregung durch Licht und somit die Generierung höher energetischer Ladungsträger notwendig.^[128]

die Produkte in diesen Mengen auch durch Dichtungsmaterialien der verwendeten Reaktoren verursacht werden. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeitsgruppe Reaktoren entwickelt, welche unter hoch-reinen Bedingungen (Vermeidung von Dichtungen oder Dichtungsmaterialien, welche kohlenstoffhaltig sind; Nutzung von reinem Helium als Trägergas) die CO₂-Reduktion durchführen können. Das optimierte Testprozedere kann durch diese Vorgehensweise Verunreinigungen, welche das Ergebnis beeinflussen, vermeiden. Diese Methode wurde in einer DIN-SPEC^[130] aufgenommen, um die Messungen zu vereinheitlichen. Unter diesen hoch-reinen Bedingungen finden sich nur wenige Veröffentlichungen zur Nutzung von Titandioxid mit Gold-Nanopartikeln. In diesen Veröffentlichungen kann jedoch bisher keine erhöhte Aktivität unter Verwendung von sichtbarem Licht nachgewiesen werden.^[55] Da der Mechanismus der Produktbildung weiterhin nicht vollständig verstanden ist, sollen in dieser Arbeit zusätzlich die hergestellten Komposite mit weiteren Cokatalysatoren modifiziert werden, um verbesserte Aktivitäten zu erhalten und auch unter hoch-reinen Bedingungen in Labormaßstab die Reduktion von CO₂ durch die Anregung einer Plasmonenresonanz nachzuweisen.

2.3.3. Umsetzungen organischer Verbindungen zur C-C Bindungsknüpfung

Die Bindungsknüpfung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in organischen Verbindungen ist Bestandteil intensiver Forschung. Dabei ist aufgrund der geringen Reaktivität einiger organischer Verbindungen oftmals ein Katalysator^[31, 131-133] und erhöhte Temperaturen^[68, 134] notwendig. Dies kann bei empfindlichen Substraten zu Problemen führen.^[26] Aus diesem Grund bietet die Photokatalyse Möglichkeiten diese Reaktionen unter milden Bedingungen (ohne erhöhte Temperaturen und der Verwendung von hochreaktiven Reaktanden) durchzuführen.^[135] Dabei werden oftmals homogene Photokatalysatoren (Auswahl der gängigsten Katalysatoren in Abbildung 14) in Reduktionsreaktionen verwendet.

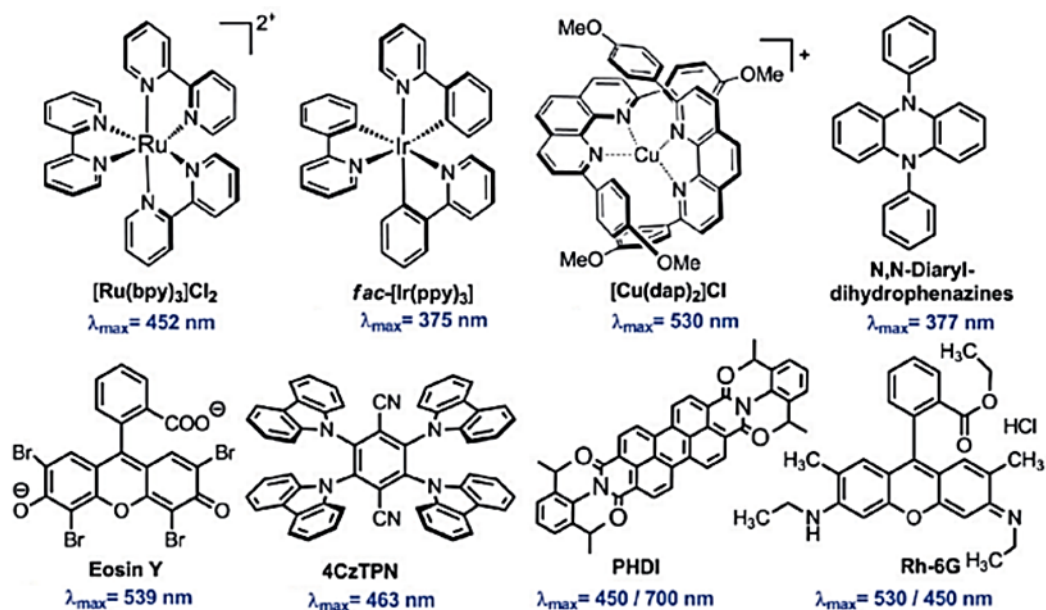


Abbildung 14: Homogene Photokatalysatoren für Reduktionsreaktionen (Darstellung nach König et al.^[26]).

Diese Katalysatoren bieten den Vorteil in der gleichen Phase, wie die Reaktanden vorzuliegen, eine Absorption des Lichtes im Bereich des sichtbaren Lichtes zu zeigen und zudem stabile Übergangszustände zu bilden.^[135] Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ist dies jedoch von Nachteil, da die Abtrennung dieser Katalysatoren schwierig ist.^[6] Homogene Katalysatoren bieten durch ihren molekularen Aufbau geeignete Umgebungen für selektive Reaktionen. Ebenso können diese Katalysatoren oder die Reaktionsbedingungen modifiziert werden, um die Produkte enantioselektiv zu bilden.^[26, 136-137] Aufgrund der insbesondere im großtechnischen und pharmazeutischen Maßstab schwierige Abtrennung der Katalysatoren, welche Übergangsmetalle enthalten, die in den verschiedenen Produkten vermieden werden müssen, zu vereinfachen, wird an der Anbindung homogener Photokatalysator-Komplexen an nichtreaktive Trägermaterialien und an der Nutzung heterogener Photokatalysatoren geforscht.^[29, 37] Auch das in dieser Arbeit verwendete Komposit aus Gold und Titandioxid ist Bestandteil der Forschung zur Nutzung der Plasmonenresonanz für die Bindungsknüpfung zwischen Kohlenstoffatomen.^[29-30] Da der Fokus dieser Arbeit auf der Nutzung der Reduktionseigenschaften des Katalysator-komposits liegt, sollen im Folgenden die Arbeiten zur reduktiven Bindungsknüpfung zwischen Kohlenstoffatomen näher dargestellt werden.

In verschiedenen Arbeitsgruppen wurde die reduktive Dehalogenierung untersucht, so konnten Tanaka et al.^[138] Chlorbenzol zu Benzol umsetzen. Diese Reaktion ist

wirtschaftlich aufgrund der Herstellung des Chlorbenzols ausgehend vom Benzol nicht sinnvoll, demonstriert aber die Möglichkeiten eines solchen Komposits. Das verwendete Komposit bestand aus Gold-Nanopartikel, welche auf Titandioxid aufgebracht wurden. Anschließend erfolgte eine Schalenausbildung um das Gold durch Photodeposition von Palladium, welches gleichzeitig als Cokatalysator fungiert. Aus diesen Erkenntnissen geht hervor, dass verschiedene Designs der Teile eines solchen Komposites möglich sind und ebenfalls in der Literatur untersucht werden. Bei dem von *Tanaka* et al. verwendeten System besteht die Möglichkeit, dass der Halbleiter nicht für die Reaktion notwendig ist, da er nicht Teil der Reaktion oder des Elektronentransfers ist. Es konnte in dieser Publikation ebenfalls nicht geklärt werden, welchen Einfluss das Titandioxid bei der Reaktion mit sichtbarem Licht besitzt. Entscheidenden Einfluss hat der Halbleiter jedoch bei der Herstellung. Durch die Anregung mit UV-Licht und dem Vorhandensein des Goldes als Elektronenfalle, kann die Bildung der Kern-Schale-Partikel deutlich einfacher erzielt werden.^[138]

Solche Reduktionsreaktion sind auch für Nitroaromaten in der Literatur bekannt. Dabei erfolgt die Reduktion zu den korrespondierenden Aminen^[139] oder den Azoverbindungen^[140], wobei dann eine N-N-Kupplung während der Reaktion stattfindet. Diese Reaktionen finden ebenfalls durch Komposite aus Gold und Titandioxid statt, welche teilweise durch zusätzliche Metalle innerhalb der Nanopartikel modifiziert wurden. Diese Reaktion zeigen deutlich die Möglichkeiten dieses Komposits für Reduktionsreaktionen. Die größere Schwierigkeit stellt jedoch die Bindungsknüpfung zwischen zwei Kohlenstoffatomen unter Reduktion eines der beteiligten Partner dar. Unter Verwendung von Legierungen aus Gold und Palladium als Nanopartikel konnten *Sarina* et al.^[28] erstmals im Jahre 2013 die Suzuki-Miyaura Kreuzkupplung unter Ausnutzung plasmonischer Photokatalyse nachweisen. Dabei zeigte sich, dass die Aktivierung des Katalysators durch sichtbares Licht der entscheidende Schritt für die Durchführung der Reaktion zwischen einer Phenylboronsäure und einem Iodaromaten war.^[28, 141-142] Durch Modifikation und Nanostrukturierung konnten *Rohani* et al.^[142] die Eigenschaften eines solchen Komposites verbessern und die Aktivität für verschiedenen Kreuzkupplungen (unter Verwendung von Palladium als Cokatalysator) steigern. Ebenfalls konnten Homokupplungen zwischen zwei Halogenaromaten in der Ullmann-Reaktion nachgewiesen werden,

dabei sind jedoch ebenfalls Palladium Partikel verwendet worden.^[143] Arbeiten von *Crabbe* et al. legen jedoch nahe, dass diese Reaktion mit anderen Halbleitern, wie Nioboxiden, auch ohne zusätzliche Cokatalysatoren, jedoch mit Gold-Nanopartikeln, ablaufen können.^[144] In den Arbeiten von *Lanterna* et al.^[29] konnten für ein kommerziell erhältliches Komposit aus Gold und Titandioxid, welches durch einfache Imprägnierungsverfahren hergestellt wurde, die Kupplung von zwei Benzylbromiden unter Beleuchtung mit vier grünen LEDs in 1 mL Dichlormethan (nahezu Lösungsmittelfrei) nachgewiesen werden. Es konnten für Benzylbromid Ausbeuten von 28 % nachgewiesen werden. Zudem wurden deutliche Mengen nicht verbundener, dehalogenerter Produkte nachgewiesen. Der Mechanismus dieser Reaktion konnte durch diese Arbeitsgruppe näher untersucht werden. Es wurde ein Radikal-basierter Mechanismus (Abbildung 15) nachgewiesen. Dabei erfolgt die Reduktion am Leitungsband des Titandioxids und am Gold wird der Elektrendonor DIPEA oxidiert. Die Ergebnisse legen jedoch nahe, dass die Größe der Nanopartikel sowie die Herstellung des Komposits für die Reaktion von entscheidender Bedeutung sind.^[29]

In dieser Arbeit wurde ausgehend von der Literatur untersucht, inwieweit sich die Kupplung zweier Benzylbromide mit dem hier hergestellten Katalysator unter milderen Bedingungen mit geringerer Lichtintensität und einer stärkeren Kühlung sowie einem höheren Anteil Lösungsmittel durchführen lässt und ob die Ausbeuten für inaktivierte Edukte gesteigert werden können. Dabei soll auch der Einfluss einer thermischen Reaktion ausgeschlossen und der Einfluss der Menge an Nanopartikeln auf die Reaktionsprodukte untersucht werden.

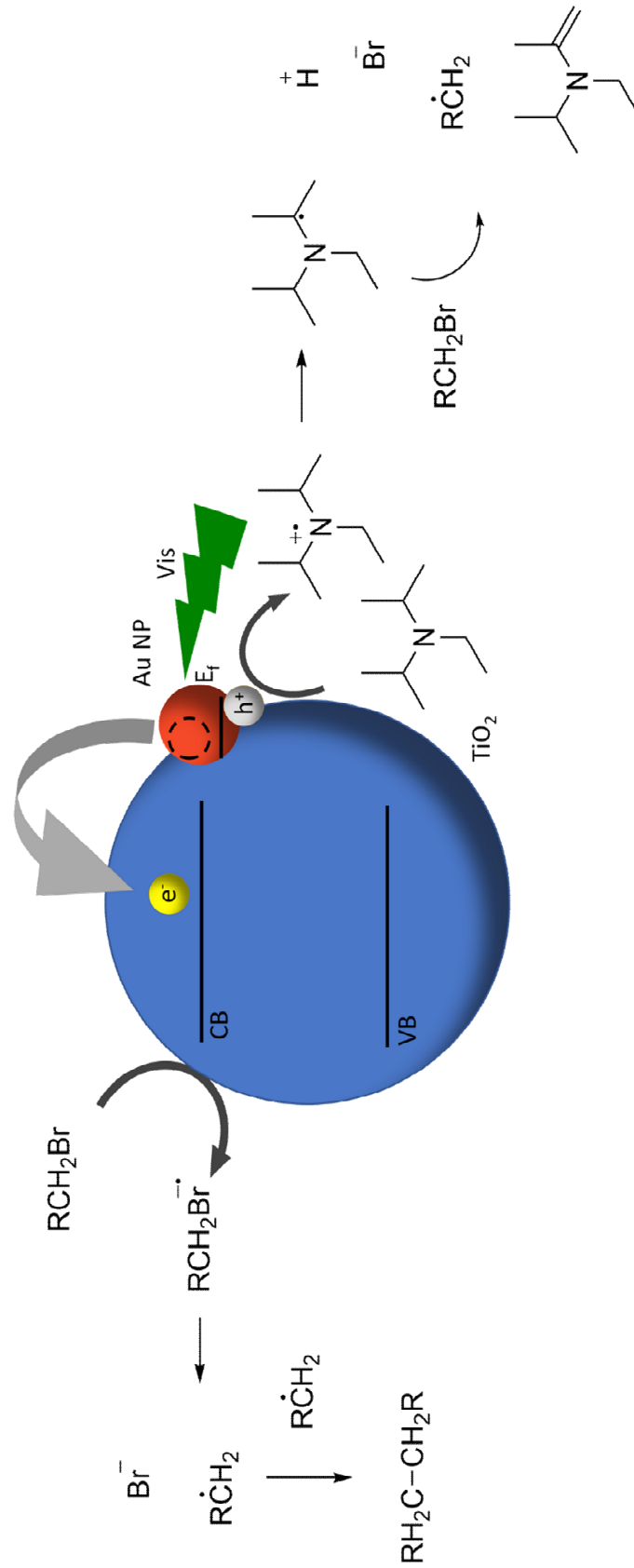


Abbildung 15: Postulierter Mechanismus der photokatalytischen Dimerisierung von Benzylbromiden mit DIPEA als Elektronendonator (Darstellung angelehnt an *Lanterna et al.*^[29]).

3. Physikalische Grundlagen der verwendeten Messmethoden

Das folgende Kapitel stellt die physikalischen Grundlagen der Messmethoden, die in dieser Arbeit sowohl zur Charakterisierung der Katalysatoren als auch der Reaktionsprodukte der organischen Umsetzungen verwendet werden, dar. Dabei werden die Grundlagen zur Charakterisierung der verschiedenen Katalysatorkomposite diskutiert und erläutert. Es wird auf die UV/Vis-Spektroskopie zur Bestimmung der Absorptionsfähigkeit des Lichtes in verschiedenen Wellenlängenbereichen, der Röntgenpulverdiffraktometrie zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung, der Tieftemperaturstickstoffsorption zur Bestimmung der Oberfläche sowie der Porenstruktur des Komposites und Elektronenmikroskopischer Messmethoden zur Überprüfung der Morphologie sowie in Kombination mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie zur Analyse der elementaren Zusammensetzung. Die weiteren Methoden auch zur Überprüfung der Stabilität (TGA) sowie der Zusammensetzung XPS und RFA/XRF werden ebenfalls erläutert. Ebenso erfolgt ein kleiner Überblick auf die Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie, welche zur Bestimmung der Ausbeute in den organischen Reaktionen verwendet wird.

3.1. UV/Vis-Spektroskopie zur Bestimmung der Bandlücke

Zur Bestimmung der Bandlücke erfolgt eine Messung diffuser Reflexionsspektren der Katalysatoren. Dabei wird die gesamte diffus gestreute Strahlung auf den Detektor des Spektrometers durch eine Ulbricht-Kugel geleitet. Um die Messwerte gegen den Untergrund in der Ulbricht-Kugel zu korrigieren, erfolgt die Vermessung eines Weißstandards (MgO), sodass Messwerte mit folgendem Zusammenhang korrigiert sind:

$$R_{\infty} = \frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Standard}}} \quad (1)$$

mit dem diffusen Reflexionsvermögen R_{∞} , dem Reflexionsvermögen der Probe R_{Probe} und dem Reflexionsvermögen des Standards R_{Standard} . Die KUBELKA-MUNK-Funktion dient dazu, das Verhältnis zwischen absorbiertem und reflektiertem Lichtanteil zu bestimmen.^[145]

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

mit dem Absorptionskoeffizienten K und dem Streukoeffizienten S . Aus diesen Werten ergibt sich ein aus der Reflexion des Katalysators berechnetes Absorptionsspektrum unter Vernachlässigung der Transmission. Zur Bestimmung der Bandlücke E_g dient folgender Zusammenhang unter der Annahme einer indirekten Bandlücke für das verwendete mesoporöse Titandioxid:^[145]

$$(F(R_{\infty}) \cdot hv)^{0.5} \sim hv - E_g \quad (3)$$

mit der Photonenenergie hv .

Die Auswertung erfolgt durch Auftragung von $(F(R_{\infty}) \cdot hv)^{0.5}$ gegen hv , dem Tauc-Plot^[146] und Extrapolation des linearen Bereichs. Der Schnittpunkt mit der ebenfalls gefitteten Grundlinie bei kleinen Photonenenergien liefert die Bandlücke E_g des Photokatalysators.^[147] Bei Photokatalysatoren mit mehreren Bandlücken sind mehrere lineare Bereiche im Tauc-Plot zu erkennen, sodass jeweils durch Extrapolation die Bandlücke bestimmt werden kann.^[147] Insbesondere für modifizierte Photokatalysatoren sind die weiteren Bandlücken bzw. Absorptionsphänomene zu berücksichtigen.

In dieser Arbeit ist für die spätere Auswertung hauptsächlich die Plasmonenresonanz des Goldes von Bedeutung. Diese Absorption stellt sich nicht als Stufe im Tauc-Plot dar, sondern als breiter Peak, da hier nur die geeignete Wellenlänge zur Anregung führt. Es kann an dieser Stelle nicht mit beliebigem Licht mit größerer Energie als die Bandlücke angeregt werden, sondern es muss gezielt die korrekte Anregungswellenlänge verwendet werden.^[74, 148] Des Weiteren ist bei dieser Methode zu beachten, dass sie nur für die Bestimmung der Bandlücke in amorphen Materialien entwickelt wurde.^[149] Im Laufe der Jahre wurde dies jedoch auf kristalline Materialien und Halbleiter mit verschiedenen Kristallitgrößen und unterschiedlichen Übergängen ausgeweitet, sodass dort andere Exponenten verwendet werden. Dies führt dazu, dass diese Methode heute für nahezu jede Art von Halbleitern mit verschiedenen elektronischen Übergängen modifiziert und angewendet werden kann.^[150-151]

3.2. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine Methode zur Bestimmung der Kristallstruktur einer Pulverprobe. Diese Methode kann somit zur Abschätzung des Syntheseerfolges verwendet werden. Bei der Röntgenpulverdiffraktometrie wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Cu K_α $\lambda=1.54 \text{ \AA}$) beleuchtet. Diese Röntgenstrahlung entsteht durch das Abbremsen von beschleunigten Elektronen auf einer gekühlten Kupferanode. Durch geeignete Gitter kann nur die monochromatische Cu K_α Strahlung auf die Probe treffen. Da die Wellenlänge in der gleichen Größenordnung wie der Netzebenenabstand d in Kristallen ist, kann die Röntgenstrahlung an Kristallen gebeugt werden (Abbildung 16). Durch die Bragg-Gleichung ergeben sich die Winkel konstruktiver also verstärkender Interferenz. Bei anderen Winkeln erfolgt eine Auslöschung des Signals.^[152-154]

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (4)$$

mit der Wellenlänge λ , dem natürlichen Vielfachen n , dem Beugungswinkel θ und dem Gitterebenenabstand d .

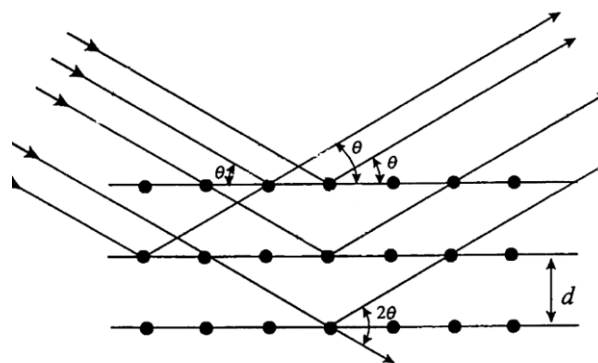


Abbildung 16: Röntgenbeugung an Kristallgitterebenen (bearbeitet nach *Waseda et al.* ^[154]).

Durch die aufgenommenen Diffraktogramme kann die Kristallstruktur bestimmt und einer bzw. mehreren Verbindungen mittels Literaturvergleichs zugeordnet werden. Die Breite der Reflexe ist von der Kristallitgröße abhängig. Somit kann aus der Reflexbreite durch die Scherrer-Gleichung die Kristallitgröße D bestimmt werden. Je kleiner die Kristallite in der Probe sind, desto breiter wird das jeweilige Signal im Diffraktogramm.^[155-156]

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

mit der Signalbreite bei halbmaximaler Intensität β , der Position des Reflexes θ und der Wellenlänge λ . Da die Beugung an Kristallen Grundlage dieser

Charakterisierungsmethode ist, zeigen sich nur die Reflexe der in der Probe vorhandenen kristallinen Phasen, sodass durch diese Untersuchungsmethode nur die kristallinen Anteile der Probe erfasst werden. Ebenso kann bei sehr kleinen Nanopartikeln und geringen Mengen eine genaue Zuordnung schwierig sein, da die Signale mit dem Untergrund durch die amorphen Bestandteile der Proben überlagern.^[153]

3.3. Tieftemperaturstickstoffsorption und deren Auswertung nach Brunauer, Emmet und Teller (BET)

Die Oberfläche und Porenstruktur von Festkörpern kann durch Messung der Adsorption und von Stickstoff am Siedepunkt von flüssigem Stickstoff analysiert werden. Aus der adsorbierten Menge an Stickstoff bei definiertem Relativdruck kann durch Kenntnis der Fläche, die ein Stickstoffmolekül benötigt und der Annahme, dass die Moleküle nur physisorbiert werden, mit Hilfe eines Modells der Adsorption von Stickstoff in mehreren Schichten auf der Oberfläche von Festkörpern nach BRUNAUER, EMMET und TELLER die spezifische Oberfläche der Probe bestimmt werden.^[157] Es wird zwischen verschiedenen Klassen von Isothermen (Typen I bis VI) unterschieden (Abbildung 17), welche definierten Porensystemen zugeordnet werden.^[158] Diese Isothermen wurden 1985 von der IUPAC eingeteilt.^[159]

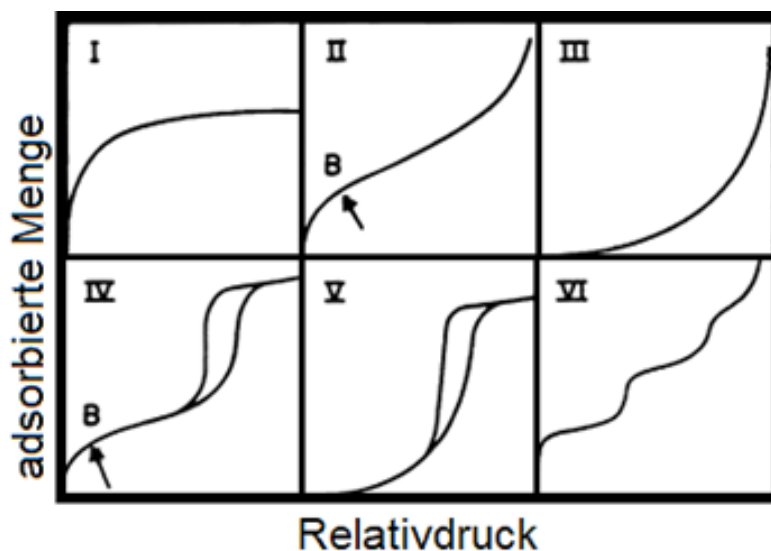


Abbildung 17: Einordnung der Stickstoffsorptionsisothermen nach IUPAC (bearbeitet nach Singh et al. ^[159]).

Typ I entspricht einer Langmuir-Isothermen, bei der die Isotherme bei niedrigen Partialdrücken annähernd linear ansteigt und bei höheren Partialdrücken sich einem Sättigungszustand annähert. Somit wird von dieser Isotherme die Adsorption in

einer Monolage beschrieben. Eine Typ II Isotherme beschreibt eine Mehrschichtadsorption, bei der sich die Isotherme im Gegensatz zur Typ I Isothermen keinem Sättigungszustand annähert. Als Typ III Isotherme wird eine Isotherme mit begünstigter Mehrschichtadsorption bezeichnet. Dabei ist die Adsorption auf einem anderen Adsorbatmolekül der Adsorption auf der Probe durch eine größere Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen als zwischen Probe und Adsorbatmolekül bevorzugt. Typ IV entspricht einer Mehrschichtadsorption, wobei eine Hysterese bei höheren Partialdrücken zu erkennen ist. Diese Hysterese tritt häufig bei einer Porenkondensation auf. Als Typ V Isotherme wird die Isotherme einer begünstigten Mehrschichtadsorption mit einer Hysterese bezeichnet. Die Hysterese tritt oftmals durch Porenkondensation auf. Typ VI zeigt eine Isotherme mit mehreren Stufen, was einer stufenweisen Adsorption und Desorption ohne Porenkondensation entspricht.^[159]

Aus der aufgenommenen Menge an Stickstoff in definierten Bereichen kann eine Aussage über die Porosität der Probe getroffen werden. Bei einem großen Anstieg im Bereich bis zu Partialdrücken von 0.1 kann auf Poren mit einer Porengröße kleiner als 2 nm geschlossen werden, welche gemäß IUPAC Definition Mikroporen genannt werden. Bei einer hohen Adsorption zwischen Partialdrücken von 0.3 bis 0.7 kann auf Mesoporen mit einer Porengröße von 2-50 nm geschlossen werden. Erfolgt die Stickstoffaufnahme bei Partialdrücken größer als 0.9 wird von Makroporen mit einer Porengröße größer als 50 nm gesprochen.^[158] Die Porengrößenverteilung und auch das spezifische Porenvolumen in der Probe kann nach dem DFT-Modell für die Stickstoffadsorption berechnet werden. Aus der adsorbierten Menge an Stickstoff bei einem definierten Relativdruck kann die unter Annahme einer zylindrischen Pore das Porenvolumen entnommen werden. Dabei kann durch den breiten Messbereich eine Verteilung der Porengrößen in der Probe ermittelt werden, dabei kann die Form der Hysterese zur weiteren Charakterisierung herangezogen werden.^[160]

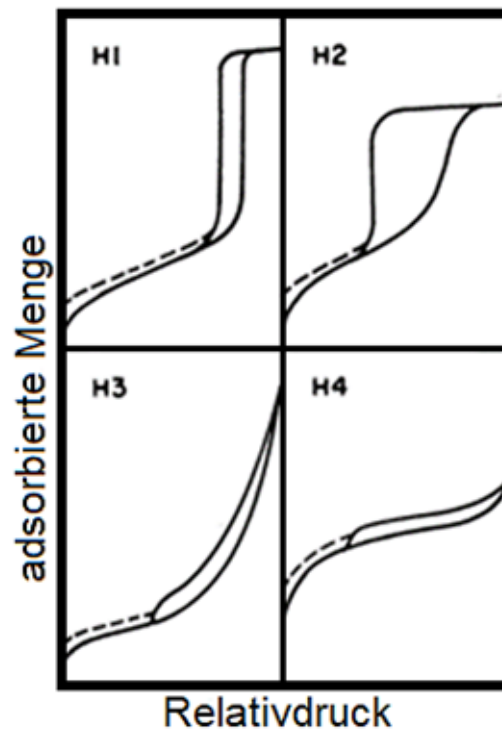


Abbildung 18: Einordnung der Hysterese von Stickstoffsorptionsisothermen nach IUPAC (bearbeitet nach Singh et al. ^[159]).

Die verschiedenen Hysteresen können in vier Klassen H1 bis H4 eingeteilt werden. Der Typ H1 ist charakteristisch für definierte Porensysteme mit zylindrischen Kanälen oder Agglomeraten von geordneten kugelartigen Poren. Bei diesen Materialien kann oft auf eine schmale Porenverteilung geschlossen werden. Die Hysterese H2 tritt bei weniger definierten Porensystemen auf. Hierbei kann es sich um Tintenfassporen oder um Poren mit verschiedenen Radien und somit weniger geordneten Porensystemen handeln. Die Porenverteilung ist somit bei der Hystereseform H2 breiter als bei H1. Die Hysteresetypen H3 und H4 deuten auf Materialien plättchenartiger Form, die sich zu schlitzartigen Poren anordnen, bei denen die Sättigung nicht vollständig erreicht wird, hin. Der Hysteresetyp H4 tritt bei zusätzlichen Mikroporen (in Verbindung mit der Isothermenform) auf.^[159]

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Probe kann graphisch nach der BET-Methode erfolgen. Dazu erfolgt nach der BET-Gleichung^[158] eine Auftragung

von $\frac{\frac{p}{p_0}}{V_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)}$ gegen $\frac{p}{p_0}$.

$$\frac{\frac{p/p_0}{V_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)}}{V_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (6)$$

Dabei kann das Monolagenvolumen V_m bestimmt werden. Die Oberfläche A_S ergibt sich aus der Multiplikation des Monolagenvolumens V_m mit der Avogadro-Zahl N_A und dem Flächenbedarf für ein adsorbiertes Stickstoffmolekül a_m (0.162 nm^2).^[158]

$$A_S = V_m \cdot N_A \cdot a_m \quad (7)$$

Durch exaktes Einwiegen der Probe ergibt sich daraus die spezifische Oberfläche S_{BET} der Probe.

$$S_{\text{BET}} = \frac{A_S}{m} \quad (8)$$

mit der eingewogenen Masse m der Probe nach Ausheizen.^[158]

Diese Oberfläche dient als Indiz für die Anzahl der aktiven Zentren des Katalysators, da es sich bei photokatalytischen Reaktionen um Oberflächenreaktionen handelt und somit die Oberfläche mit der Aktivität korreliert.

3.4. Kohlenstoffdioxidadsorption und Bestimmung der Adsorptionswärme

Um die Wechselwirkungen von Kohlenstoffdioxid mit der Oberfläche von Festkörpern zu untersuchen, können Adsorptionsisothermen mit CO_2 als Gas durchgeführt werden. Diese Messungen können einen tieferen Einblick für die Interpretation der Ergebnisse zur CO_2 -Reduktion liefern. Aufgrund des im Vergleich zum Stickstoff deutlich höheren Relativdruck bei den Messtemperaturen zwischen 0°C und 25°C kann nur der Bereich bis zu einem Relativdruck (aufgrund des Umgebungsdruckes) von 0.03 vermessen werden. Dies entspricht einzig dem Bereich der Mikroporen ($<2 \text{ nm}$), sodass diese Methode oftmals Anwendung für mikroporöse Materialien zur Ergänzung der Stickstoffsorption findet.^[161] Im Fall von reaktiven Materialien (wie hier verwendet) kann jedoch zusätzlich durch die Aufnahme von Sorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen die Adsorptionswärme bestimmt werden. Aus den aufgenommenen Isothermen bei zwei verschiedenen Temperaturen kann mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung die Adsorptionswärme bestimmt werden.

$$\Delta H_{\text{ads}} = -R \cdot \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \frac{T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \quad (9)$$

mit der Adsorptionswärme ΔH_{ads} , der Gaskonstante R , dem Analysedruck p und der Analysetemperatur T .^[162]

Wenn mehrere Isothermen bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen werden, kann hier nicht nur eine Adsorptionswärme bestimmt werden, sondern über

den Bereich der Bedeckung, welcher durch die ermittelten adsorbierten Mengen aufgespannt wird, der Verlauf der Adsorptionswärme der Adsorption des Kohlenstoffdioxids. Dies kann für die Interpretation der Messergebnisse der CO₂-Reduktion oder der Abschätzung der Eignung eines Materials für die Durchführung der von Messungen bei höheren Temperaturen hilfreich sein. Sollte eine Chemisorption ($\Delta H_{\text{ads}} > 50 \text{ kJ/mol}$) vorliegen, kann davon ausgegangen werden, dass die Aktivierung von CO₂ möglich ist, da bereits deutliche Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem adsorbierten Molekül vorhanden sind.^[163]

3.5. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (kombiniert mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie, EDX)

Die Morphologie der verwendeten Katalysatoren kann über Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert werden. Bei der TEM handelt es sich um ein bildgebendes Verfahren, bei dem beschleunigte Elektronen durch magnetische Linsen auf eine dünne Probe geleitet (Abbildung 19). Die beschleunigten Elektronen entstehen oftmals in einer Glühkathode, an die eine Hochspannung angelegt wird. Alternativ wird heutzutage bevorzugt ein Feldemitter als Elektronenquelle verwendet, bei dem die Elektronen durch Anlegen eines elektrischen Feldes aus der Kathode herausgelöst und zur Anode beschleunigt werden. Die Elektronen werden mit definierten Beschleunigungsspannungen beschleunigt. Die Wahl der geeigneten Beschleunigungsspannung ist entscheidend für die Auflösungsgrenze. Aus der direkten Proportionalität der Wellenlänge der Elektronen und der Beschleunigungsspannung kann somit die Auflösungsgrenze durch die Beschleunigungsspannung verbessert werden. Während der Aufnahme der Bilder durchstrahlen die Elektronen die Materie. Dabei werden einige absorbiert, reflektiert oder gestreut, sodass an Stellen mit Probe eine geringere Anzahl an Elektronen detektiert werden kann. Damit die Probe von den Elektronen durchstrahlt werden kann, ist darauf zu achten, dass die Probe ausreichend dünn ist.^[164-165] Durch Aufnahme der Elektronen am Detektor kann ein Bild der Probe in Graustufen erhalten werden. Dabei stehen dunkle Punkte für viel oder sehr dichte Materie. Zudem kann durch Auswertung der Bilder die Morphologie sowie die Partikelgrößen und deren Verteilung bestimmt werden. Diese Größe kann als Partikelgröße im Vergleich mit der Kristallitgröße aus dem XRD gesehen werden, wobei die Größen nicht zwingend gleich

3. Physikalische Grundlagen der verwendeten Messmethoden

sein müssen. Vorteilhaft ist jedoch, dass Partikel betrachtet werden können und nicht nur Kristallite.^[164] Darüber hinaus können die Gitternetzlinien der verschiedenen Kristallite (bei ausreichender spektraler Auflösung) sichtbar gemacht werden. Durch Ausmessen bzw. ein Fourier-Transformation können damit Aussagen, über die in dem untersuchten Bereich vorhandenen Kristallstrukturen getroffen werden können. Diese Aussagen können durch die Beugung der Elektronen (SAED; engl.: selected area electron diffraction) analog zur Röntgenbeugung bestätigt werden. Dabei wird das Beugungsbild der durch die Probe gebeugten Elektronen aufgezeichnet.

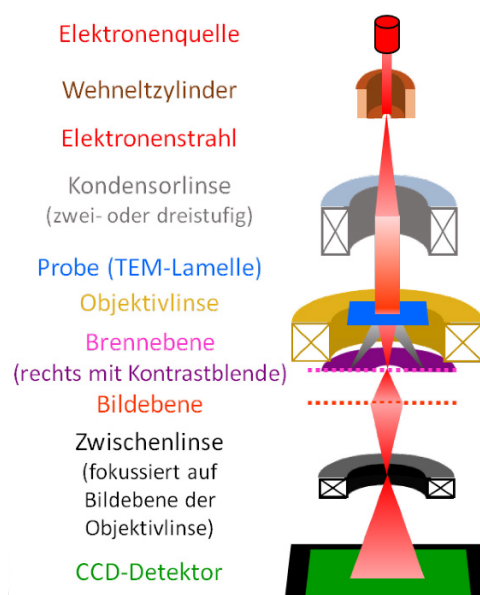


Abbildung 19: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (Darstellung bearbeitet nach *Bauch et al.* ^[165]).

Zusätzlich kann die durch Ausschlagen von inneren Elektronen und Rekombination des entstehenden Lochs mit einem höherliegenden Elektron entstehende Röntgenstrahlung untersucht werden. Diese Untersuchungsmethode wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bezeichnet. Da diese Strahlung für jedes Element eine charakteristische Energie besitzt, kann durch einen energiedispersiven Detektor ermittelt werden, welche Atome in der Probe vorhanden sind. Ebenso kann durch Rasteraufnahmen der Probe die Verteilung der Elemente analysiert werden. Zudem lässt sich aus den Intensitäten der Signale auf die Häufigkeit der Elemente in der Probe schließen.^[166] Diese Messungen sind immer auf einen kleinen Bereich limitiert, sodass bei inhomogenen Proben die Genauigkeit der Elementzusammensetzung limitiert ist. Zudem kann so nur eine Aussage über den

untersuchten Bereich getroffen werden. Durch geeignete Probenpräparation und die Betrachtung einiger Bereiche sollte sichergestellt sein, dass es sich um ein tatsächliches Abbild der zu untersuchenden Probe handelt.

3.6. Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (SEM oder REM) handelt es sich um ein weiteres elektronenmikroskopisches Verfahren zur Darstellung und Analyse der Morphologie der zu untersuchenden Probe. Im Gegensatz zum TEM werden beim REM nicht die transmittierten Elektronen zum Detektor geleitet, sondern die Sekundärelektronen oder die rückgestreuten Elektronen (je nach verwendetem Detektor). Aus diesem Grund kann nicht direkt das gesamte Bild aufgenommen werden, sondern es muss über die Probe gerastert werden. Der schematische Aufbau eines solchen Mikroskops ist in Abbildung 20 gezeigt. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Probe nicht dünn präpariert werden muss, sondern nur die äußere Oberfläche der (auch sehr groben) Probe analysiert werden kann. Entscheidend für qualitativ gute Aufnahmen ist hierbei, dass die Probe die Elektronen ableiten kann, da es ansonsten zu Aufladungseffekten kommt, die zu unbrauchbaren Aufnahmen führen.^[167]

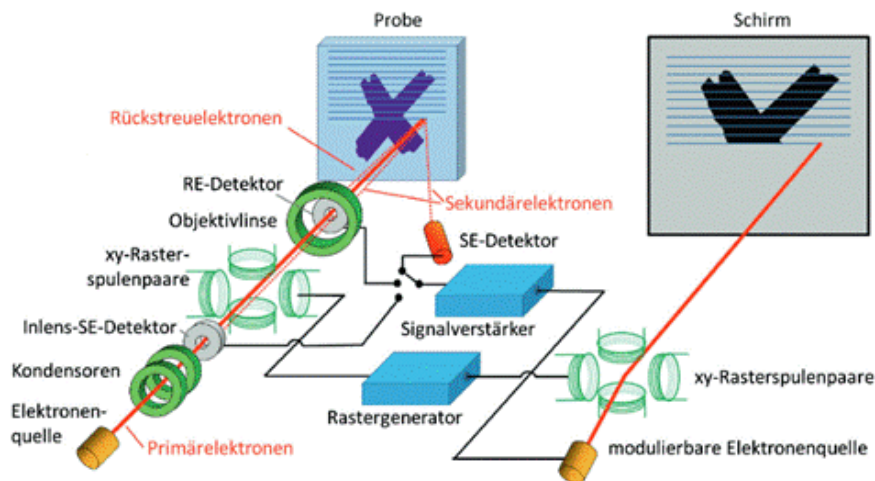


Abbildung 20: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (Darstellung bearbeitet nach *Bauch et al.*^[167]).

Zusätzlich kann auch beim Rasterelektronenmikroskop die aus die durch Ausschlagen der Elektronen und der Befüllung durch äußere Elektronen entstehende Röntgenstrahlung zur EDX-Analyse verwendet werden.

3.7. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist eine auf dem äußeren photoelektrischen Effekt basierende Messmethode. Diese Methode dient dazu die oberflächennahe Zusammensetzung einer Probe zu bestimmen. Dabei wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung (Al K_{α} 1386.6 eV) beleuchtet, wodurch Elektronen aus den inneren Zuständen herausgelöst werden und somit aus der Probe emittiert werden. Die kinetische Energie dieser Elektronen ist abhängig vom Ausgangszustand und lässt sich durch folgende Gleichung berechnen:^[168]

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - W_{\text{As}} \quad (10)$$

Mit der kinetischen Energie des emittierten Elektrons E_{kin} , der Anregungsenergie $h\nu$, der Bindungsenergie E_B und der Austrittsarbeit W_{As} .

Durch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie können zahlreiche Proben untersucht werden. Der Vorteil dieser oberflächensensitiven Methode liegt darin, dass besonders die Oxidationsstufen und Bindungsverhältnisse durch die chemische Umgebung der verschiedenen Elemente analysiert werden können. Dies geht einher mit einer Informationstiefe von 0.5 bis 5 nm, welche durch die Tiefe der aus der Probe austretenden Elektronen limitiert ist. Es können somit nur Aussagen über die ersten Atomlagen an der Oberfläche getroffen werden. Daraus folgt, dass aus XPS-Messergebnissen bei Kompositen, die keine homogene Verteilung der Elemente durch die gesamte Probe besitzen (wie für die hier untersuchten Edelmetall Titan-dioxid Komposite), keine Aussage über die Anteile der detektierten Elemente getroffen werden können, wenn nicht weitere Modifikationen des für die Quantifizierung verwendeten Modells durchgeführt werden.^[168] Zudem wäre bei schichtartig aufgebauten Materialien die Nutzung winkelaufgelöster Röntgenphotoelektronenspektroskopie oder generell die Entfernung der obersten Schichten durch Beschuss mit hochenergetischen Ionen (Sputtern) mit anschließender erneuter Aufnahme der Spektren und Vergleich mit den zuvor gewonnenen Daten möglich, um ein Tiefenprofil der untersuchten Probe zu erhalten.^[169]

3.8. Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF oder RFA)

XRF ist eine Methode zur (halb)quantitativen Untersuchung der Elementzusammensetzung von verschiedenen Proben. Das Detektionslimit für die verschiedenen Elemente liegt typischerweise im Bereich weniger ppm, wobei jedoch leichte

Elemente bis zu einer Ordnungszahl von fünf nicht oder nur mit großer Unsicherheit detektiert werden können. Bei der Messung wird die Probe mit Röntgenstrahlung angeregt, um die innersten Elektronen in höhere Niveaus anzuregen. Im Anschluss daran fallen Elektronen von höheren Niveaus in die entstandenen Fehlstellen zurück. Die übrigbleibende Energie wird dabei als Strahlung ausgesandt und wird bei der Messung durch verschiedene Optiken spektral aufgelöst und von einem Detektor winkel- oder energieaufgelöst detektiert.^[170]

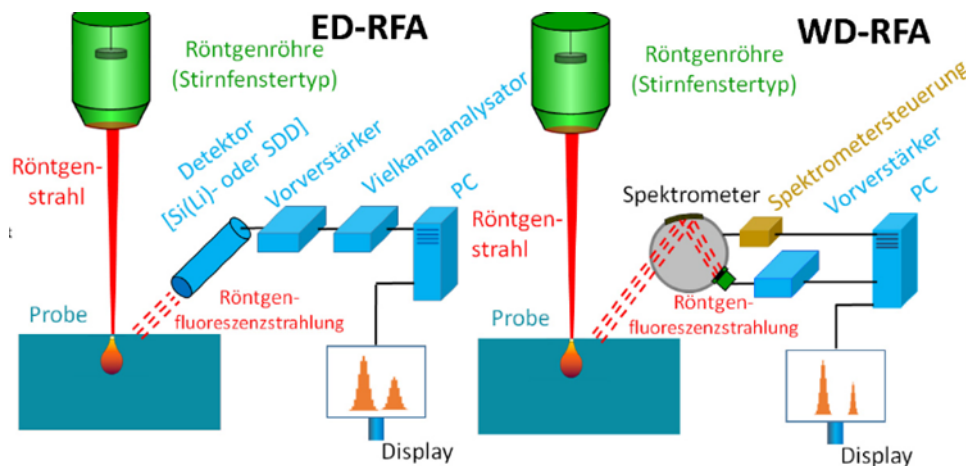


Abbildung 21: Darstellung der Röntgenfluoreszenzanalyse (Schema bearbeitet nach *Bauch et al.* ^[170]).

Dieser Winkel ist aufgrund der bekannten Abstände im Brechungsmedium abhängig von der Wellenlänge, sodass die Fluoreszenzstrahlung wellenlängenaufgelöst detektiert wird. Bei der Energiedispersiven Variante werden dagegen die Energien der Photonen bestimmt, sodass sich direkt das Emissionsprofil ergibt. Dieses Emissionsprofil ist charakteristisch für die jeweiligen Elemente und wird Röntgenfluoreszenz genannt. Durch Kalibrierung mit Standardsubstanzen für die vorhandenen Elemente kann der Anteil dieser Elemente in der untersuchten Probe (aufgrund der Präparation als Bulkmethode) ausgegeben werden.^[170]

3.9. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA wird zur Analyse der thermischen Stabilität von verschiedenen Proben angewendet. Dabei wird die Änderung der Probenmasse als Funktion der Zeit bei vorgegebenem Heizprofil aufgenommen. Aus der Kombination dieser beiden Profile kann die Änderung der Probenmasse in % gegen die vorherrschende Temperatur aufgetragen werden. Die Probe wird dazu in einem inerten Tiegel eingewogen und als Heizrate wird ein konstanter Anstieg der Temperatur mit der Zeit von 10°C/min (Kompromiss zwischen Messzeit und Aussagekraft der Daten) verwendet. Dabei

sollte berücksichtigt werden, dass die Daten sehr stark durch das verwendete Gas innerhalb der Probenkammer beeinflusst werden. Für verlässliche Informationen sollte das Gasgemisch möglichst identisch zu den Bedingungen sein, bei denen Aussagen über die thermische Stabilität benötigt werden. In diesem Fall bedeutet dies, dass die Messungen in synthetischer Luft durchgeführt wurden, da die Probe sich durch Oxidation verändern könnte (Oxidation der Goldpartikel). Aus den Masseänderungen kann bei Kenntnis, der bei dieser Temperatur sich verflüchtigten Stoffe der Anteil dieser abgeschätzt werden. Am häufigsten wird dieser Zusammenhang bei der Bestimmung von Kristallwasser in Salzen angewendet, dient zudem auch zur Bestimmung der Stabilität von verschiedenen Materialien, wie beispielsweise Katalysatoren.^[171]

3.10. NMR-Spektroskopie

NMR-Spektroskopie ist eine Methode zur Strukturaufklärung chemischer Verbindungen, die auf der Wechselwirkung des magnetischen Momentes μ eines Atomkerns mit einem äußeren homogenen magnetischen Feld basiert.^[172] Dabei ergibt sich das magnetische Moment eines Atomkerns aus dessen Kernspin und dem charakteristischen gyromagnetischen Verhältnis. Kerne die eine gerade Massen- und Ordnungszahl haben, sogenannte g,g-Kerne besitzen kein magnetisches Moment und werden somit im NMR Experiment nicht erfasst.^[172] Kerne, wie der ^1H -Kern können sich entlang dem angelegten Magnetfeld ausrichten und besitzen je nach Ausrichtung ein unterschiedliches Energieniveau. Diese verschiedenen Niveaus werden als Kern-Zeemann-Niveaus bezeichnet. Je nach Energiezustand ist die Ausrichtung parallel (energiearm) oder antiparallel (energiereich). Durch die elektromagnetische Strahlung entsprechend der Energiedifferenz lassen sich diese Kerne anregen und es kommt zur Spininversion.^[172] Die resultierende Resonanzfrequenz ist abhängig von der chemischen Umgebung des betreffenden Kerns, da die umgebenden Elektronen das angelegte äußere Magnetfeld abschirmen und somit beeinflussen. Diese Resonanzfrequenz wird jedoch nicht absolut gemessen, sondern auf einen Standard (oftmals Tetramethylsilan, TMS) referenziert. Die daraus resultierende dimensionslose chemische Verschiebung wird in parts per million (ppm) angegeben und dient als Maß für die chemische Umgebung des Kerns bei der Strukturaufklärung chemischer Verbindungen.^[173]

4. Experimenteller Teil

Im Folgendem sollen die experimentellen Grundlagen zu den erzielten Ergebnissen dargestellt werden. Dazu werden zuerst die verwendeten Chemikalien, Geräte und Messparameter für die verschiedenen Messmethoden dargestellt und festgelegt. Im Anschluss daran werden die verwendete Syntheseroute und die experimentelle Durchführung der Aktivitätsbestimmungen dargestellt.

4.1. Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Daten für die Aktivitätsüberprüfungen eingesetzten LEDs sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1: Verzeichnis der verwendeten Chemikalien.

| Chemikalien | CAS-Nr. | Reinheit | Hersteller/Vertreiber |
|-----------------------------|-------------|------------------|-----------------------|
| Titanisopropoxid | 546-68-9 | 97+% | Alfa Aesar |
| Pluronic P123 | 9003-11-6 | $M_n \sim 5800$ | Merck |
| Pluronic F127 | 9003-11-6 | $M_n \sim 12600$ | Merck |
| Polyvinylpyrolidon | 9003-39-8 | $M_w \sim 58000$ | Alfa Aesar |
| Dodecylamin | 124-22-1 | 99% | Merck |
| Tetrabutylammoniumborhydrid | 33725-74-5 | 98% | Acros Organics |
| Didodecylammoniumbromid | 3282-73-3 | 98% | TCI |
| Gold(III)chlorid | 13453-07-1 | 99.99% | Thermo Fischer |
| Palladium(II)acetat | 3375-31-3 | 99.9% | Thermo Fischer |
| Palladium(II)nitrat | 207596-32-5 | 99.99% | Acros Organics |
| Palladium(II)chlorid | 7647-10-1 | 99.999% | Thermo Fischer |
| Silbernitrat | 7761-88-8 | 99% | Alfa Aesar |
| Nickelnitrat | 13478-00-7 | 98% | Alfa Aesar |

| Chemikalien | CAS-Nr. | Reinheit | Hersteller/Vertreiber |
|-----------------------------------|----------------|-----------------|------------------------------|
| Kupfernitrat | 10031-43-3 | 98% | Merck |
| Natriumiodid | 7681-82-5 | 99.5% | Thermo Fischer |
| Benzylbromid | 100-39-0 | 98% | Alfa Aesar |
| Benzylchlorid | 100-44-7 | 99% | Thermo Fischer |
| 4-Methylbenzylbromid | 104-81-4 | 98% | Acros Organics |
| 4-Nitrobenzylbromid | 100-11-8 | 98% | Carl Roth |
| 4- <i>tert</i> -butylbenzylbromid | 18880-00-7 | 97% | Thermo Fischer |
| 4-Brombenzylbromid | 589-15-1 | 98% | Thermo Fischer |
| 4-Chlorbenzylbromid | 622-95-7 | 98% | Thermo Fischer |
| 2-Methylbenzylbromid | 89-92-9 | 98% | Thermo Fischer |
| 2-Nitrobenzylbromid | 3958-60-9 | 97% | Acros Organics |
| 2-(Bromomethyl)benzol | 103-63-9 | 98% | Thermo Fischer |
| 2-(Bromomethyl)naphthalen | 939-26-4 | 96% | Thermo Fischer |
| 4-Iodtoluol | 624-31-7 | 98% | Thermo Fischer |
| Iodbenzol | 591-50-4 | 98% | Acros Organics |
| Diisopropylethylamin (DIPEA) | 7087-68-5 | 96% | Carl Roth |
| Dichlormethan | 75-09-2 | - | Carl Roth |
| Toluol | 108-88-3 | 99.8% | Merck |
| n-Hexan | 110-54-3 | 99% | VWR |
| Aceton | 67-64-1 | 99.9% | VWR |
| Ethanol, abs. | 64-17-5 | 99.99% | Fischer Chemical |
| Methanol | 67-56-1 | 99.9% | VWR |

| Chemikalien | CAS-Nr. | Reinheit | Hersteller/Vertreiber |
|------------------|----------|----------|-----------------------|
| Triethanolamin | 102-71-6 | 99.7% | VWR |
| Hexamethylbenzol | 87-85-4 | 99% | Acros Organics |

Es kann erkannt werden, dass die ausgestrahlte optische Leistung deutlich von den Leistungsdaten der verschiedenen LEDs abhängig ist. Zudem kann deutlich erkannt werden, dass die Leistung der weißen und vor allem der blauen LED deutlich geringer als die der anderen verwendeten LEDs sind. Dies muss und wird bei den folgenden Experimenten berücksichtigt, sodass ein direkter Vergleich zwischen Messungen mit verschiedenen LEDs ohne Berücksichtigung der Leistung nicht sinnvoll möglich ist. Dabei ist für die weiße LED zu beachten, dass die Durchlassstromstärke aufgrund einer Limitierung im Kabelquerschnitt nicht erreicht werden konnte. Bei diesen LEDs wurde dann die tatsächlich angelegte Stromstärke (0.5A) zur Berechnung der elektrischen Leistung verwendet. Ebenso ist der Wellenlängenbereich der jeweiligen LEDs in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Kennzahlen der verwendeten LEDs.

| LED | Wellenlängenbereich [nm] | Durchlassspannung [V] | Durchlassstromstärke [mA] | Elektrische Leistung [W] | Optische Leistung [mW] |
|------|--------------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------|
| UV | 350-390 | 4.1 | 700 | 2.9 | 750 |
| Blau | 425-525 | 3.2 | 350 | 1.1 | 277 |
| Weiß | 400-750 | 3.1 | 500 | 1.7 | 537 |
| Grün | 475-600 | 3.8 | 1000 | 3.8 | 310 |
| Rot | 600-675 | 3.5 | 1000 | 3.5 | 750 |

4.2. Geräte und Parameter

Zur Charakterisierung der Katalysatoren und Produkte der organischen Umsetzungen wurden verschiedenen Geräte verwendet. Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Diffraktometer der Firma MalvernPanalytical des Modells Empyrean Series 2 aufgenommen. Dazu wurde in der Bragg-Brentano Geometrie unter Verwendung von monochromatischer Kupfer K_{α} Strahlung und eines PIXCEL 1D

Detektors die Diffraktogramme mit einer Schrittweite von 0.02° aufgenommen. Die Zeit für jeden Schritt wurde nach Austausch der Röntgenröhre so angepasst, dass die Gesamtzahl der Counts für identische Proben vergleichbar ist. Dabei wurde der Bereich von 10° - 90° vermessen.

Gassorptionsisothermen wurden an zwei verschiedenen Geräten der Firma Micromeritics aufgenommen. Das Gerät Tristar II wurde bevorzugt für die Aufnahme von Stickstoffsorptionsisothermen. Am Modell ASAP2020 wurden bevorzugt die Kohlenstoffdioxidsorptionsisothermen aufgenommen. Identisch für die jeweiligen Sorptionsmessungen war die Probenvorbereitung, bei der die Proben unter reduziertem Druck zuerst für mindestens 30min bis zu 1h bei 80°C getrocknet wurden. Im Anschluss erfolgte der finale Trocknungsschritt bei 150°C im Vakuum für mindestens 6h und bis zu 16h). Bei allen Messungen konnte für die Proben nur ein sehr geringer Masseverlust von unter 3% festgestellt werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die unterschiedlichen Trocknungszeiten (auch aufgrund des Vergleichs verschiedener Trocknungszeiten für die gleiche Probe) keinen Einfluss auf das Messergebnis haben. Die Messpunkte wurden über den Relativdruckbereich von 0.0055-0.95 aufgeteilt, sodass 2/3 der Messpunkte für die Adsorption am Siedepunkt des flüssigen Stickstoffs verwendet werden. Zudem wird bei einer Aufnahme von $20\text{ cm}^3/\text{g}$ ein zusätzlicher Messpunkt eingefügt, damit alle Bereiche der Isotherme gut aufgelöst dargestellt werden. Bei der Kohlenstoffdioxidsorption wurden zur Bestimmung der Adsorptionsenergie Messungen bei vier verschiedenen Temperaturen (10 - 25°C) durchgeführt.

Die Messungen der UV-Vis-Spektren in diffuser Reflexion der Pulverproben wurden an einem Cary 4000 mit Ulbricht Kugel der Firma Agilent aufgenommen. Dabei wurde im Bereich von 800 nm bis 200 nm mit einer Schrittweite von 1 nm gemessen.

TEM-Messungen wurden an zwei verschiedenen Geräten durchgeführt. Zum einen wurde ein Zeiss EM 8000 mit einer 4Kx4K Kamera verwendet, um die Morphologie der Proben zu untersuchen. Zudem wurde ein JEOL JEM 2100F mit einer Gatan Orius SC600 Kamera bei einer Beschleunigungsspannung von 200kV für hochauflösende Aufnahmen und elementanalytische Fragestellungen verwendet. Dafür wurde ein Oxford INCA TEM 250 EDX-System mit einem SDD X-Max 80 Detektor verwendet. Die Probenpräparation erfolgt jeweils auf einem Kupfernetz mit

einer Maschenweite von 200mesh (200 mesh entsprechen 200 Maschen pro Zoll, S162, PLANO). Dafür wurde jeweils 3 mg der Probe durch Rühren in 3 mL absolutem Ethanol suspendiert. Nachdem eine homogene Suspension erhalten wurde, sind 40 μL dieser Suspension auf das Netz getropft worden und anschließend erfolgte die Trocknung unter Umgebungsbedingungen.

Für die Analyse der Oxidationszustände an der Oberfläche der Probe wurden XPS-Spektren aufgenommen. Dafür wurden die jeweiligen Proben in einen Aluminiumprobenhalter gepresst und durch zwei Vakuumschleusen in die Analysekommer eingebracht. Dafür wurde ein Spektrometer der Firma Thermo Scientific des Modells ESCALAB 250 Xi verwendet. Dabei kam Al K_{α} Strahlung zum Einsatz. Die Passenergie wurde für Übersichtsspektren auf 100 eV fixiert bei einer Schrittweite von 1 eV. Für die hochaufgelösten Spektren wurde die Schrittweite auf 0.02 eV reduziert und die Passenergie auf 10eV herabgesetzt. Die anderen Parameter wurden nicht zwischen den Messungen verändert. Die Anzahl der Scans wurde zwischen 5 und 10 variiert, sodass die Auflösung (Verhältnis Signal zu Rauschen) für die jeweiligen Messungen optimiert wurde.

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Avance DRX 500 und Avance DRX 300 der Firma Bruker Biospin. Alle Verschiebungen werden gegen die Verschiebung von Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$ ppm) angeben und auf das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittel, welches verwendet wurde, referenziert.

Zur Messung der Thermogravimetrischen Analyse wurde ein STA 449F5 Jupiter der Firma Netzsch verwendet. Dazu wurden 7-8 mg der Probe in einen Aluminiumtiegel gefüllt. Dieser wurde im Gerät platziert. Im Anschluss daran wurde die Probe in synthetischer Luft mit einer Aufheizrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ von 25°C auf 600°C aufgeheizt. Diese Messungen wurden von Nikolaos Moustakas und Anastasiya Kutuzova am LIKAT in Rostock durchgeführt.

4.3.Syntheserouten

In dieser Arbeit wurde die Synthese von Kompositmaterialien bestehen aus mesoporösem Titandioxid und plasmonischen Nanopartikel untersucht und optimiert. Als geeigneter Weg hat sich die schrittweise Synthese aller Teile des Komposits mit anschließender Imprägnierung erwiesen. Im Folgenden soll auf die Synthese näher eingegangen werden.

4.3.1. Mesoporöses Titandioxid

Die Synthese vom mesoporösem Titandioxid erfolgte nach zwei abgewandelten und optimierten Literaturvorschriften.^[174-175] Dabei wurde in einem Rundkolben 30mL absolutes Ethanol mit 2.6g des strukturgebenden Block-Copolymers P123 vermischt und gerührt, bis sich das Polymer vollständig gelöst hat. Das Verhältnis ergibt sich aus den Mischungseigenschaften des P123 in dem Gemisch mit Wasser und Ethanol. Bei dieser Zusammensetzung kann die Anordnung in mizellartigen Struktur erhalten werden.^[176] Anschließend wurde die Lösung mit 3.6 mL konzentrierter Salzsäure versetzt und die Titanquelle TTIP (Titanetraisopropanolat, 8.6 mL) hinzugegeben. Die Salzsäure dient dazu die vorzeitige Hydrolyse der Titanvorstufe zu verhindern.^[177] Nach Rühren für 1h unter Umgebungsbedingungen im verschlossen Rundkolben, wurde die Lösung für 20h in einer KCl-Kammer gelagert. Die KCl-Kammer diente dazu die Umgebungsbedingungen konstant zu halten. Bei einer Temperatur von 5°C ergibt sich eine relative Luftfeuchtigkeit von 85%, die für eine optimale Alterung der Reaktionslösung notwendig ist. Nach diesem Alterungsprozess wurde das Volumen im Vakuum verringert und die Lösung in einen Tiegel überführt. Diese Lösung wurde im Anschluss in einem Ofen bei einer Temperatur von 80°C zu dem Trocknen eingengt. Der resultierende Feststoff wurde nochmals getrocknet. Anschließend wurde das Templat oxidativ durch Calcination entfernt. Dazu wurde der Tiegel mit den Feststoff des Polymer-Titanvorstufen-Gemisches mit einer Heizrate von 300°C/h auf eine Temperatur von 500°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für drei Stunden gehalten. Im Anschluss erfolgte die natürliche Abkühlung auf Raumtemperatur. Eine Variation dieser Bedingungen wurde ebenfalls durchgeführt. Die Ergebnisse der Zeit- und Temperaturvariation sind zu Beginn des Ergebnisteils dargestellt. Da sich diese Bedingungen als optimal erwiesen haben, wurde dieses Material für die weiteren Experimente und Katalysatoren verwendet. Im Anschluss daran wurde die Probe gemörsert, sodass das mesoporöse Titandioxid als weißes Pulver erhalten werden konnte.

4.3.2. Synthese der Gold-Nanopartikel

Die Synthese der Nanopartikel erfolgte nach einer leicht modifizierten Literaturvorschrift von Mohrhusen und Osmic.^[93] Zur Synthese der Gold-Nanopartikel wurden zwei Lösungen hergestellt. Eine Lösung beinhaltete die Lösung von 7.5 mg

Goldchlorid und 186 mg Dodecylamin (DDA) in 2.5 mL Toluol. Die zweite Lösung bestand aus 25 mg Tetrabutylammoniumborhydrid (TBAB) und 46 mg Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB) in 1 mL Toluol. Beide Lösungen wurden bei einer Rührschwindigkeit von 1000rpm in einem 10 mL Rollrandglas zusammengegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung in eine Zentrifugenröhrchen überführt und mit Aceton auf 15 mL aufgefüllt und über Nacht für mindestens 16 bis 20h ruhen gelassen. Nach Zentrifugation bei 12000 rpm für 10 min wurde die Flüssigkeit entfernt und die resultierenden Nanopartikel in 2 mL Hexan aufgenommen. Die entstandene kolloidale Suspension war für mehrere Wochen stabil und zeigte keine Änderungen in der Form und Größe der Nanopartikel. Dennoch wurde die Lösung immer frisch hergestellt und für die Imprägnierungen verwendet, um die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit zwischen den Synthesen zu gewährleisten. Aufgrund der Anfälligkeit dieser Synthese zu den Rührgeschwindigkeiten und Synthesegefäße, wurde auf eine Skalierung verzichtet und mehrere Ansätze für die jeweiligen Katalysatoren verwendet.

4.3.3. Imprägnierung zur Kompositherstellung

Zur Kombination der verschiedenen Teile des angestrebten Kompositmaterials wurde eine leicht abgewandelte Imprägnierungsmethode kolloidaler Nanopartikel aus der Literatur verwendet.^[178] Dazu wurde das mesoporöse Titandioxid in Hexan suspendiert. Dieser Suspension wurden die Lösungen der kolloidalen Nanopartikel zugegeben. Die Menge richtet sich nach der gewünschten Menge an Gold im Kompositmaterial. Je 5mg die benötigt werden, muss 1 Ansatz Gold-Nanopartikel verwendet werden (6 Ansätze für 1g 3%Au auf Titandioxid). Diese Suspension wurde im Anschluss so lange gerührt, bis sich die Lösung entfärbt. Dies entspricht typischerweise einer Zeit von etwa 1h. Durch die Entfärbung des Hexans kann an dieser Stelle die vollständige Imprägnierung angenommen werden. Im Anschluss daran wurde das Hexan durch Dekantieren entfernt und das resultierende Pulver unter Umgebungsbedingungen getrocknet. Nach Umfüllen in einen Tiegel wurde das Komposit für 3h bei 300°C und einer Heizrate von 300°C/h erwärmt, um einen guten Kontakt in dem Komposit zu erlangen und Synthesereste sowie die stabilisierende Aminschaale von den Gold-Nanopartikel zu entfernen. Durch diese

Behandlung kann somit ein Komposit aus reinen Gold-Nanopartikeln auf mesopörem Titandioxid erhalten werden.

4.3.4. Zusätzliche Cokatalysatoren

In weiteren Versuchen sind weitere Cokatalysatoren (Palladium, Kupferoxid und Nickeloxid) aufgebracht worden. Die Aufbringung metallischer Cokatalysatoren erfolgte analog zu der Imprägnierung der Gold-Nanopartikel. Bei der Synthese wurde das Goldchlorid durch Palladium(II)acetat ersetzt. Der Einfluss der nachfolgenden Erwärmung wird aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit in einem späteren Kapitel diskutiert und analysiert. Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass auf den Erwärmungsschritt zu verzichten ist, damit keine vollständige Oxidation der Partikel erfolgt. Somit konnte das Amin auch nicht von den Nanopartikeln entfernt werden, sodass hier mit etwas schlechterem Kontakt innerhalb des Katalysatorkomposites gerechnet werden muss.

Für die oxidischen Cokatalysatoren, die während der photokatalytischen Reaktion reduziert, werden könnten wurde eine direkte Imprägnierung, angelehnt an die Literatur^[179], durchgeführt. Dazu wurde das Trägermaterial in einer Lösung aus Nickel- bzw. Kupfernitrat gerührt. Nach Zugabe von Ammoniak bis ein pH-Wert von 10 erreicht und somit der jeweilige Amin-Komplex gebildet wurde, wurde das Lösungsmittel durch Zentrifugation entfernt, die Probe getrocknet und bei 300°C für 3h unter Luftatmosphäre calciniert. Es konnte somit eine oxidische Form des jeweiligen Cokatalysators auf dem Photokatalysator imprägniert werden. Die weitere Charakterisierung wird in den folgenden Kapiteln diskutiert.

4.4. Aktivitätstestungen

Im folgenden Kapitel sollen die Bedingungen für die verschiedenen Aktivitätstests einmal genauer dargestellt werden. Während der Anfertigung dieser Arbeit sind verschiedenen Reaktion für die Testung der Aktivität der Photokatalysatoren verwendet worden. Die drei wichtigsten und auch in dieser Arbeit diskutierten Reaktionen sind die Wasserstoffentwicklung aus wässrigen Lösungen mit Elektronendonoren zur Wasserstoffentwicklung, die photokatalytische Umsetzung von Benzylbromiden zu den jeweiligen Dimeren und die in Rostock durchgeführte hochreine Gasphasen-CO₂-Reduktion. Die Parameter für diese drei verschiedenen Reaktion werden im folgenden Kapitel genauer erläutert.

4.4.1. Wasserstoffproduktion

Zur Bestimmung der Aktivität der verschiedenen Katalysatorkomposite wurde die Wasserstoffentwicklung aus Elektronendonoren als Testreaktion verwendet. Dazu wurde in einem Borosilikatglas Reaktor (Abbildung 22) eine Lösung bestehend aus 90 mL Wasser und 10 mL des jeweiligen Elektronendonors (Triethanolamin, TEOA) verwendet.



Abbildung 22: Photo des verwendeten Reaktors zur Bestimmung der Aktivität hinsichtlich der Wasserstoffproduktion.

Dieser Lösung wurde 100 mg des zu vermessenden Katalysatorkomposites zugegeben. Durch Rühren bei 1400 rpm wurde eine homogene Suspension erhalten. Durch einen Kühlmantel konnte die Temperatur auf 10°C eingestellt und kontrolliert werden. Nach Spülen der Gasphase des Reaktors mit einem Inertgas (Stickstoff) und einem Gasstrom von 20 mL/min konnte die verbleibende Luft aus dem System entfernt werden. Im Anschluss daran wurde die Reaktionslösung durch einen Borosilikat Einsatz von Innen beleuchtet und die Messsequenz gestartet. Durch geschickte Ventilschaltungen wird in definierten Zeitabständen eine Probe aus dem Gasstrom durch Fluten verschiedener Probenschleifen entnommen. Die Analyse dieser Probe erfolgt im Anschluss daran online durch einen Gaschromatographen mit zwei Wärmeleitfähigkeitsdetektoren und einen Flammenionisationsdetektor. Aus den Messdaten kann nach Kalibrierung der Anteil der verschiedenen Komponenten im Gasstrom bestimmt werden. Unter Kenntnis des Trägergasstromes bei einem konstanten Anteil Wasserstoff im Gasstrom kann somit die gebildete Menge an Wasserstoff bestimmt und die Proben untereinander verglichen werden. Durch

Zentrifugation der Lösung wird im Anschluss an die Reaktion der verwendete Katalysator zurückgewonnen.

4.4.2. Organische Umsetzungen

Die Aktivität der verschiedenen Katalysatoren hinsichtlich der Umsetzung von Benzylbromiden zu den korrespondierenden Bibenzylen erfolgte in kleinen temperierbaren Reaktoren (Schematische Darstellung in Abbildung 23) mit einem Fassungsvermögen von 25 mL Lösungsmittel.

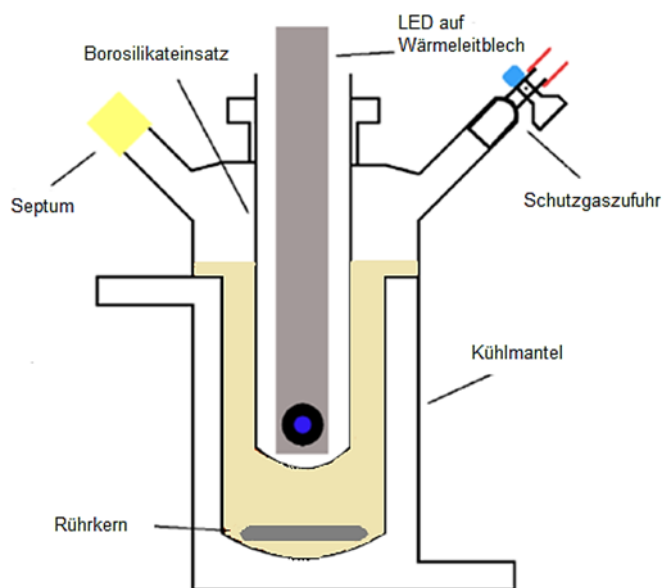


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Reaktors für die organischen Umsetzungen mit einem Fassungsvermögen von 25 mL.

Dazu wurde 0.5 mmol des einzusetzenden Benzylbromids in Dichlormethan gelöst. Es wurde DIPEA (1 mmol) zugegeben. Für die Standardreaktion wurde 25 mg Katalysatorkomposit verwendet und die Reaktion mit einer LED durch einen Borosilikatgaseinsatz von Innen beleuchtet. Um die austretende Strahlung auf die Reaktionslösung zu reflektieren wurde der Reaktor mit Alufolie lichtdicht verkleidet. Ebenso wurde die Reaktion typischerweise unter Argonatmosphäre, mit einer Rührgeschwindigkeit von 800 rpm für 19.5h durchgeführt. Im Anschluss an die Reaktionsdauer endete die Beleuchtung und 25 mg Hexamethylbenzol wurden hinzugefügt. Anschließend erfolgte eine Durchmischung für 30 min, um eine vollständige Auflösung und homogene Verteilung des Standards in der Reaktionslösung zu gewährleisten. Nach Zentrifugation, um den heterogenen Photokatalysator zu entfernen, wurde zur Ausbeutebestimmung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt

und ein Teil des Produktes in CDCl_3 aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Bei den Reaktionen, bei denen das Produkt isoliert werden sollte, wurde auf die Zugabe des internen Standards verzichtet, um keine neuen Trennprobleme zu erzeugen. Dann konnte jedoch nicht direkt aus dem NMR der Umsatz und die Ausbeute bestimmt werden. Bei den anderen Reaktionen konnte durch Integration des Singuletts der CH_2 -Gruppe vom Benzylbromid sowie des Produktes und Vergleich mit dem Integral der Methylgruppen des Standards direkt die Menge der jeweiligen Stoffe bestimmt werden. Aus diesen Werten können der Umsatz, die Ausbeute und die Selektivität der Reaktion abgeleitet werden.

4.4.3. Hochreine Gasphasen- CO_2 -Reduktion

Die Durchführung der hochreinen Gasphasen- CO_2 -Reduktion erfolgte in den Laboratorien der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jennifer Strunk am LIKAT in Rostock. Diese Messungen wurden von Dr. Nikolaos Moustakas und Anastasiya Kutuzova durchgeführt. Die Messung erfolgte nach der, auch von der Arbeitsgruppe Strunk mitgestalteten, DIN SPEC 91457.^[130] In Rostock wurden die in Oldenburg hergestellten Katalysatorkomposite zuerst bei 300°C in synthetischer Luft calciniert, um jegliche organischen Reste auf der Oberfläche zu entfernen. Dies war notwendig, da sich zeigte, dass die Proben während der Lagerung teilweise organische Verbindungen aus der Luft adsorbierten und dies zu längeren Messzeiten und evtl. verfälschten Ergebnissen führen könnte. Dennoch wurde das Katalysatorkomposit vor der eigentlichen Messung nochmal in spezieller Weise durch Bestrahlung mit Licht gereinigt. Diese Reinigungsschritte wurden analog zu dem von der Arbeitsgruppe beschriebenen Verfahren in der Literatur durchgeführt.^[55] Dazu wurde das Pulver in einen Quarzglasgefäß im Stahlreaktor, welcher so konstruiert ist, dass das gesamte System fettfrei, hochrein und frei von jeglichen organischen Verunreinigungen ist. Die Einstellung der definierten Gasströme erfolgt über zwei Massendurchflussmesser. Eine 200W Hg/Xe Lampe, welche sowohl UV und sichtbares Licht emittiert, wurde zur Beleuchtung verwendet. Ebenso wurden einige Reaktionen mit einem Cut-Off Filter durchgeführt (zur Vermeidung einer Anregung des Titandioxids). Der Reaktionsgasstrom bestand aus befeuchtetem Helium, welches mit 1.5 Volumen-% CO_2 angereichert wurde. Zuerst erfolgten Reinigungsschritte mit reinem Helium. Die eigentliche Reaktion wurde dann durchgeführt, indem der

Reaktor mit einem Gasgemisch aus befeuchtetem CO₂ in Helium gefüllt und die Lichtquelle aktiviert wurde. Der Reaktor besitzt eine Verbindung zu einem Spurengasanalyse-Gaschromatographen (Shimadzu Tracera GC2010 plus) mit einem FID und einem BID. Bei der Messung wurde alle 45 min eine Probe aus dem Reaktionsgefäß entnommen und auf das GC geleitet, sodass alle möglichen Produkte (Methan, Ethan, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff) detektiert und quantifiziert wurden.

5. Ergebnisteil und Auswertung

Das folgende Kapitel stellt den Hauptteil der vorliegenden Dissertation dar. Es handelt von der Charakterisierung der hergestellten Komposite und dem Zusammenhang zwischen den erzielten Aktivitäten bei verschiedenen Testreaktionen und den Materialeigenschaften sowie aktuellen Arbeiten aus der Literatur. Der erste Teil stellt das verwendete Titandioxid in den Mittelpunkt und diskutiert die Auswahl der Synthesebedingungen anhand der durchgeführten Charakterisierungen. Im zweiten Teil liegt der Fokus deutlicher auf den goldhaltigen Kompositen. Dabei werden die erzielten Aktivitäten für die verschiedenen Testreaktionen mit den Materialeigenschaften in Verbindung gesetzt und diskutiert. Der Fokus liegt auf der Aktivität mit sichtbarem Licht und somit der Anregung der Gold-Nanopartikel durch ihre Plasmonenresonanz und dem Elektronentransfer auf das Titandioxid. Zudem werden die Ergebnisse der weiteren Modifizierung der Komposite mit Cokatalysatoren diskutiert. Auch dabei liegt der Fokus auf der Aktivität mit sichtbarem Licht. Da jedoch insbesondere bei der CO₂-Reduktion (auch aufgrund der Komplexität dieser Reaktion) keine Aktivität mit sichtbarem Licht nachgewiesen werden konnte, wird ebenso die Aktivität mit dem vollständigen Lichtspektrum diskutiert. Hierbei sollen Bezüge zwischen den Aktivitäten und Materialeigenschaften gefunden werden.

5.1. Mesoporöses Titandioxid

Grundlage für das in dieser Arbeit verwendete Katalysatorkomposit stellt die Synthese von mesoporösem Titandioxid dar. Dieses wurde aufgrund vieler bekannter Forschungen mit Titandioxid als Halbleiter und der Möglichkeit der Strukturierung der Poren als geeigneter Kandidat ausgewählt. Durch die Optimierung der Oberflächeneigenschaften soll ein guter Kontakt zwischen den aufzubringenden Nanopartikeln und dem Halbleiter gewährleistet werden. Ebenso sollte ein nachgewiesenermaßen aktiver Photokatalysator für die Untersuchungen verwendet werden, um die Aktivität mit sichtbarem Licht durch die Plasmonenresonanz zweifelsfrei nachweisen zu können. Aus diesem Grunde ist die Bandlücke im Bereich des UV-Lichtes notwendig, damit nicht die Anregung des Halbleiters in Konkurrenz zur Aktivierung der Plasmonenresonanz steht. Die Auswahl der Reaktionsbedingungen für die Synthese des Titandioxids erfolgte durch die Auswertung des ternären Phasengleichgewichtsdiagramms aus dem strukturgebenden Polymer P123, Wasser und

Ethanol (Abbildung 24). Dabei wurde die Zusammensetzung so gewählt, dass hexagonale, zylindrische Mizellen in der Lösung gebildet werden. Dies soll zur Ausbildung einer geordneten Porenstruktur führen.

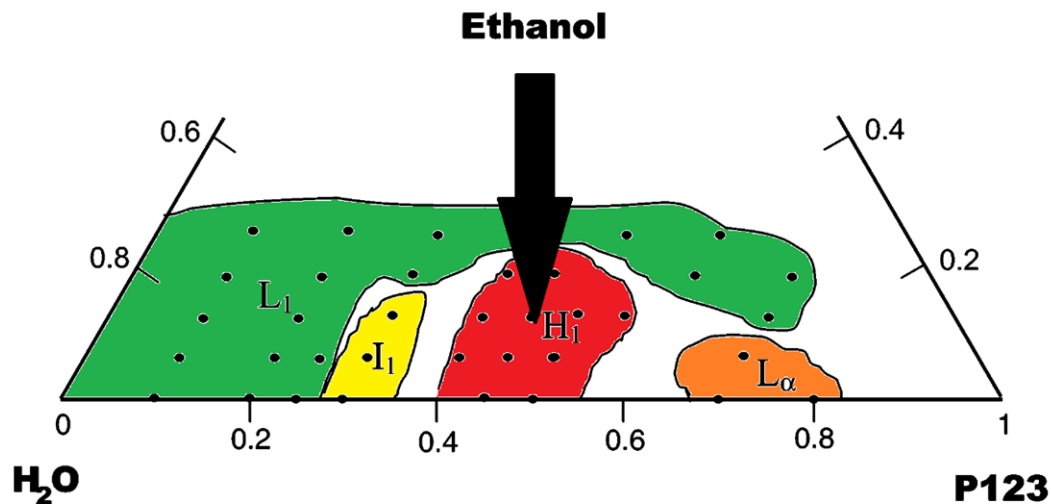


Abbildung 24: Phasendiagramm des ternären Gemischs aus Wasser, Ethanol und P123 mit den verschiedenen Phasen (L_1 : Wasserreicher isotroper Bereich; I_1 : Mischung aus kubischer und hexagonal dichtester Packung kubischer Mizellen; H_1 : hexagonale zylindrische Mizellen; L_α : Lamellenstruktur) (Darstellung verändert nach *Gibaut et al.*^[176])

Bei Verdampfung des Ethanols ergibt sich je nach Menge der verdampften Salzsäure bis zur azeotropen Zusammensetzung ein Anteil des Wassers von 0.53 bis 0.47 (Bereich H_1 in Abbildung 24). Somit kann durch Verdampfen aus der gewählten Zusammensetzung ein Gel der gewünschten Struktur erhalten werden. Diese hexagonale Struktur ist wichtig für die Ausbildung der Mesoporen, sodass diese Zusammensetzung für die weitere Testung verwendet wurde. Zur gesicherten Alterung und Sättigung der Reaktionslösung erfolgte ein Alterungsschritt bei definierter Temperatur (5°C) und Luftfeuchte (85% relative Luftfeuchtigkeit). Dieser Schritt diente dazu, die Ausbildung und Anordnung der Mizellen zu ermöglichen bzw. zu beschleunigen, um bei anschließender Verdampfung des Lösungsmittels die gewünschte Struktur zu erhalten.^[180] Diese Bedingungen wurden während der weiteren Testungen konstant gehalten. Die Temperatur und Zeit der Entfernung des Templates wurden variiert, um den Einfluss dieser Parameter auf die gebildete Struktur zu untersuchen. Dabei sollte ein Material mit möglichst großem Porenvolumen und Porendurchmesser erhalten werden, damit der Einbau bzw. die Einlagerung der Nanopartikel vereinfacht wird. Die spezifische Oberfläche wurde nicht als entscheidender Faktor angesehen. Zudem sollte es sich um phasenreinen Anatase handeln, damit nicht zusätzliche Kompositeffekte oder Elektronenübergänge die

Effizienz des Elektronentransfers im gewünschten Komposit aus Gold und Titan-dioxid behindern. Zusätzlich muss das Basismaterial in der Lage sein Wasserstoff aus Lösungen mit Elektronendonoren zu bilden. Die Effizienz für diese Reaktion (auch unter Verwendung eines Cokatalysators) soll ebenfalls als Parameter für die Auswahl der geeigneten Reaktionsbedingungen dienen.

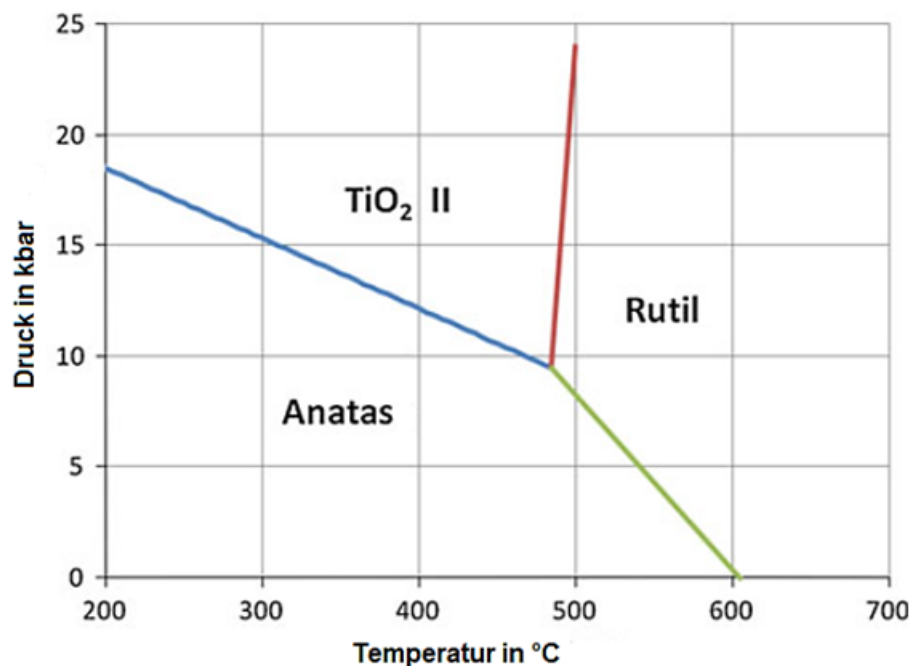


Abbildung 25: Phasenübergänge in Titandioxidsystemen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Darstellung verändert nach Hanaor et al.^[181])

Um die optimalen Bedingungen zur Entfernung des strukturgebenden Templates zu erhalten, erfolgte die Variation der Zeit und der Temperatur im Bereich von einer bis zu vier Stunden mit einer Schrittweite von einer Stunde und zwischen 400 °C und 600 °C mit einer Schrittweite von 100 °C. Höhere Temperaturen wurden nicht verwendet, da sich aus dem Phasendiagramm von Titandioxid (Abbildung 25 mit den bei Umgebungsdruck stabilen Phasen Anatas und Rutil sowie der Hochdruckmodifikation TiO₂ II) ergibt, dass die Bildung von Rutil ab Temperaturen von 580-600 °C bevorzugt ist.^[181] Um die Rutilbildung, auch in Teilbereichen des Materials durch lokale Überhitzungen zu vermeiden, wurde 600 °C als maximale Temperatur gewählt. Aus diesen Bedingungen ergeben sich 12 verschiedene Proben, die im Folgenden hinsichtlich der oben genannten Eigenschaften miteinander verglichen werden sollen. Als erstes wird jeweils das XRD zur Bestimmung der Kristallstruktur herangezogen. Dabei ergibt sich für alle Proben mit einer Dauer der Templatenfernung bis zu drei Stunden phasenreiner Anatas. Ab einer Dauer der

Wärmebehandlung von vier Stunden wurden kleine Anteile, zwischen 1.4% bis zu 8.1%, Rutil in der Struktur durch Rietveld-Verfeinerung der Diffraktogramme für die jeweiligen Temperaturen nachgewiesen (Abbildung 26). Aus diesen Beobachtungen kann auf eine Umordnung der Struktur während längerer Phasen der Wärmebehandlung geschlossen werden.

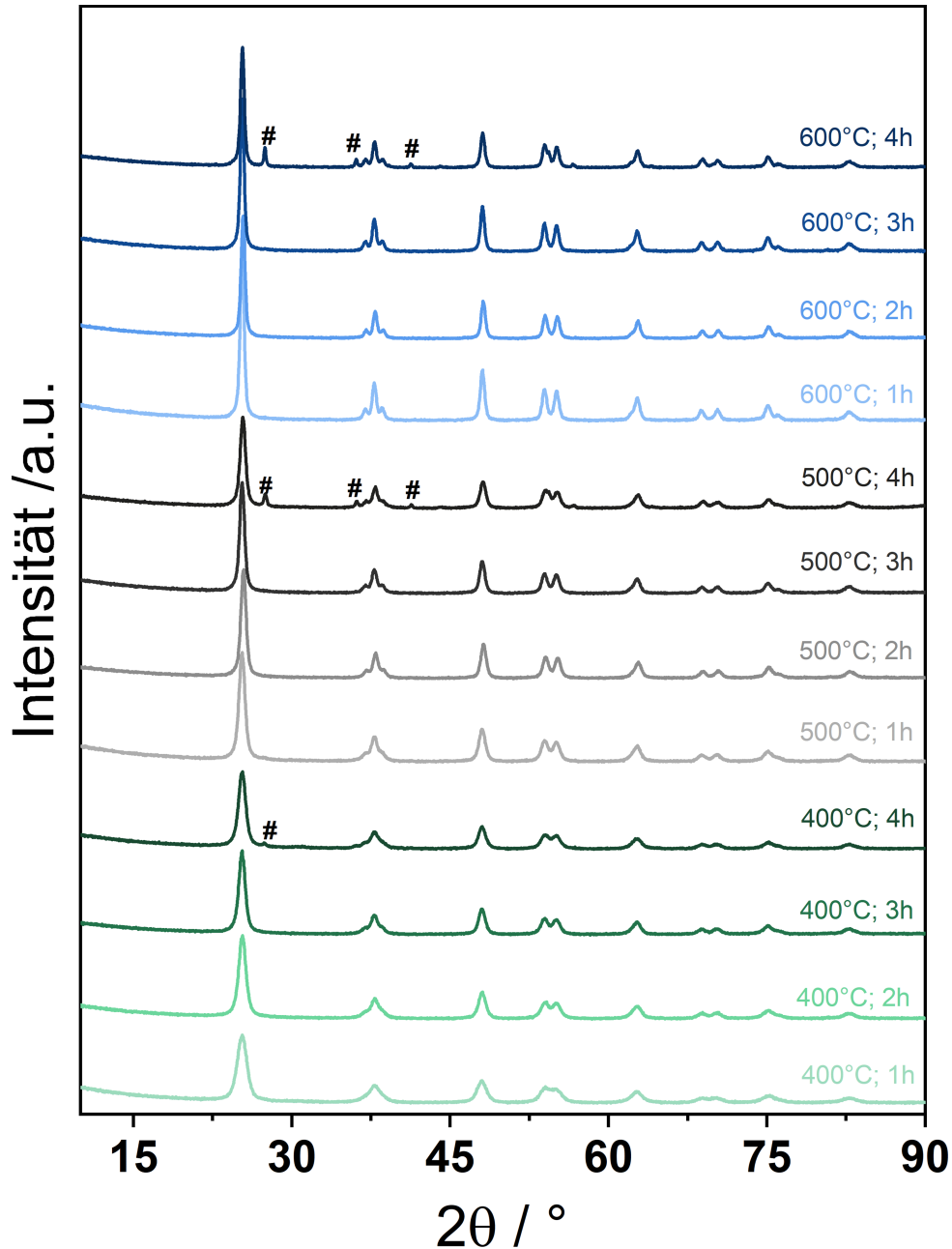


Abbildung 26: XRD-Aufnahmen der Titandioxidproben bei unterschiedlichen Synthesedauern und -temperaturen mit konstantem Versatz zwischen den einzelnen Proben (Phasenzuordnung Anatase: ICSD-Code 9852^[182]; Rutil (#): ICSD-Code 169623^[183]).

Ebenso diente diese Messung dazu, die Kristallitgröße der entstehenden Partikel zu bestimmen. Dies erfolgt mit Hilfe der Scherrer-Gleichung.^[184-185] Dabei zeigt sich,

dass die Kristallitgröße keine Abhängigkeit zur gewählten Zeit hat. Die Temperatur hat jedoch einen deutlichen Einfluss auf die Kristallitgröße. Bei einer Temperatur von 400 °C ergibt sich eine Kristallitgröße von 12 nm, bei 500 °C 18 nm und bei 600 °C von 25 nm. Somit bilden sich bei höheren Temperaturen vermehrt größere Kristallite, wodurch eine geringere spezifische Oberfläche zu erwarten ist. Niedrigere Temperaturen führen eher zu kleineren Kristalliten.

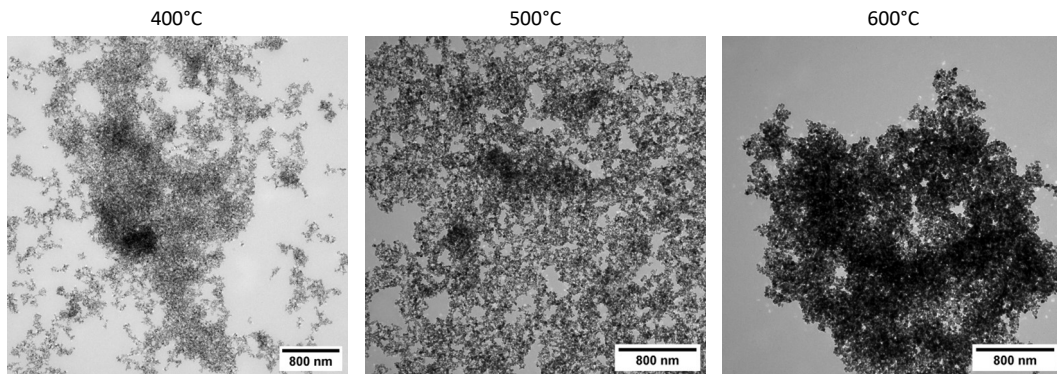


Abbildung 27: TEM-Aufnahmen der Titandioxidpartikel bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen und einer Synthesedauer von 3h.

Dies lässt sich auch deutlich in den TEM-Aufnahmen der Proben mit einer Synthesedauer von 3h ablesen (Abbildung 27). Dabei kann für die verschiedenen Temperaturen der gleiche Trend für die messbaren Partikelgrößen erkannt werden. Es erhöhen sich die Partikelgrößen von 15 ± 5 nm für 400°C Synthesetemperatur über 19 ± 8 nm für 500°C Synthesetemperatur zu 24 ± 20 nm bei einer Synthesetemperatur von 600°C. Die sich erhöhende Standardabweichung deutet zudem auf eine breitere Verteilung der Partikelgrößen durch Umordnungsprozesse während der Wärmebehandlung hin. Diese Partikelgrößenverteilungen ergeben sich aus den TEM-Aufnahmen der jeweiligen Proben und wurden durch händisches Messen von 100 Partikeln je Probe erhalten (Abbildung 28). Ebenso zeigt sich ein deutlich kondensierteres Material bei der Probe mit 600°C Synthesetemperatur, als bei den anderen beiden Proben. Dies deutet darauf hin, dass die Proben mit zunehmender Synthesetemperatur geringe spezifische Oberflächen und Porenvolumina besitzen, was sich durch ein fortschreitendes Kollabieren der aufgebauten Struktur infolge der Hitze einwirkung erklären lässt. Dies kann auch mit der bei längeren Synthesenzeiten vorliegenden Bildung von Rutil in Zusammenhang gebracht werden. Daran lässt sich die Umordnung während der Synthese bei längeren Synthesenzeiten erkennen.

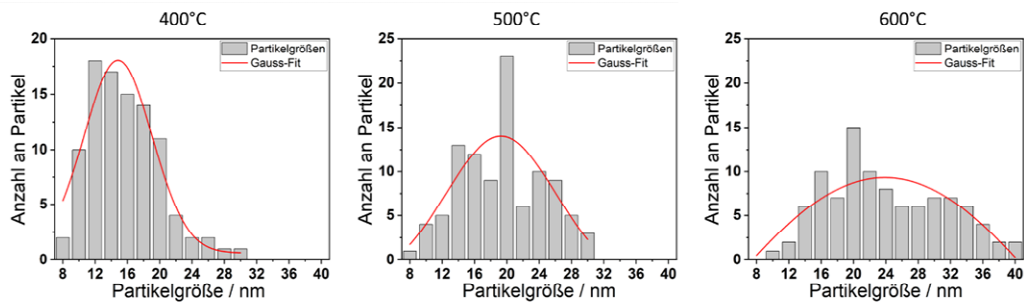


Abbildung 28: Partikelgrößenverteilung der Titandioxidproben bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen und einer Synthesedauer von 3h.

Die TEM-Aufnahmen legen bereits Unterschiede in den Sorptionseigenschaften der verschiedenen Proben nahe. Zur Überprüfung der bereits gefundenen Tendenzen wurden Tieftemperaturstickstoffsorptionsisothermen der jeweiligen Proben aufgenommen (Abbildung 29). Dabei kann für alle Proben eine Isotherme des Typs IV mit einer Hysterese H2, also eine Mehrschichtadsorption, wie sie charakteristisch für mesoporöse Materialien ist, beobachtet werden. Die Menge des adsorbierten Stickstoffs nimmt mit der Synthesetemperatur ab, ändert sich aber nur geringfügig mit der Synthesedauer. Dies entspricht der vorherigen Beobachtung, dass höhere Synthesetemperaturen zu kondensierten Materialien führen.

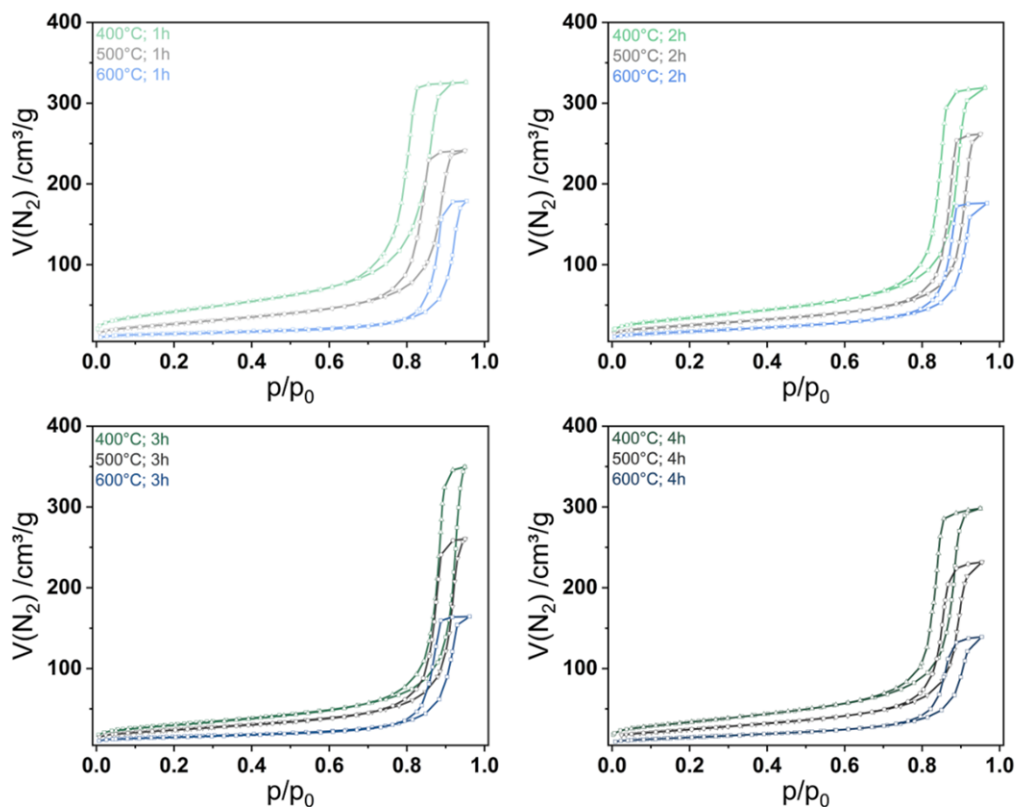


Abbildung 29: Tieftemperaturstickstoffsorptionsisothermen der verschiedenen Proben.

Die spezifischen Oberflächen, die Porenvolumina unterscheiden sich für die verschiedenen Proben teilweise sehr deutlich (Tabelle 3). So können bei einer Synthesetemperatur von 400°C in Abhängigkeit der Synthesedauer spezifische Oberflächen im Bereich 100-150 m²/g erhalten werden. Für höhere Synthesetemperaturen von 500°C liegen die Oberflächen im Bereich von 80-100 m²/g und bei einer Synthesetemperatur von 600° im Bereich 50-60 m²/g. Die Porenvolumina zeigen den gleichen Trend, sodass für die Sorptionseigenschaften die Temperatur bei der Templatenfernung entscheidend ist. Die Dauer besitzt nur einen geringeren Einfluss. Hier zeigen sich Porenvolumina im Bereich von 0.45-0.50 cm³/g für eine Synthesetemperatur von 400°C, im Bereich von 0.40-0.35 cm³/g für eine Synthesetemperatur von 500°C und 0.30-0.20 cm³/g für eine Synthesetemperatur von 600°C. Für die Auswertung wurden zylindrische Poren bei oxidischen Materialien als Modellgrundlage verwendet.^[160]

Tabelle 3: Vergleich der Sorptionseigenschaften der Titandioxidproben.

| Synthesedaten | Spezifische Oberfläche in m²/g | Porenvolumen mit DFT-Model von <i>Ocelli et al.</i>^[160] in cm³/g |
|----------------------|--|--|
| 400°C; 1h | 149 | 0.50 |
| 400°C; 2h | 121 | 0.46 |
| 400°C; 3h | 108 | 0.46 |
| 400°C; 4h | 120 | 0.46 |
| 500°C; 1h | 97 | 0.37 |
| 500°C; 2h | 89 | 0.39 |
| 500°C; 3h | 86 | 0.37 |
| 500°C; 4h | 88 | 0.33 |
| 600°C; 1h | 53 | 0.27 |
| 600°C; 2h | 61 | 0.24 |
| 600°C; 3h | 55 | 0.24 |
| 600°C; 4h | 53 | 0.19 |

Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass durch die Hitze einwirkung das strukturgebende Templat aus der Struktur entfernt wird. Es ist für den Erhalt der Struktur förderlich, wenn möglichst kurz eine geringe Temperatur auf das Material einwirkt.

Zu lange oder zu hohe Temperatureinwirkung führen zu einem Kollabieren des aufgebauten Porensystems und somit zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens. Die Porengröße ist nicht einem definierten Durchmesser zuzuordnen. Der Anstieg des kumulativen Porenvolumen beginnt bei einem Durchmesser von 12 nm. Dies entspricht der Literatur für mit P123 als Templat hergestellten mesoporösen Titandioxidstrukturen.^[174] Ebenso sind die Werte für die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen für die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 400°C vergleichbar mit dem in der Literatur hergestellten mesoporösen Titandioxid.^[174] Bei geeigneter Modifikation eines Trägermaterials (Dünnschichtsynthese) kann ein geordnetes Porensystem erhalten werden.^[186] Dies ist für das hier verwendete Material nicht gelungen und das Porensystem enthält alle Durchmesser ab 12 nm für zylindrische Poren^[160] in Oxidmaterialien. Bei zu geringer Temperatur kann nicht das gesamte Templat entfernt werden, wie sich durch die optischen Eigenschaften der Probe zeigt. Dies ist durch einen leichten Gelbstich des resultierenden Pulvers, welcher organische Reste auf der Oberfläche des eigentlich weißen Titandioxids symbolisiert, erkennbar (Abbildung 30).

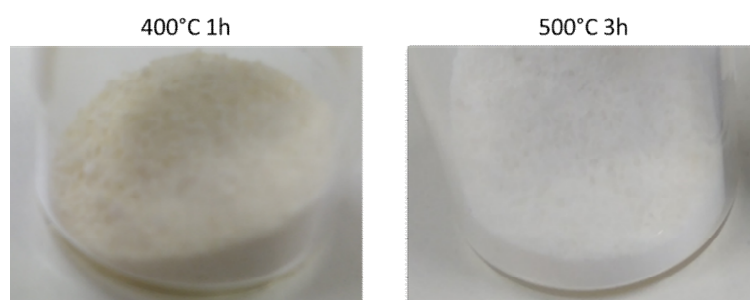


Abbildung 30: Photos der Proben mit den Syntheseparametern 400°C; 1h und 500°C; 3h.

Da die optischen Eigenschaften des Titandioxids von zentraler Bedeutung sind, wurden im Folgenden die Reflexionsspektren der Proben für die weitere Auswahl des geeigneten Trägermaterials herangezogen. Dabei konnten die bereits vorher diskutierten Ergebnisse bestätigt werden. Die Proben mit einer Synthesedauer von vier Stunden zeigen eine zusätzliche Absorption, welche bei 3.0 eV liegt (gekennzeichnet durch # in Abbildung 31). Dies stimmt sehr gut mit der in der Literatur beschriebenen Bandlücke von Rutil überein. Dabei muss beachtet werden, dass Rutil eine direkte Bandlücke besitzt und somit hier nicht direkt die Bandlücke aus diesem *Tauc*-Plot ermittelt werden kann.^[187-189] Um diese Bandlücke zu erhalten wäre die Umrechnung in den *Tauc*-Plot für direkte Bandlücken notwendig.

Zusätzlich kann für alle Proben die indirekte Bandlücke der Anatas-Struktur bei einer Energie von 3.1 eV nachgewiesen werden.^[7, 188-189] Zudem zeigt sich für die Proben mit einer kurzen Hitzeinwirkung (400°C 1-3h; 500°C 1-2h; 600°C 1h) eine deutliche Absorption im Bereich des sichtbaren Lichtes (gekennzeichnet durch ξ in Abbildung 31). Diese ist (entsprechend des optischen Eindrucks) Syntheseresten zuzuordnen, sodass bei diesen Proben von einer unvollständigen Entfernung des strukturgebenden Templates ausgegangen werden muss. Auf dem Titandioxid verbleibende organische Rückstände sollten für die hochreine Photokatalyse zur CO₂-Reduktion jedoch unbedingt vermieden werden. Dies führt dazu, dass die Proben 400°C 1-3h, 500°C 1-2h und 600°C 1h als mögliches Trägermaterial ausgeschlossen wurden. Ebenso wurden alle Proben mit einer Synthesedauer von 4h nicht weiter als Trägermaterial in Betracht gezogen, da diese ein Komposit aus Rutil und Anatas beinhalten. Zur Aufklärung des Einflusses der Plasmonenresonanz soll ein phasenreines Komposit aus Anatas und Gold-Nanopartikeln verwendet werden, um die Einflüsse weiterer Parameter möglichst gering zu halten. Um aus den verbleibenden, strukturell geeigneten Proben das beste Material auszuwählen, wurden die Aktivitäten hinsichtlich der Wasserstoffproduktion mit Methanol als Elektronendonator und einer 300W Xenon-Lampe als Lichtquelle überprüft. Dafür wurde jeweils die reine Titandioxidprobe vermessen und die stabilisierte Wasserstoffproduktion nach 180 min verglichen. Die aktivste der drei verbleibenden Proben (500°C 3h: 12.0 $\mu\text{mol/h}$; 600°C 2h: 5.1 $\mu\text{mol/h}$; 600°C 3h: 2.5 $\mu\text{mol/h}$) wurde für die weiteren Kompositbildungen (auch aufgrund der höheren Oberfläche und dem größeren Porenvolumen (86 m^2/g ; 0.37 cm^3/g) ausgewählt. Somit wurde für alle weiteren Experimente das hergestellte mesoporöse Titandioxid mit einer Synthesedauer von 3h und einer Synthesetemperatur von 500°C verwendet.

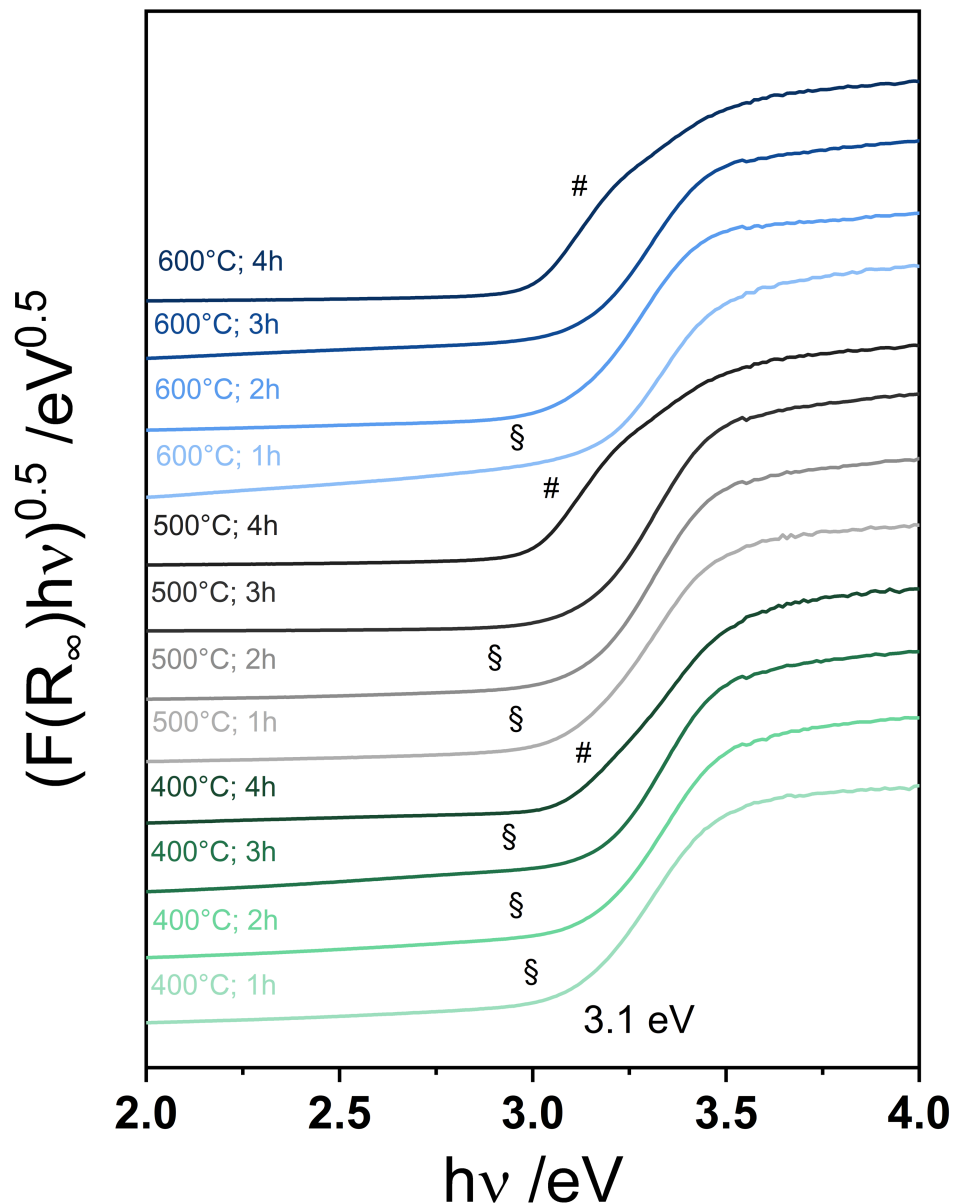


Abbildung 31: Gestapelte, in den *Tauc*-Plot für eine indirekte Bandlücke umgerechnete UV/Vis-Spektrometrische Messungen der verschiedenen Titandioxidproben mit der jeweiligen Bandlücke von 3.1 eV (Rutil gekennzeichnet durch #; Absorption organischer Reste gekennzeichnet durch §).

Zur weiteren Überprüfung der Struktur des ausgewählten Materials wurden REM-Aufnahmen (Abbildung 32) dieser Probe angefertigt. In diesen Aufnahmen zeigen sich fluffige Oberflächenstrukturen. Dies deutet in Kombination mit den TEM-Aufnahmen der agglomerierten Nanopartikel auf eine Xerogel-artige Struktur hin. Es handelt sich somit nicht (wie auch bereits durch die Stickstoffsorption festgestellt) um eine geordnete mesoporöse Struktur, sondern eine Struktur aus einzelnen

Nanopartikeln, welche eine poröse Überstruktur bilden. Dies entspricht der Literatur für solche Syntheserouten zu pulverförmigen Materialien.^[174, 190-191]

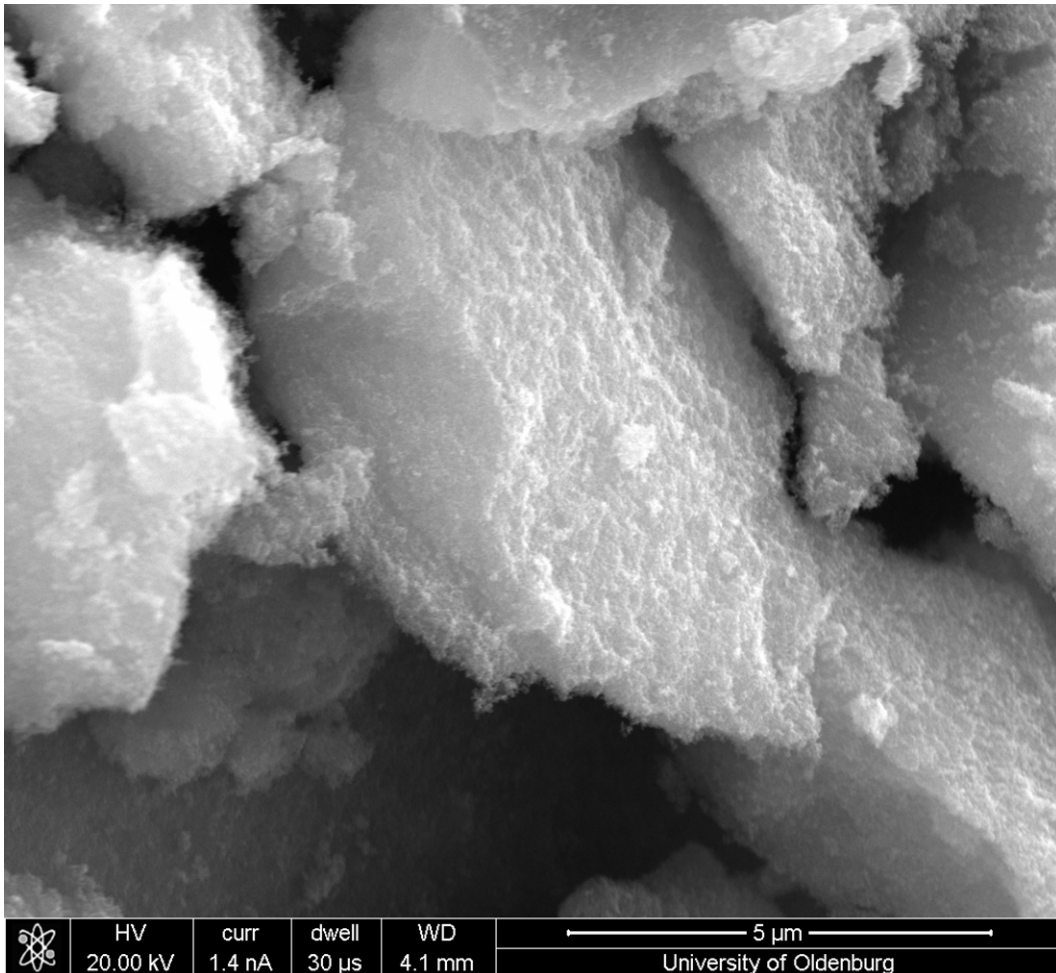


Abbildung 32: REM-Aufnahme der Titandioxidprobe mit einer Synthesedauer von 3h und einer Synthesetemperatur von 500°C.

Eine bessere Ordnung lässt sich durch die gezielte Synthese von Dünnschichtmaterialien, wie bereits zuvor in der Arbeitsgruppe versucht, erreichen.^[192-193] In dieser Arbeit soll jedoch der Einfluss der Nanopartikel auf die photokatalytischen Eigenschaften untersucht werden, sodass das pulverförmige Materialien aufgrund der leichteren Erhöhung der Katalysatormengen innerhalb der Reaktoren für die weiteren Arbeiten verwendet wurden.

5.2. Gold-Nanopartikel

Aufgrund der Vorteile der größen- und formselektiven Synthese von Gold-Nanopartikeln wurden die aufzubringenden Nanopartikel vor der Imprägnierung in einem lösungsbasierten Ansatz synthetisiert. Die bei dieser Synthese analog zur Synthese von *Mohrhusen et al.*^[93] entstehenden Nanopartikel werden für die Kompositbildung verwendet. Die Lösung der Nanopartikel im Anschluss an die Synthese besitzt eine rötliche Farbe (Abbildung 33).



Abbildung 33: Photo der Syntheselösung der Gold-Nanopartikel (nach einer Synthese von *Mohrhusen et al.*^[93]).

Um die Eignung der Nanopartikel für die Kompositbildung zu überprüfen, erfolgte eine Untersuchung der optischen Eigenschaften der Nanopartikel. Dazu wurden UV/Vis Aufnahmen der Lösung gegen Hexan als Standard aufgenommen. Das Maximum der Plasmonenresonanz der Nanopartikel konnte bei einer Wellenlänge von 517 nm beobachtet werden (Abbildung 34).

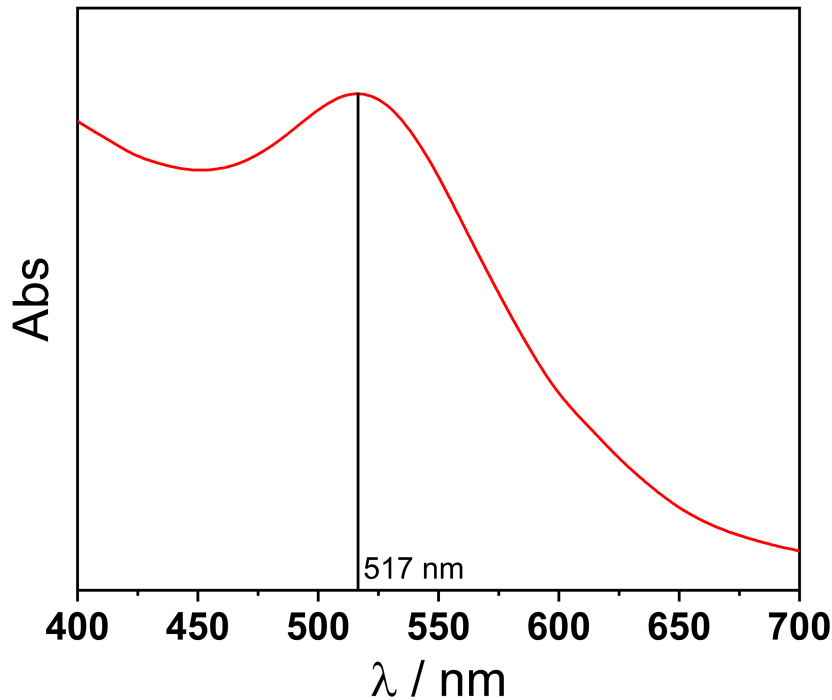


Abbildung 34: UV/Vis spektroskopische Aufnahme der Gold-Nanopartikel in einer Lösung aus Hexan.

Aus den Daten der UV/Vis spektroskopischen Aufnahmen können die Durchmesser sphärischer Partikel bestimmt werden. *Haiss et al.*^[194] konnten einen linearen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Absorption der Plasmonenresonanz, der Absorption bei der Wellenlänge von 450 nm und dem Durchmesser sphärischer Partikel beschreiben. Ebenso konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass für größerer Nanopartikel die Position der Plasmonenresonanzbande sich zu größeren Wellenlängen verschiebt. Somit lassen sich für Partikel mit einem Durchmesser d zwischen 35 und 100 nm direkt die Größe der Nanopartikel aus der Position der Plasmonenresonanz λ_{SPR} über folgende Gleichung berechnen.

$$d = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_{SPR} - 512 \text{ nm}}{6.53}\right)}{0.0216} \quad (11)$$

Da in dieser Arbeit jedoch kleinere Partikel hergestellt werden sollten und ebenso die Position der Plasmonenresonanz bei geringeren Wellenlängen, als für diese Berechnung benötigt liegt, muss die Größe der Nanopartikel über das Verhältnis der Absorption der Plasmonenresonanz und der Absorption bei 450 nm berechnet werden. Auch hier konnte von *Haiss et al.* ein Zusammenhang gefunden werden, sodass mit folgender Gleichung die Größe der Nanopartikel berechnet werden kann.^[194]

$$d = e^{\left(3.55 \frac{A_{SPR}}{A_{450 \text{ nm}}} - 3.11\right)} \quad (12)$$

Aus den gemessenen Daten für die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel ergibt sich bei einer Absorption bei 517 nm von 0.341 und einer Absorption bei 450 nm von 0.289 ein mittlerer Durchmesser der Nanopartikel von 3.3 nm. Da dieser Zusammenhang für theoretische Betrachtungen definierter Nanopartikel gefunden wurde, kann er im Gegensatz zu vielen anderen Zusammenhängen, welche experimentell für verschiedene Synthesewege von Gold-Nanopartikel in Wasser gefunden wurden, auch auf die hier verwendeten Nanopartikel in Hexan angewendet werden. Zur Überprüfung der Größe der hier verwendeten Nanopartikel erfolgten TEM-Aufnahmen dieser Partikel (Abbildung 35).

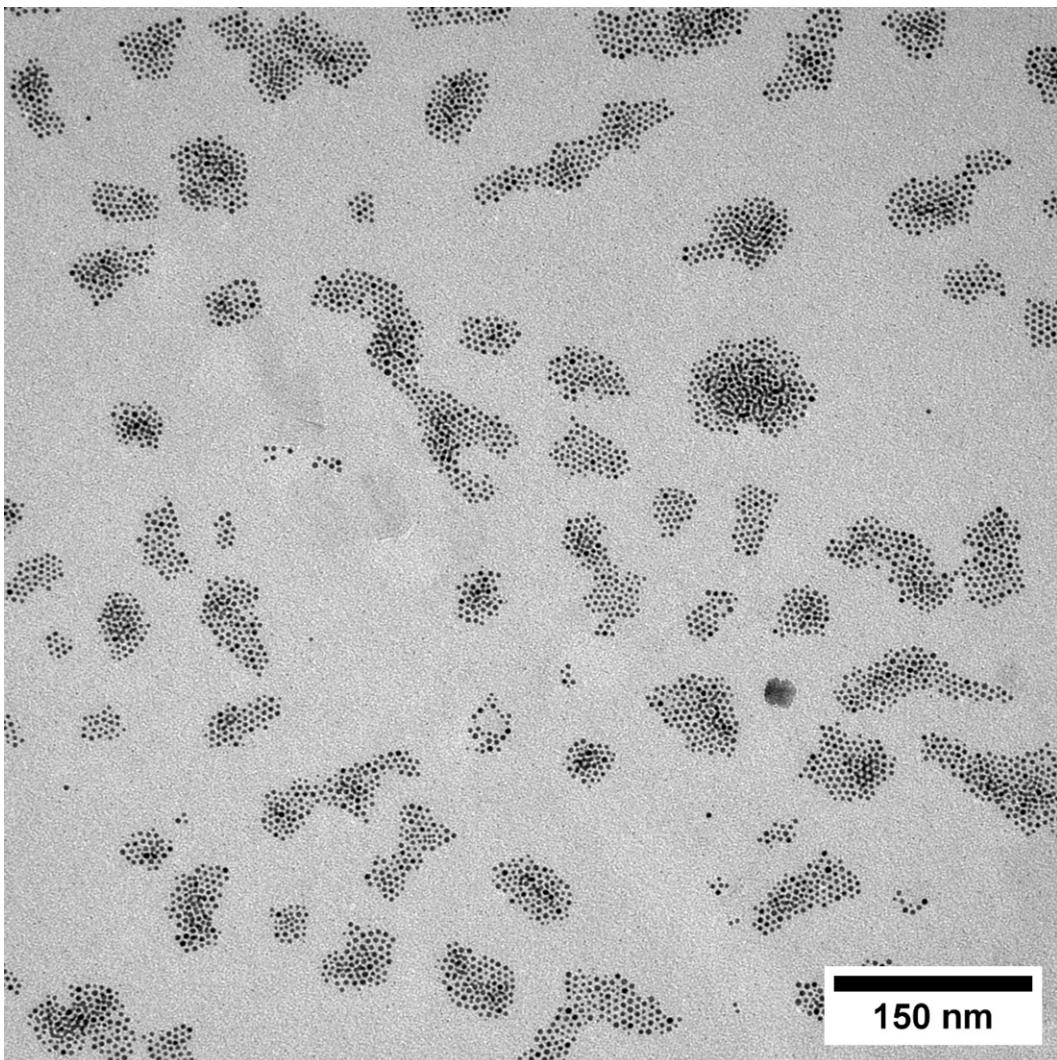


Abbildung 35: TEM-Aufnahme der Gold-Nanopartikel.

Aus diesen TEM-Aufnahmen konnte durch Ausmessen der Größe der verschiedenen Nanopartikel ebenfalls eine Größenverteilung bestimmt werden. Diese ist in

Abbildung 36 dargestellt. Dabei ergibt sich als mittlerer Durchmesser aus dem *Gauss-Fit* der gemessenen Partikeldurchmesser ein Durchmesser von 3.8 nm. Ebenso kann eine homogene Verteilung der verschiedenen Durchmesser erkannt werden. Dies zeigt deutlich, dass mit der verwendeten Synthese von *Mohrhusen et al.*^[93] analog zur Literatur größenselektiv Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser zwischen 3 und 4 nm hergestellt werden können.

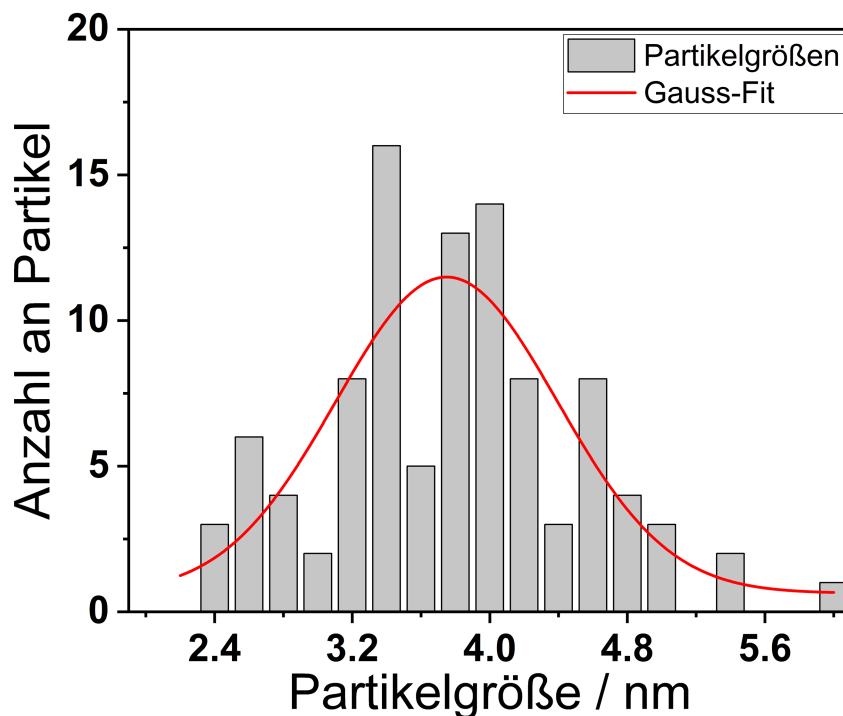


Abbildung 36: Partikelgrößenverteilung der Gold-Nanopartikel aus den TEM-Aufnahmen.

Diese Nanopartikel wurden im Anschluss für die Imprägnierung auf das bereits zuvor hergestellte mesoporöse Titandioxid verwendet und die resultierenden Katalysatoren werden in Kapitel 5.3 näher beleuchtet. Dabei soll der Fokus vermehrt auf den Eigenschaften, welche für die photokatalytische Aktivität relevant sind, liegen. Wie bereits zuvor angemerkt, muss versucht werden die geringe Größe der Nanopartikel zu erhalten, um den Übergang der Elektronen auf den Halbleiter zu optimieren.^[11, 80, 90, 114]

5.3. Komposite aus Gold-Nanopartikeln und mesoporösem Titandioxid

Die durch Imprägnierung der Gold-Nanopartikel auf dem mesoporösem Titandioxid hergestellten Komposite sollen mit den gängigen Analysemethoden charakterisiert werden. Dabei liegt der Fokus auf den Eigenschaften, die relevant für die Aktivität mit sichtbarem Licht sind. Um Veränderungen der Kristallstruktur durch die Imprägnierung oder die anschließende Wärmebehandlung zu detektieren, wurde Röntgendiffraktometrie angewandt. Dabei konnte keine Änderung der Kristallstruktur des Titandioxids nachgewiesen werden. Es handelt sich somit weiter um phasenreinen Anatas. Zudem können zusätzliche Reflexe der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur des Goldes^[195] nachgewiesen werden (durch rote Boxen in Abbildung 37 markiert). Die Intensität dieser Reflexe nimmt mit zunehmender Menge an Gold zu. Dies zeigt, dass durch die Imprägnierung und anschließende Wärmebehandlung keine Veränderung der Struktur erfolgt ist und beide Teile im Komposit nachweisbar sind. Die Berechnung der Kristallitgröße nach der Scherrer-Gleichung^[184-185] ergibt für die Anatas-Struktur 22 nm und somit eine leichte Vergrößerung der Kristallite durch die der Imprägnierung folgende Wärmebehandlung. Für die Gold-Nanopartikel dagegen kann eine Kristallitgröße^[184-185], welche der Größe der Nanopartikel entsprechen sollte, von 9 nm bestimmt werden. Dies zeigt, dass eine Agglomeration der Nanopartikel mit einem Anstieg der Größe der Partikel, durch das Entfernen der während der Synthese entstehenden stabilisierenden Aminschaale, infolge der Wärmebehandlung (und dabei verstärkter Molekularbewegung sowohl einzelner Atome als auch ganzer Nanopartikel) stattfindet.

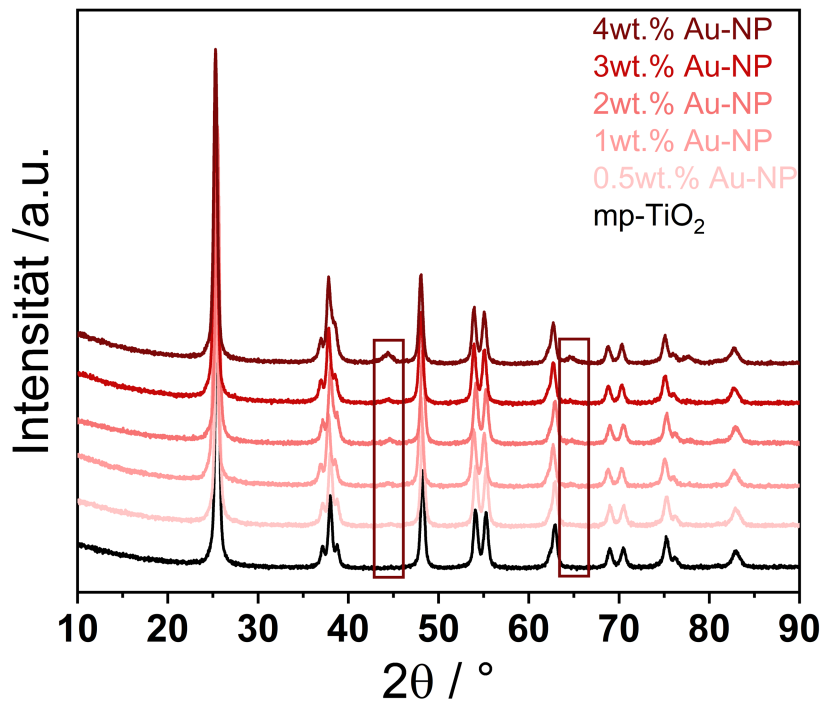


Abbildung 37: Gestapelte XRD-Aufnahmen der Komposite aus Gold und Titandioxid (Phasenzuordnung Anatas: ICSD-Code 9852^[182]; Gold (rote Boxen): ICSD-Code 53764^[195]).

Um die Entfernung der Aminschaale nachzuweisen, wurden die Sorptionseigenschaften des Kompositmaterials untersucht. Dabei zeigt sich ein sehr geringer Unterschied im Porenvolumen und der spezifischen Oberfläche zwischen dem Titandioxid vor und nach der Imprägnierung mit Gold-Nanopartikeln (Abbildung 38). Dies deutet daraufhin, dass keine Aminschaale, welche die Größe der Nanopartikel deutlich erhöhen würde, im Komposit vorhanden ist. Somit beeinflussen die geringen Mengen an Nanopartikeln im Komposit die Sorptionseigenschaften nur bedingt. Die ungeordnete Struktur der Mesoporen bleibt vorhanden und es erfolgt keine weitere Beeinflussung des Titandioxidgerüsts und somit ist weiterhin eine Erreichbarkeit der Poren für die Reaktanden und die Desorption der Reaktionsprodukte gewährleistet.

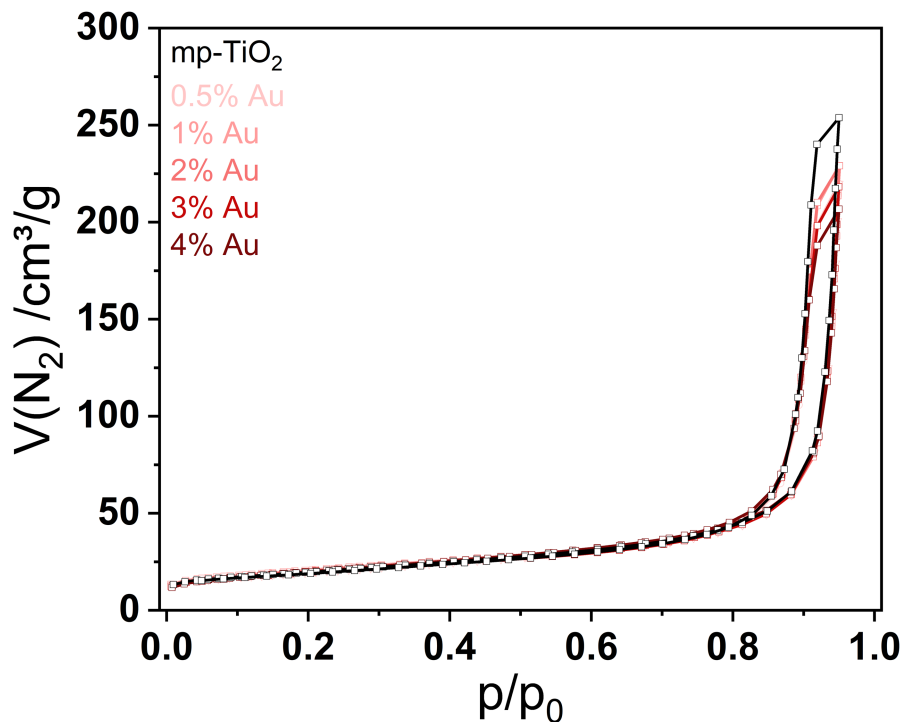


Abbildung 38: Tieftemperaturstickstoffsorptionsisothermen der Gold/ Titandioxidkomposite.

Da das hergestellte Komposit als Photokatalysator eingesetzt werden soll, ist eine Überprüfung der optischen Eigenschaften notwendig. Dabei kann durch Vorhandensein der Plasmonenresonanz der Nachweis der Gold-Nanopartikel im Komposit erbracht werden. Durch Umrechnung der gemessenen Reflektionsspektren in Absorptionen durch die *Kubelka-Munk* Funktion und Darstellung als *Tauc-Plot* (Abbildung 39) kann die Absorption des Titandioxids mit einer Bandlücke von 3.1 eV erkannt werden. Zudem ist die mit zunehmender Menge an Gold-Nanopartikeln ansteigende Absorption der Plasmonenresonanz sichtbar. Diese Absorption befindet sich bei einer Energie von 2.25 eV und entspricht somit einer Absorption mit einer Wellenlänge von 520 nm. Dies entspricht der Absorption von Gold-Nanopartikeln sphärischer Form mit einer Größe, die geringer als 20 nm ist, da diese Messmethode eine genauere Eingrenzung der Partikelgröße nicht erlaubt.^[194]

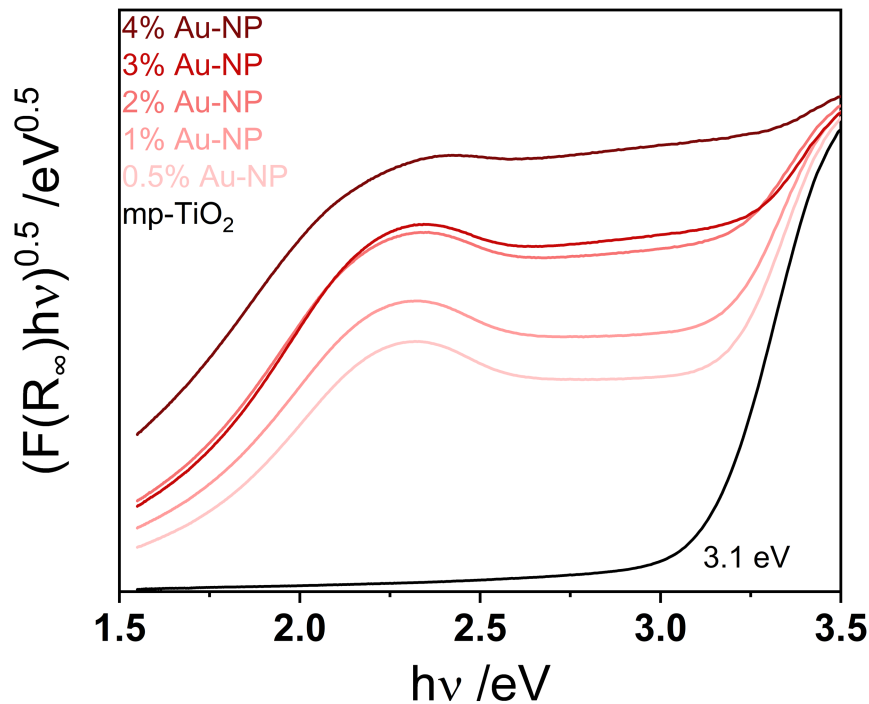


Abbildung 39: Tauc-Plot der Gold/ Titandioxidkomposite.

Die deutliche Verbreiterung der Plasmonenresonanzbande deutet auf eine Veränderung der Größe der Nanopartikel hin. Dabei ist von einer breiteren Verteilung der Durchmesser als in den Ausgangnanopartikeln auszugehen. Aufgrund der unterliegenden Absorption des Titandioxids sowie den Unterschieden in den Absorptionskoeffizienten und der Brechungsindizes je nach Position der Nanopartikel innerhalb des Komposites (durch die Beeinflussung des umliegenden Brechungsindex [TiO₂ 2.5 bis 3.8 abhängig von der Wellenlänge^[196]] durch die jeweiligen Grenzflächen innerhalb der Poren bzw. an der Oberfläche des Komposites), kann keine genauere Aussage zur Größe der Nanopartikel getroffen werden.^[197] Die Untersuchung der Nanopartikel im TEM (Abbildung 40) zeigt deutlich die sphärischen Nanopartikel mit einer Größe von ungefähr 8 nm Durchmesser. Dies entspricht den Erkenntnissen aus der Kristallitgrößenbestimmung im XRD. Zudem kann in dem Komposit der Gitterabstand von 3.47 Å für den Hauptreflex (101) von Anatas im XRD gefunden werden (Abbildung 41). Der hier gefundene Abstand entspricht dem Abstand in Sol-Gel-artig hergestellten Titandioxiden.^[198] Aufgrund der geringen Anzahl und Größe der Gold-Nanopartikel, sowie der Überlagerung des Hauptreflexes des Goldes mit einem Reflex des Anatas kann der Gitterabstand in den Gold-

Nanopartikeln nicht zweifelsfrei dem Gold zugeordnet werden. Die Signale in der FFT-Transformation des TEM-Bildes legen die Anwesenheit der Gitternetzlinien des Goldes nahe (Abbildung 42).

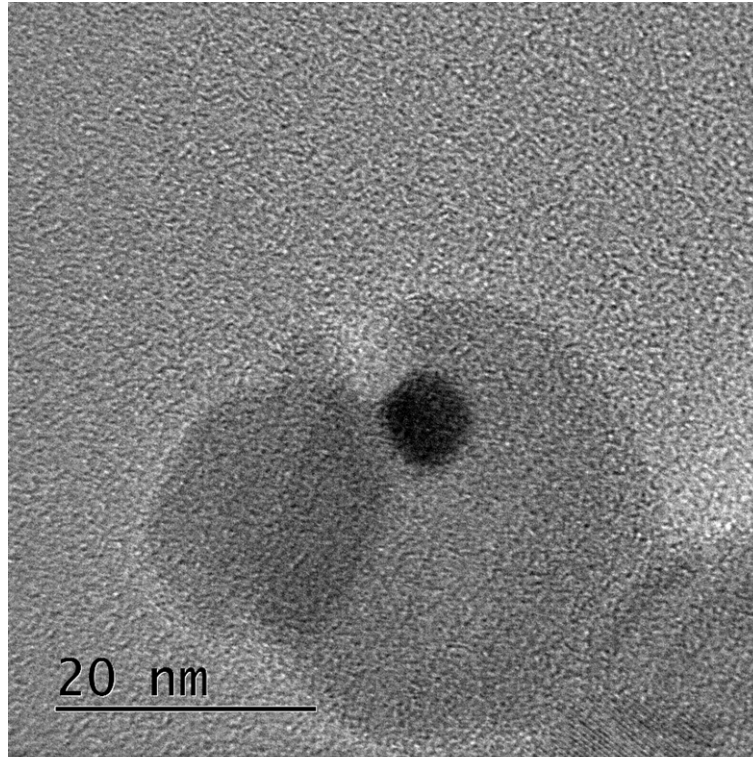


Abbildung 40: TEM-Aufnahme eines Gold-Nanopartikels (dunkler Bereich in der Bildmitte) im Komposit mit Titandioxid.

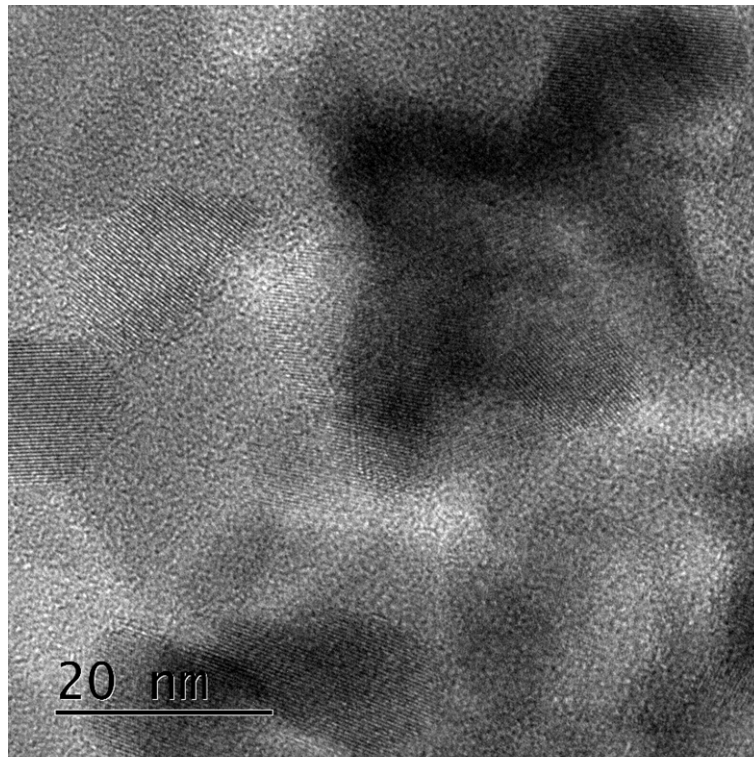


Abbildung 41: Hochaufgelöstes TEM-Bild des Komposits mit deutlich sichtbaren Gitternetzlinien der Anatase-Struktur im oberen linken Bereich.

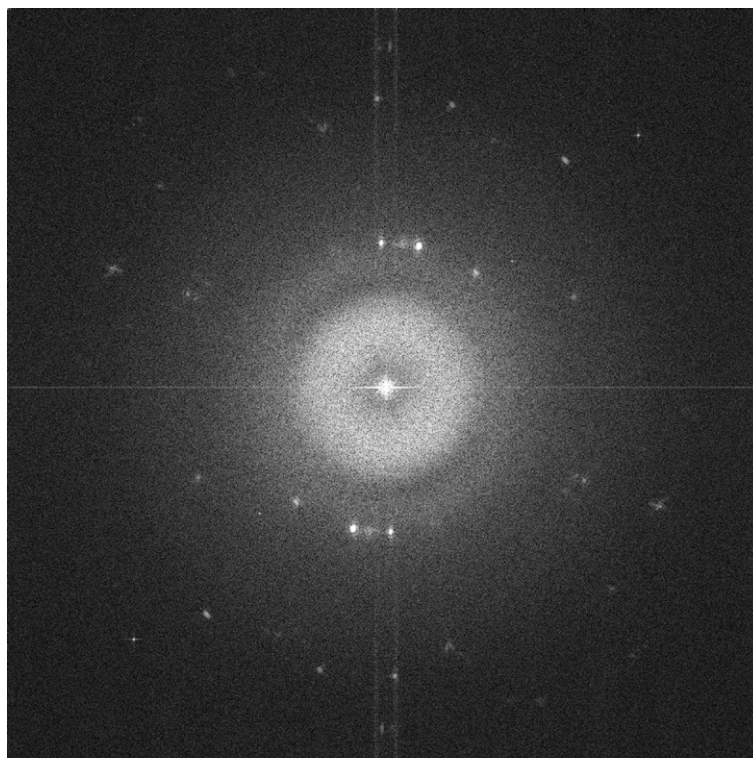


Abbildung 42: FFT-Transformation des Hochaufgelösten TEM-Bildes in Abbildung 41.

Aufgrund der geringen Elektronendichteunterschiede zwischen dem kristallinen Anatase, den kleinen Gold-Nanopartikeln und der geringen Mengen der

Nanopartikel im Komposit gestaltet sich die Aufnahme aussagekräftiger TEM-Bilder schwierig. Es können zusätzlich mehrere Nanopartikel im Größenbereich zwischen 2 und 15 nm Durchmesser durch EDX-Aufnahmen eines Partikelagglomerates nachgewiesen werden (Abbildung 43). Zudem zeigt sich, dass das Gold weiterhin als Nanopartikel im Komposit vorhanden ist. Dabei kann die homogene Verteilung der Signale des Sauerstoffs und des Titans über den gesamten Bereich des Partikels beobachtet werden. Darüber hinaus wurden keine weiteren Elemente oder Verunreinigungen in dem Komposit gefunden. Die Menge der nachgewiesenen Gold-Nanopartikel wurde zwischen 0.15 Gewichts% und 1.83 Gewichts% bei einer theoretischen Beladung von 3% (bei 100% Effizienz in jedem Syntheseschritt) für unterschiedliche Partikel in der Probe bestimmt. Dies zeigt deutlich, dass eine Bestimmung der Menge an Gold über TEM und EDX nicht sinnvoll möglich ist (durch die Struktur des Komposits aus den Nanopartikeln und somit einer inhomogenen Verteilung innerhalb der Probe). Da beim REM/EDX der Messbereich größer gewählt werden konnte (REM: 100x100 μm ; TEM: 1x1 μm), wurde für die 3% Probe ein Anteil von 0.9 Gewichts% nachgewiesen, da somit breitere Bereiche erfasst und weniger einzelne Bereiche der Probe untersucht wurden. Aufgrund der Auflösungsgrenze des verwendeten Rasterelektronenmikroskops konnten jedoch keine Nanopartikel gefunden werden. Die Struktur zeigte keine Veränderung zum reinen Titandioxid. Zum Nachweis der Größe, der im Komposit vorhandenen Nanopartikel ist somit die Analyse im TEM erforderlich, eine Bestimmung der Goldmenge benötigt die Analyse großer Bereiche mit hoher Probenmenge, sodass dafür Rem-Aufnahmen geeignet sind.

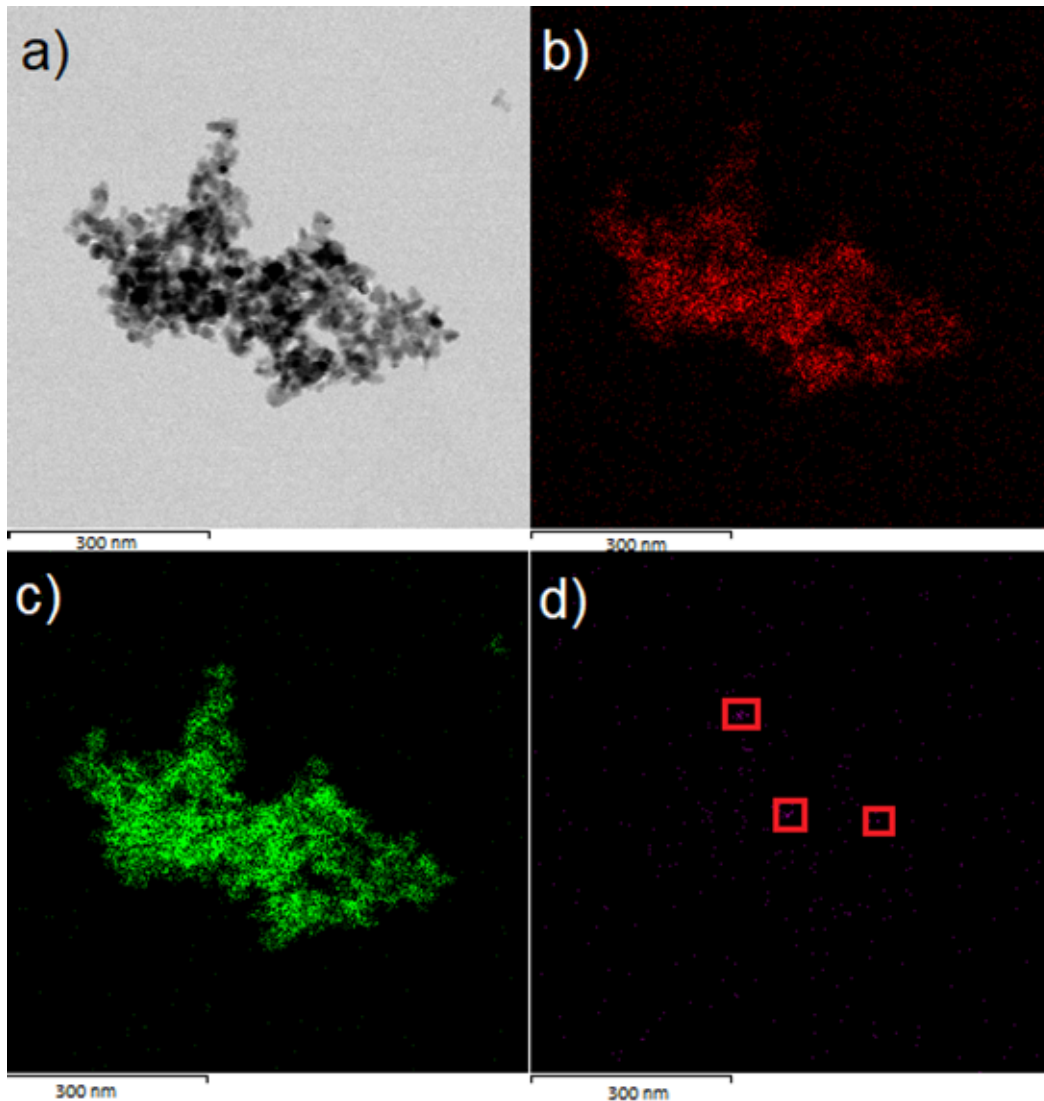


Abbildung 43: EDX-Aufnahmen des Komposites mit einer Skala von 300 nm a) Sekundärelektronenbild, b) Sauerstoff, c) Titan, d) Gold (Partikel durch Rote Boxen markiert).

Um den Oxidationszustand der Nanopartikel zu untersuchen, erfolgte eine XPS-Messung. Dabei konnten in einem Übersichtsspektrum (Abbildung 44) die Elemente Ti, O, Au und C nachgewiesen werden. Der Nachweis von Stickstoff in der Probe war negativ, sodass von einer vollständigen Entfernung der Aminreste durch die Wärmebehandlung im Anschluss an die Imprägnierung ausgegangen werden kann. Dies zeigt sich auch in dem nur sehr geringen nachweisbaren Anteil an Kohlenstoff in der Probe, welcher bei unvollständiger Entfernung des Amins deutlich größer sein müsste.

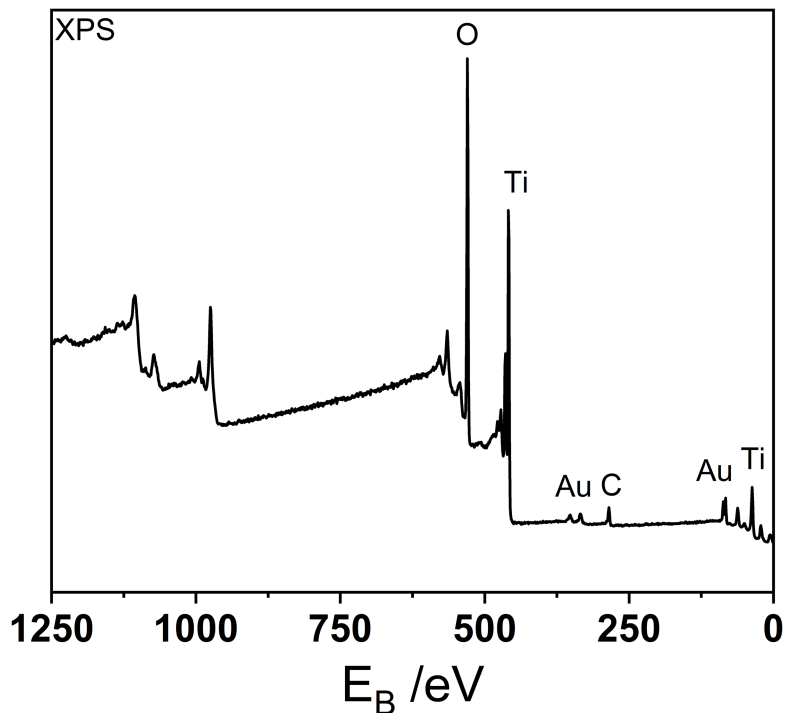


Abbildung 44: XPS-Übersichtsspektrum der 3% Au/TiO₂ Probe und den kenntlich gemachten hauptsächlich enthaltenen Elementen.

Zudem kann durch ein hochaufgelöstes Spektrum der Au 4f-Linie (Abbildung 45) nachgewiesen werden, dass nur eine Oxidationsstufe des Goldes in der Probe vorhanden ist. Diese kann im Einklang mit der Literatur der Oxidationsstufe 0 zugeordnet werden.^[199-200] Somit handelt es sich um metallische Nanopartikel in dem Komposit. Zudem stimmen ebenfalls die Signale von Titan und Sauerstoff mit der Literatur^[199] für Titandioxid in der Anatasmodifikation überein. Das Verhältnis zwischen Titan und Sauerstoff kann zu 1 zu 2 bestimmt werden. Dies entspricht ebenfalls der zu erwartenden Stöchiometrie. Aufgrund der Oberflächensensitivität der Methode XPS ist eine Quantifizierung hier ebenfalls schwierig. Tendenziell sollten (aufgrund der Struktur) die Ergebnisse jedoch zu hohe Werte für die Goldmenge innerhalb des Komposites liefern. Für Gold kann in der Probe mit einer theoretischen Beladung von 3% eine Beladung mit 1.7 Gewichts% nachgewiesen werden. Dies ist deutlich unterhalb der theoretischen Beladung, was an den nicht berücksichtigten Verlusten an Gold während der Aufreinigung der Nanopartikel liegen kann. Zudem kann im Vergleich mit den am REM ermittelten

Zusammensetzungen auf eine eher oberflächennahe Abscheidung der Nanopartikel geschlossen werden.

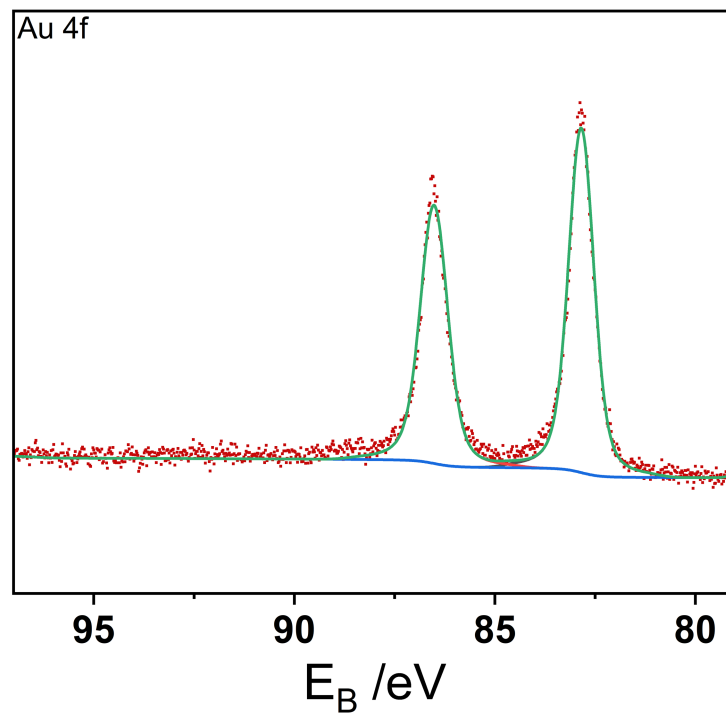


Abbildung 45: XPS-Detailspektrum der Au 4f-Linie (rote Punkte) mit Hintergrund (blau) und dem Fit des Dubletts (grün).

Um den tatsächlichen Gehalt an Gold in der Probe zu bestimmen, wurde XRF als nicht oberflächensensitive und die gesamten Partikel abdeckende Methode angewendet. Die Messung wurde am LIKAT in Rostock durchgeführt. Aus den vorhandenen Daten kann nachgewiesen werden, dass es sich unabhängig von der Beladungsmenge um ein reines Komposit aus Titan, Sauerstoff und Gold handelt. Für die verschiedenen Beladungen wurden Anteile, welche deutlich geringer, als theoretisch erwartet, gefunden (Abbildung 46).

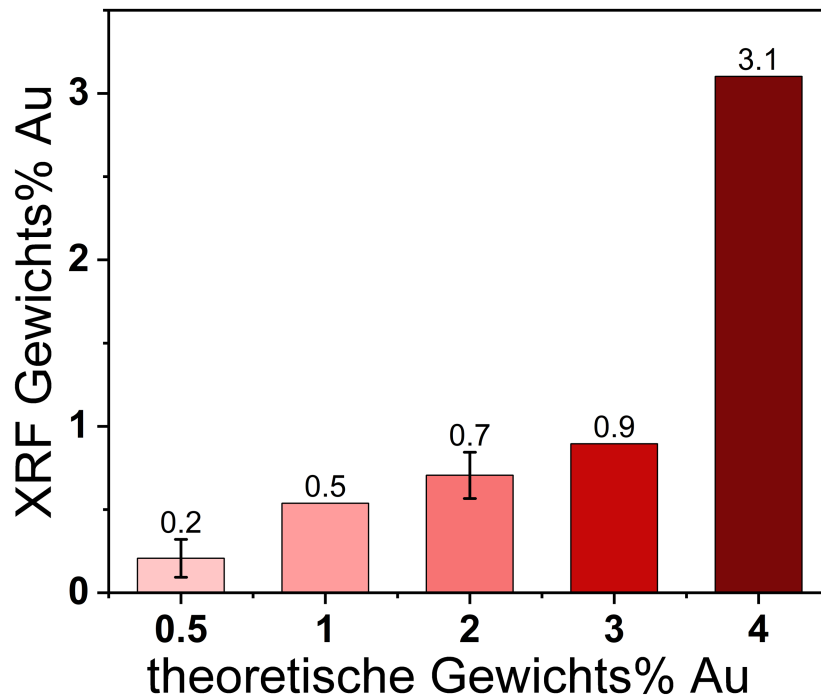


Abbildung 46: XRF-Daten der Au/TiO₂ Komposite (gemessen am LIKAT in Rostock).

Dabei zeigt sich deutlich ein Anstieg zwischen der 3% und 4% Probe. Dieser kann an einem Anstieg der Empfindlichkeit der Messmethode bei größeren Anteilen liegen. Dies kann jedoch nicht abschließend geklärt werden. Dennoch zeigt sich, dass keine 100%ige Effizienz in allen Syntheseschritten angenommen werden kann. Es ist mit einem Verlust von etwa 2/3 der Goldpartikel während der Aufreinigung der Synthese auszugehen, sodass es sich bei der Probe mit 3% theoretischem Goldgehalt um eine Probe mit 1% Gold handelt. Darüber hinaus entspricht der hier ermittelte Anteil sehr genau dem im REM ermittelten Anteil der Probe, sodass dies als tatsächlich im Komposit enthaltener Anteil angenommen werden kann. Dies ist auch die Menge, die in der Literatur^[111, 178] oftmals verwendet wird, kommerziell erhältlich ist und somit für den Vergleich mit der Literatur herangezogen wird. Für eine bessere Lesbarkeit und Verständnis der nächsten Teile dieser Arbeit wird die Nomenklatur mit der theoretischen Beladungsmenge beibehalten. Weitere spezifischere Analysen des Katalysators sollen nicht im Vorfeld diskutiert werden, sondern werden bei den jeweiligen Anwendungen diskutiert.

5.4. Benzylbromiddimerisierung

Um die Aktivität des Katalysatorkomposites zu überprüfen, wurde die reduktive Dimerisierung von Benzylbromiden untersucht. Dabei wird Benzylbromid reduktiv aktiviert, sodass Radikale gebildet werden. Diese Radikale rekombinieren anschließend zum Dimer (vgl. Kapitel 2.3.3).

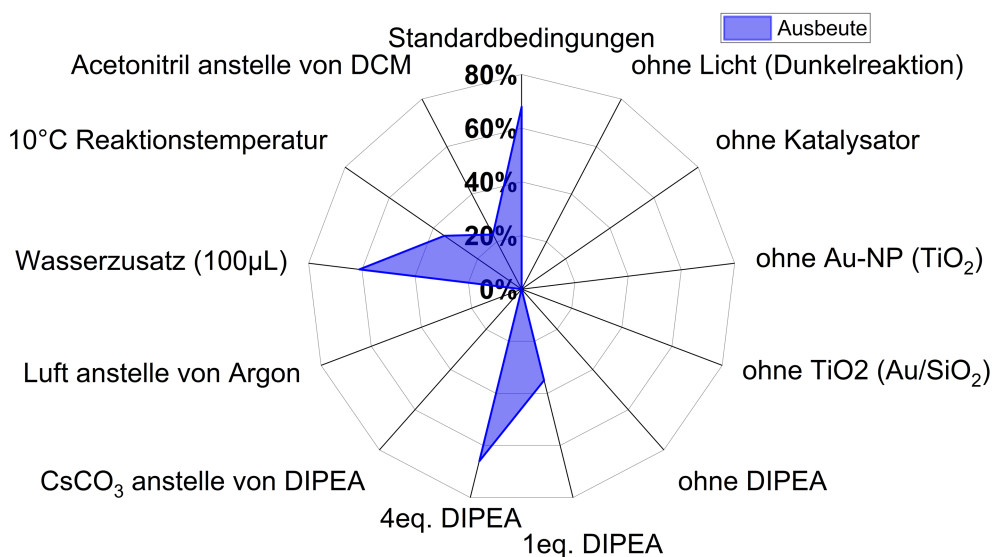


Abbildung 47: Vergleich der Ausbeuten für verschiedene variierte Parameter während der Dimerisierung von Benzylbromid.

Um zu überprüfen, ob es sich bei der gewählten Testreaktion um eine photokatalytische Reaktion handelt, wurden einige Kontrollexperimente durchgeführt (Abbildung 47). Für die Standardbedingungen konnte eine Ausbeute von 68% erhalten werden. Es zeigt sich, dass ohne die Verwendung von Licht (Dunkelreaktion) und ohne Katalysator jeweils kein Produkt erhalten werden konnte. Ebenso ist auch die Verwendung nur eines Teils des Komposites (Au-NP/ SiO₂ oder TiO₂) nicht ausreichend, um das gewünschte Produkt zu generieren. Zudem ist die Menge des Elektronendonors für die Ausbeute relevant. Eine Verringerung auf weniger als 2 eq. DIPEA führt zu einem Einbruch der Ausbeute (35%). Dies zeigt sich auch in der Bildung von Ti³⁺ (durch charakteristische Blaufärbung erkennbar; Abbildung 48) bei nicht ausreichender Menge an Elektronendonor. Eine weitere Erhöhung führt dagegen nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute (66%). Ebenso kann bei Verwendung von Cäsiumcarbonat anstelle von DIPEA kein Produkt erhalten werden. Dies kann mit den fehlenden Elektronendonor-Eigenschaften der Base Cäsiumcarbonat erklärt werden. Diese Experimente bestätigen die von *Lanterna et al.*^[29]

postulierte Verbesserung der Aktivität durch die Weiterreaktion des DIPEA mit Benzylbromid zu einem weiteren Benzylradikal (Abbildung 49). Damit wäre jedoch nur ein Äquivalent DIPEA je Dimer notwendig, aufgrund der möglichen Nebenreaktionen der Radikale und des Benzylbromids mit dem Amin und der Notwendigkeit der Absättigung der Elektronenfehlstellen des Goldes^[7], sowie der Adsorption von Aminen auf der Oberfläche von Gold^[201] werden größere Mengen (2 Äquivalente) des Amins benötigt.



Abbildung 48: Reaktoraufbau mit dem Vergleich der Reaktionslösungen mit DIPEA (links) und ohne DIPEA (rechts) nach 19.5 h Beleuchtung mit weißem Licht.

Beim Austausch der Atmosphäre oberhalb der Reaktionslösung zu Luft anstelle von Argon wird das Oxidationspotential des verwendeten Photokatalysators deutlich. In diesem Fall wird das gesamte Benzylbromid zu Benzaldehyd oxidiert. Aus diesem Grund kann kein Dimerisierungsprodukt detektiert werden. Ein Zusatz von Wasser zur Reaktionslösung führt dagegen nur zu einer geringen Verringerung der Ausbeute (61%). Somit ist die Reaktion unempfindlich gegenüber Wasser. Wird jedoch die Reaktionstemperatur auf 10 °C verringert, kann eine geringere Ausbeute von 35% erhalten werden. Da bei dieser Änderung die Selektivität der Reaktion konstant bleibt, zeigt sich hier nur der beschleunigende Effekt der höheren Temperatur, aber kein Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Reaktion und die Aktivität des Katalysators. Bei der Verwendung eines weniger radikalstabilisierendes Lösungsmittels wie Acetonitril anstelle von Dichlormethan kann nur noch eine

Ausbeute von 23 % detektiert werden. Dies zeigt deutlich, dass die stabilisierende Wirkung des Dichlormethans zu einer Verbesserung dieser Reaktion führt.

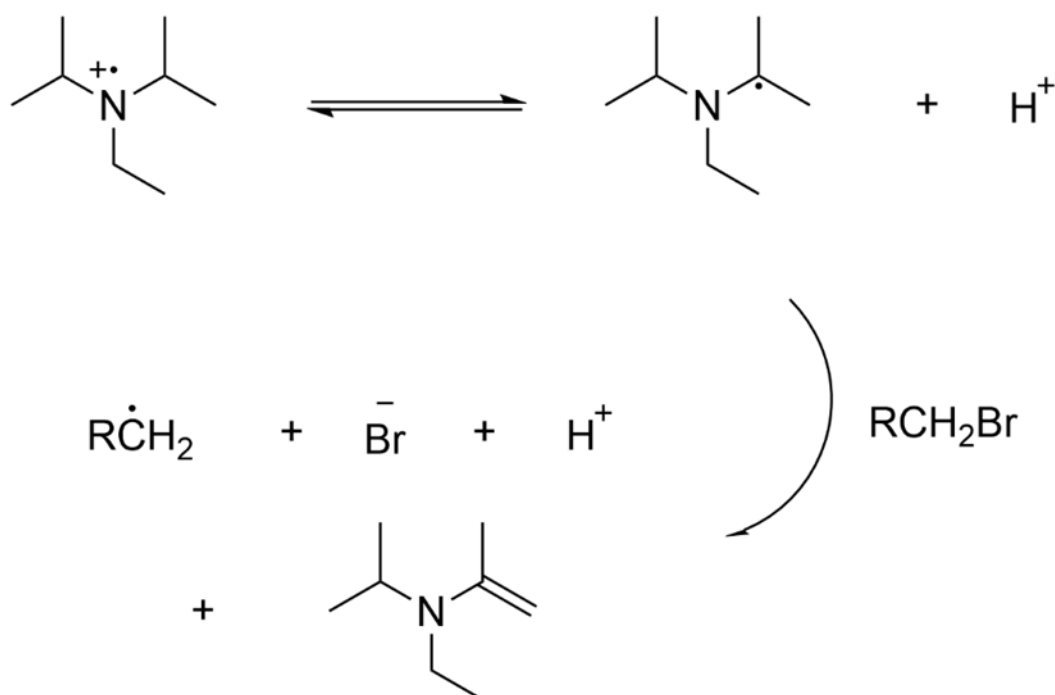


Abbildung 49: Postulierte Weiterreaktion des Radikalkations von DIPEA mit Benzylbromid (Darstellung verändert nach *Lantern*^[29] et. al.).

Verschiedene Lichtquellen wurden getestet, um den Einfluss der Wellenlänge der Beleuchtung zu untersuchen (Abbildung 50). Dabei ist der Zusammenhang der Größe der Nanopartikel mit der Resonanzwellenlänge zu beachten, sodass die Aktivität der verschiedenen Größen an Nanopartikel innerhalb des Komposits miteinander verglichen werden können. Dazu muss die optische Leistung der jeweiligen LEDs mit einbezogen werden, um Aussagen für vergleichbare Photonenzahlen und somit theoretische Anregungen zu erhalten. Unter Standardbedingungen mit der Anregung aller Nanopartikel durch die Nutzung von weißem Licht mit einer elektrischen Leistung von 1.7 W, welche einer optischen Leistung von 537 mW entspricht, ergibt sich eine Ausbeute von 68%. Bei der Nutzung von blauem Licht mit geringerer elektrischer und optischer Leistung von 1.1 W bzw. 277 mW ergibt sich nur eine leichte Verringerung der Ausbeute auf 58%. Dies zeigt, dass der Elektronenübergang für die kleinen Nanopartikel sehr gut funktioniert. So kann durch etwa der Hälfte der optischen Leistung annähernd die gleiche Ausbeute erzielt werden. Dieser besonders gute Transfer der „hot electrons“ für besonders kleine Nanopartikel zeigt sich auch in der Literatur.^[114] Zudem stehen dann im Einklang mit der

Literatur die großen Nanopartikel als Reaktionszentren und Elektronenfallen zur Verfügung. Aufgrund der guten Eigenschaften von Gold als Cokatalysator für diese Reaktion bei Anregung von Titandioxid mit UV-Licht verdeutlicht diese Beobachtung den postulierten Mechanismus (Abbildung 51) mit großen Nanopartikeln als Reaktionszentren und kleinen Nanopartikeln als Lichtabsorptionszentren.^[11, 37, 80, 90]

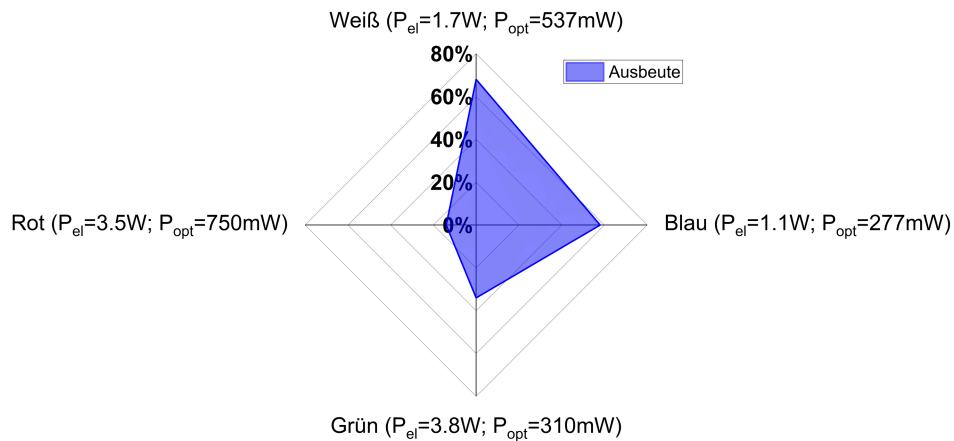


Abbildung 50: Ausbeuten unter Standardbedingungen (4% Au/TiO₂) mit verschiedenen LED-Lichtquellen.

Diese Beobachtung wird durch die Verwendung einer grünen und einer roten LED bestätigt. Diese Lichtquellen regen bevorzugt größere Nanopartikel an, sodass hier die Ausbeute deutlich verringert ist (Grün: 34%; Rot: 14%), obwohl die optische Leistung und somit auch die Photonenzahl für die jeweiligen Lichtquelle deutlich größer als bei der Verwendung von blauem Licht ist (optische Leistung: Grün: 310 mW bzw. $9.0 \cdot 10^{17} \frac{\text{Photonen}}{\text{s}}$; Rot: 750 mW bzw. $23.4 \cdot 10^{17} \frac{\text{Photonen}}{\text{s}}$; Blau: 277 mW bzw. $6.6 \cdot 10^{17} \frac{\text{Photonen}}{\text{s}}$). Aus diesen Ergebnissen resultiert der postulierte Mechanismus innerhalb des Komposites mit den kleinen Nanopartikeln als Lichtabsorbern, von denen die Elektronen durch das Leitungsband des Titandioxids zu den großen Nanopartikeln transportiert werden, welche dann als Elektronenfalle und Reaktionszentrum für die Dimerisierungsreaktion dienen (Abbildung 51).

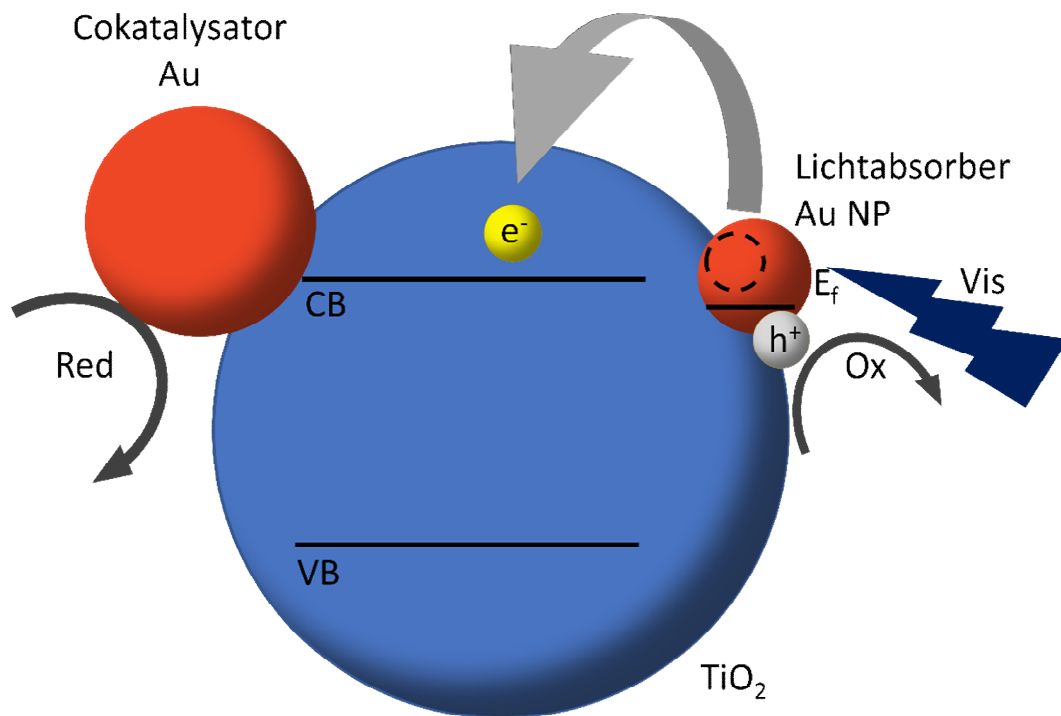


Abbildung 51: Postulierter Mechanismus innerhalb des Komposites aus Au und TiO₂.

Um diesen Mechanismus zu bestätigen, wurden für unterschiedliche Goldmengen auf Titandioxid Reaktionen durchgeführt. Es wurde geprüft ob mit der Menge auch die Selektivität verändert wird. Für diesen Mechanismus sollte eine Selektivitätssteigerung bei Erhöhung der Goldmenge erkennbar sein. Zudem sollte ebenfalls ein Anstieg des Umsatzes und der Ausbeute mit steigender Goldmenge nachweisbar sein. Dies kann für die Standardbedingungen auch so erkannt werden (Abbildung 52). So steigert sich der Umsatz von 39% für 1% theoretische Beladung mit Gold auf 80% mit einer theoretischen Beladung von 5% Gold. Dabei steigt die Selektivität ebenfalls von 28% auf 80% an. Die Selektivitäten werden hier zum einen durch die Oberflächeneigenschaften der Halbleiter, als auch durch die Gold-Nanopartikel beeinflusst. In der Literatur wurde von *Niemantsverdriet et al.*^[37] die Einsatzmöglichkeit von Gold als Cokatalysator in der klassischen Photokatalyse beschrieben. Hierbei konnte gefunden werden, dass die Adsorptionseigenschaften der verschiedenen Intermediate entscheidend für die Selektivität sind. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Bildung der Intermediate auf einer Goldoberfläche bevorzugt gegenüber von Oxidoberflächen abläuft. Dies führt in Kombination mit dem Anstieg der Menge an Gold im Komposit zur Vermutung, dass hier die Reaktion mit zunehmendem Gold von der Oberfläche des Titandioxids auf die Oberfläche des Goldes

verlagert wird. Da die kleinen Gold-Nanopartikel jedoch als Lichtabsorptionszentren dienen, stehen sie somit nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung. Da die großen Nanopartikel jedoch nicht bzw. wenig als Lichtabsorber dienen, stehen diese als Elektronensenken bei höheren Beladungen zu Verfügung, sodass an diesen Oberflächen die Reaktion ablaufen kann. Dies bestätigt den in Abbildung 51 postulierten Mechanismus. Zudem kann beim Vergleich mit der Literatur, bei der *Lanterna* et al.^[29] für einen kommerziellen Katalysator mit einer Beladung von 1% Gold einen Umsatz von 29% erhalten haben unter Berücksichtigung der tatsächlichen Goldmenge in den jeweiligen Kompositen die hohe Reaktivität (Faktor 2 für 3% theoretische und annähernd 1% tatsächliche Beladung; verglichen mit der Literatur und dem kommerziellen Katalysator^[29]) der hier hergestellten Komposite erkannt werden.

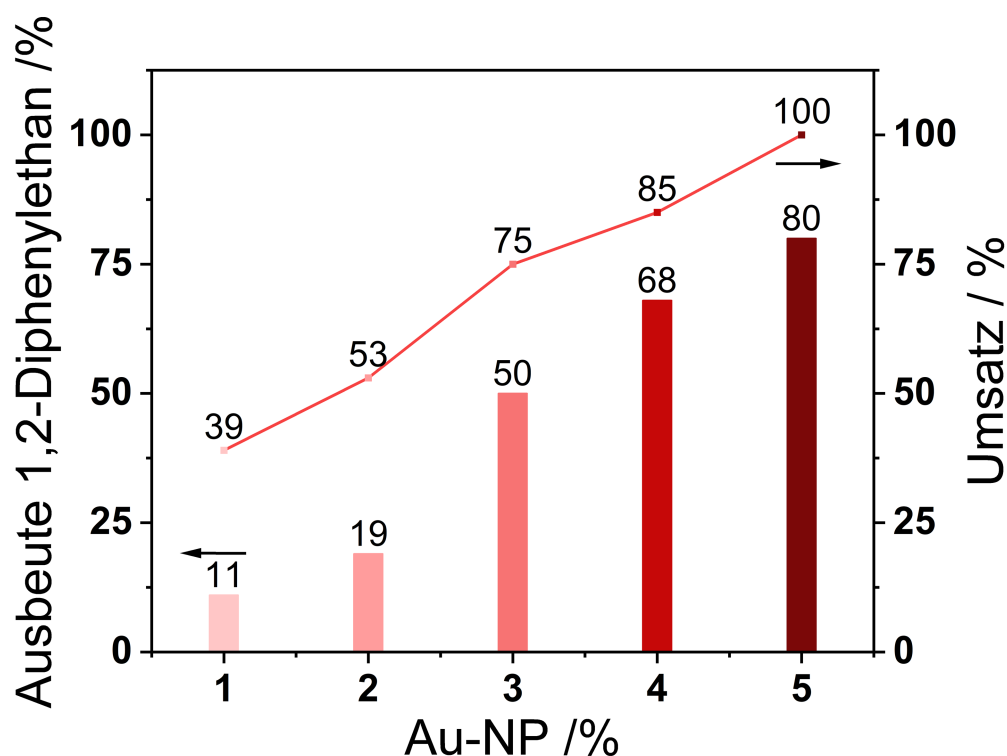


Abbildung 52: Ausbeute an Diphenylethan mit den verschiedenen Beladungen von Gold in den Kompositen.

Um die Anwendbarkeit dieser Reaktion für die organische Synthese zu testen und somit verschiedene Verbindungen durch eine einfache Reaktion zugänglich zu machen, wurden verschiedene Edukte in dieser Reaktion eingesetzt (Abbildung 53). Dabei erfolgte die Auswahl der verschiedenen Substituenten, um die breite Anwendbarkeit dieser Reaktion und des Katalysators zu demonstrieren und das

Potential dieser Reaktion zur Synthese des Strukturmotives in Naturstoffen und der organischen Synthese herzustellen.^[31-33, 202]

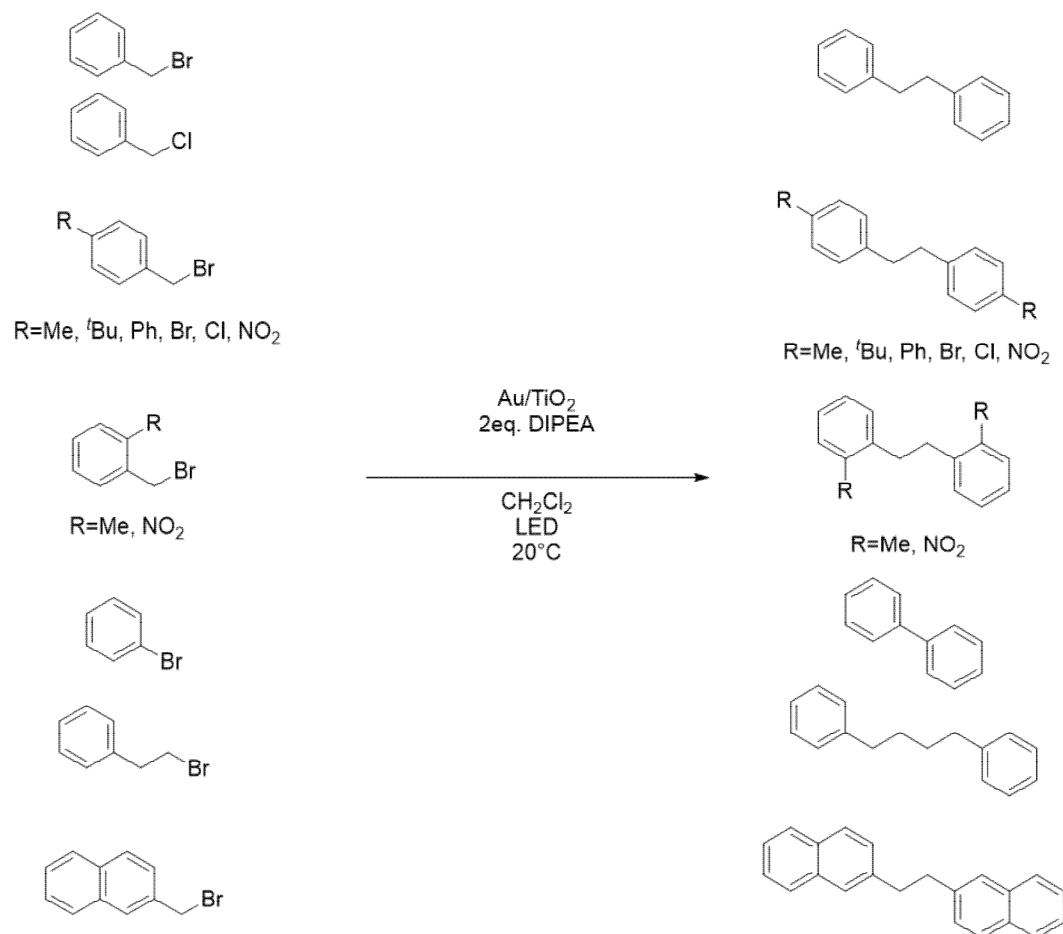
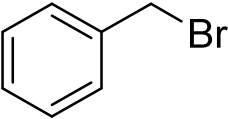
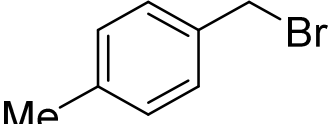


Abbildung 53: Variation der Edukte für die Dimerisierungsreaktion.

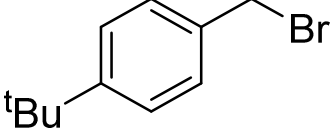
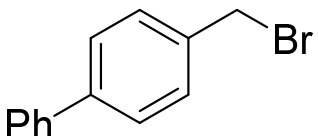
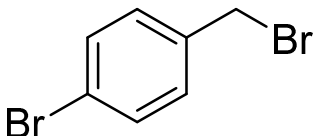
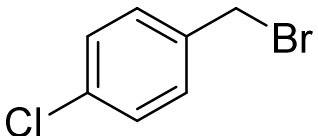
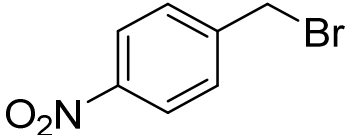
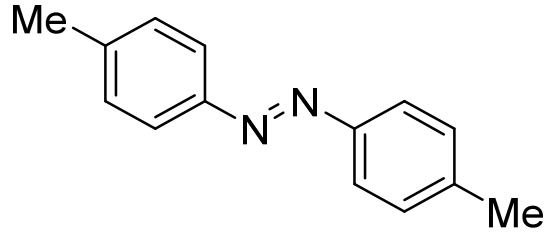
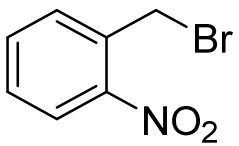
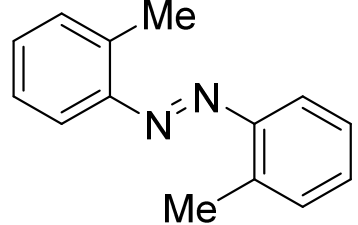
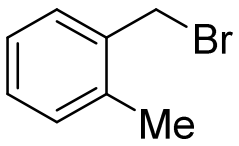
Die Variation der Edukte für die Reaktion zeigt eine breite Anwendbarkeit mit verschiedenen funktionellen Gruppen in den Edukten. Dabei zeigt sich, dass positive induktive Effekte (beispielsweise von Methyl oder *tert*-Butylgruppen) zu einer Verbesserung der Ausbeute führen. Halogensubstituenten beeinflussen die Ausbeute nicht signifikant. Große, sterisch anspruchsvoll Reste wie Phenylgruppen führen aufgrund sterischer Effekte zu einer Verringerung der Ausbeute. Naphtylbromide sind ebenfalls mögliche Edukte, aufgrund des sterischen Anspruchs ist eine leichte Verringerung der Ausbeute zu erkennen. Einzig reduzierbare Gruppen (wie beispielsweise Nitrogruppen) stören die Reaktion. Es erfolgt dabei eine Reduktion dieser Verbindungen zu den korrespondierenden Azoverbindungen. Dabei wird jedoch keine Entfernung bzw. Anregung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung beobachtet. Dies ergibt sich durch den Mechanismus dieser Reaktion, denn dabei dienen die Gold-Nanopartikel als Hydrid-Überträger, sodass zwar eine photokatalytische

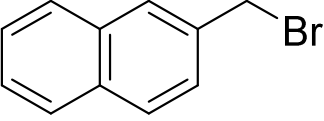
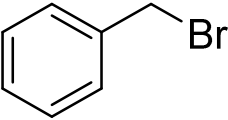
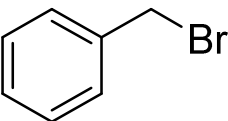
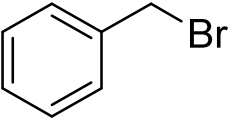
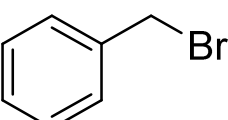
Reaktion hier abläuft, die eigentliche Reaktion aber nur durch diese Reaktion gestartet wird. Aus diesem Grunde kann aufgrund der höheren Geschwindigkeit der homogenen Reaktion keine Anregung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung erfolgen.^[108] Es findet somit hier eine Kupplungsreaktion statt, jedoch wird hier über die Stickstofffunktionalität, welche zuvor reduziert wurde, verknüpft. Dies zeigt die große Reduktionskraft dieses Katalysatorsystems. Somit ergibt sich, dass reduzierbare Gruppen im Edukt für die gewünschte Reaktion vermieden oder geschützt werden müssen. Zudem kann durch den Vergleich mit der Literatur erkannt werden, dass die Nutzung der Plasmonenresonanz der kleinen Gold-Nanopartikel die Ausbeute durch die photokatalytische Reaktion mit sichtbarem Licht verbessert. Bei größerem Einsatz an Edukten und Synthesehilfsmitteln kann auf klassischem Wege eine bessere Ausbeute erhalten werden (Tabelle 4). Aufgrund der deutlich leichteren Produktaufreinigung und der einfachen Durchführung zeigt sich hier dennoch eine sinnvolle Anwendung der Photokatalyse mit sichtbarem Licht unter Ausnutzung der Plasmonenresonanz von Gold-Nanopartikeln. In weiteren Experimenten konnte zudem gezeigt werden, dass die Gold-Nanopartikel durch Silber-Nanopartikel ersetzt werden können. Dabei wurden im Forschungspraktikum von Marvin Abraham geringere Ausbeuten erhalten.^[203] Dies zeigt jedoch die Übertragbarkeit dieses Systems auf weitere Materialien mit plasmonischen Eigenschaften.

Tabelle 4: Ergebnisse der Benzylbromiddimerisierung verschiedener Edukte unter Standardbedingungen und Vergleich mit der Literatur für vergleichbare Reaktionen.

| | Quelle | Ausbeute in % | Nebenprodukte |
|---|--------|------------------|---------------|
|  | - | 68 | |
|  | - | 65 | |

5. Ergebnisteil und Auswertung

| | Quelle | Ausbeute in % | Nebenprodukte |
|---|--------|------------------|--|
|  | - | 77 | |
|  | - | 63 | |
|  | - | 71 | |
|  | - | 65 | |
|  | - | 10 |  |
|  | - | 26 |  |
|  | - | 80 | |

| | Quelle | Ausbeute in % | Nebenprodukte |
|---|--------------------------------------|------------------|--|
|  | - | 73 | |
|  | Lanterna et al. ^[29] | 28 | Photokatalytische Reaktion mit sichtbarem Licht und kommerziellen Au/TiO ₂ Katalysator |
|  | Li et al. ^[37] | 95 | Photokatalytische Reaktion mit UV-Licht und Cu/TiO ₂ Katalysator; 2h |
|  | Dilman et al. ^[131] | 85 | Homogene photokatalytische Reaktion mit Ir(III) und einer 400nm LED; Zn als Co-Reagent zur Bildung von Zn-Organyle; 5h |
|  | Eisch et al. ^[132-133] | 100 | Klassische thermisch katalysierte Reaktion; 12-24h mit TiCl ₂ oder HfCl ₂ Katalysator |

Um die weitere Anwendbarkeit dieser Reaktion zu testen, erfolgte zusätzlich die Variation der Kettenlänge des Eduktes getestet. Dabei fanden Brombenzol und 1-Brom-2-phenylethan Anwendung. Für beide Edukte konnte kein Produkt festgestellt werden. Bei Brombenzol konnte kein Umsatz detektiert werden, sodass hier davon auszugehen ist, dass der Katalysator bei diesem Edukt nicht in der Lage ist, die C-Br Bindung zu reduzieren. Dies liegt vermutlich an der geringeren Stabilität des sich bildenden Phenylradikals gegenüber dem in den anderen Fällen besonders mesomeriestabilisierten Benzylradikals. Bei dem 1-Brom-2-phenylethan dagegen ist die Reduktion der Bindung möglich. Es kann vollständiger Umsatz detektiert

werden. Aufgrund der geringen Stabilität des entstehenden Radikals, kann in diesem Fall kein Produkt detektiert werden. Es kommt zu einer vollständigen Dekomposition der Edukte. Somit kann das Substratspektrum nicht durch Änderung der Kettenlänge erweitert werden, da hier entweder die Grenzen der Reduktionspotentiale erreicht werden oder aber die Stabilisierung der jeweiligen Radikale durch das Lösungsmittel nicht mehr ausreichend ist. Dies ist auch im Einklang mit den vorherigen Ergebnissen und der Literatur, welche besagt, dass die Stabilisierung der Radikale von zentraler Bedeutung für die Bildung der Produkte ist. Dabei spielen sowohl das Lösungsmittel als auch die Oberfläche des Katalysators eine entscheidende Rolle.^[29, 37] Weiterhin stellt sich die Frage, ob die Reaktion auch ohne das Brom, sondern mit einem anderen Halogen als Substituent in der Benzylposition stattfinden kann. Aufgrund der Reaktivitäten und der Reduktionspotentiale ist keine Reaktion mit dem Chlorid zu erwarten. Für das Iodid sollte eine Reaktion erkennbar sein.^[204] Dies entspricht auch den Beobachtungen, wobei kein Umsatz für das Benzylchlorid nachweisbar ist. Die Verwendung des Benzyljodid führt zu geringen Änderungen der Ausbeute (55% vs. 68%) verglichen mit der Verwendung von Benzylbromid.

Für eine Nutzung dieser Reaktion in der synthetischen Chemie ist die Wiederverwendbarkeit des Katalysators essenziell. Dazu wurden Experimente zum erneuten Einsatz des aus der Reaktionslösung entfernten und getrockneten Katalysators durchgeführt. Dabei wurde der Katalysator für die gleiche Reaktion erneut eingesetzt. Dabei konnten zwei Wiederholungsreaktionen durchgeführt werden, da im Anschluss an diese dritte Reaktion nur noch verschwindend geringe Mengen an Katalysator zurückgewonnen werden konnten. Hauptsächlich wird der Katalysator beim Trocknen im Zentrifugenrohr verloren. Es konnten keine Rückstände in der Reaktionslösung erkannt werden. Für eine sinnvolle Einordnung der Wiederverwendbarkeit muss die tatsächlich noch eingesetzte Menge an Katalysator berücksichtigt werden, da mit geringere Katalysatormenge auch ein geringerer Umsatz aufgrund der geringen Anzahl an Reaktionszentren (infolge des Komposites, in dem nur wenige Prozent des Materials den Lichtabsorber darstellen) vermutet werden kann. Für die Dimerisierung von 2-Methylbenzylbromid kann bei Verwendung von 25 mg frischem Katalysator eine Ausbeute von 80% erhalten werden. Im zweiten Durchlauf ist nur noch eine Ausbeute von 59% vorhanden. Die eingesetzte

Katalysatormasse reduzierte sich jedoch auf 19 mg, sodass sich eine umgerechnete Ausbeute pro 25 mg Katalysatorkomposit von 78% ergibt. Dies entspricht der gleichen Ausbeute wie bei der ersten Reaktion. Ein erneuter Durchlauf mit den verbliebenen 15 mg ergab eine Ausbeute von 55%, welche auf 25 mg umgerechnet 90% entspricht. Dies zeigt sehr deutlich, dass der Katalysator auch bei der mehrmaligen Durchführung der Reaktion nicht an Aktivität verliert und mindestens dreimal für die gleiche Reaktion verwendet werden kann.

Um den bisherigen Mechanismus weiter zu verstehen, wurden Versuche mit Gold-Nanopartikeln, welche größer als die bisher verwendeten Nanopartikel sind durchgeführt. Zudem wurde der Einfluss des Halbleiters durch die Variation des Halbleitermaterials untersucht. Dabei wurde jeweils die Standardreaktion der Dimerisierung von Benzylbromid durchgeführt. Um einen guten Vergleich der verschiedenen Materialien bekommen zu können, wurden die jeweiligen Katalysatoren mit einem theoretischen Goldanteil von 3% hergestellt und verwendet. Bei der Herstellung zeigte sich jedoch bereits, dass bei der Imprägnierung keine vollständige Entfärbung und somit Beladung für die verschiedenen Materialien möglich war (Abbildung 54). Beim hier genutzten Titandioxid konnte dies jedoch erzielt werden. Somit ist auch von einer deutlich geringeren Beladung im Vergleich zur theoretischen Beladung auszugehen.



Abbildung 54: Imprägnierung verschiedener Halbleitermaterialien mit Gold-Nanopartikeln.

Zum Vergleich der verschiedenen Katalysatorsysteme wurden die Ausbeuten der verschiedenen Reaktion in Tabelle 5 dargestellt. Wenn kein Halbleiter verwendet wird, dann kann kein Umsatz bzw. keine Ausbeute an Produkt erhalten werden. Wenn das Potential des Leitungsbandes des Halbleiters nicht passend ist, um die Elektronen aus dem Gold aufzunehmen (Leitungsbandpotential unterhalb des Fermi Niveaus von Gold-Nanopartikeln) (vgl. Abbildung 55), dann kann (Beispiel WO_3) ebenfalls kein Umsatz und keine Ausbeute erhalten werden.

Tabelle 5: Vergleich verschiedener Kompositmaterialien im Komposit mit Gold-Nanopartikeln für die Dimerisierung von Benzylbromid.

| 3% Au auf | Umsatz in % | Ausbeute in % | Selektivität in % |
|---|--------------------|----------------------|--------------------------|
| mp-TiO ₂ (Standard) | 75 | 50 | 67 |
| Aeroxide P25 | 58 | 38 | 65 |
| Hombikat UV100 | 21 | 6 | 28 |
| Rutil | 25 | 6 | 24 |
| ZnO | 21 | 5 | 24 |
| WO ₃ | 0 | 0 | 0 |
| C ₃ N ₄ | 20 | 9 | 46 |
| SiO ₂ | 0 | 0 | 0 |
| Große NP (>25 nm; Citratbasierte Syntheseroute ^[205]) auf mp-TiO ₂ | 20 | 3 | 15 |

Für die anderen verwendeten Halbleiter können jeweils geringe Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 5). Dies zeigt die breite Einsetzbarkeit der Plasmonischen Photokatalyse. Jedoch wird deutlich, dass das hier hergestellte Titandioxid aufgrund der strukturellen Eigenschaften am besten für diese Reaktion und die Plasmonische Photokatalyse ist. Deutlich wird zudem, dass die Kombination mehrerer Halbleiter (P25) zu einer Verbesserung (wie bei der klassischen Photokatalyse durch die verbesserte Ladungsträgertrennung) führen kann. Ein optimal designter Katalysator kann jedoch noch bessere Ausbeuten erzielen. Ebenso wird der bereits in der Literatur^[11, 80, 90, 114] beschriebenen Vorteil kleiner Nanopartikel beim Transfer der

Elektronen auf den Halbleiter durch die Reaktion mit großen (≈ 15 nm im Durchmesser) Nanopartikeln als Lichtabsorber deutlich nachgewiesen, da hierbei der Umsatz sowie die Ausbeute deutlich verringert sind.

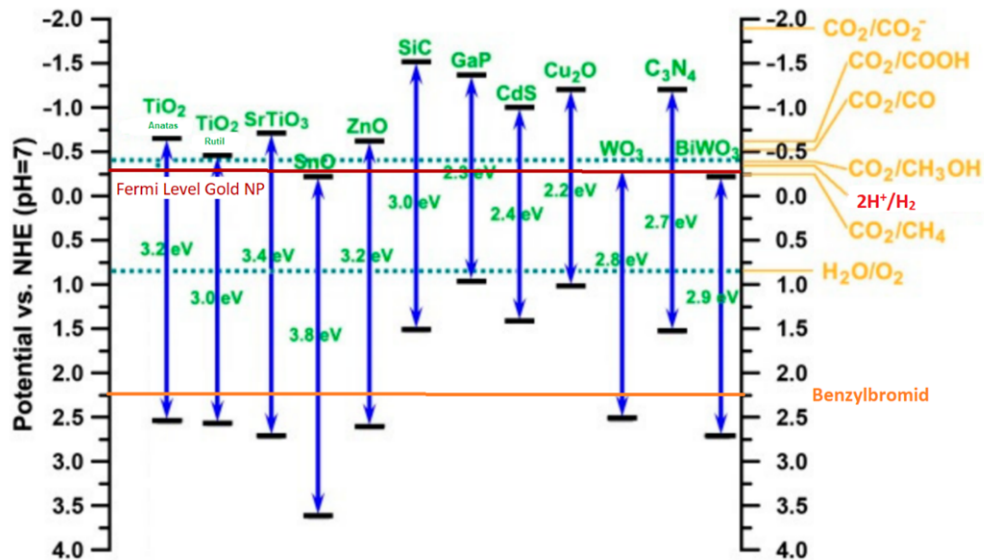


Abbildung 55: Bandstrukturen ausgewählter Halbleiter (Abbildung verändert nach Song *et al.*^[206]; Kiyonaga *et al.*^[115] und Roth *et al.*^[204])

Insgesamt zeigt sich bei dieser Reaktion deutlich, dass die Plasmonische Photokatalyse, mit einem Elektronentransfer in das Leitungsband des Halbleiters, mit dem hier vorliegenden System möglich ist. Dieses System bietet viele Vorteile für diese Reaktion, so kann der Katalysator nach der Reaktion einfach abgetrennt werden. Zudem können viele verschiedenen Substrate eingesetzt werden, was für eine große Flexibilität bei der Durchführung dieser Reaktion in der Synthese von Naturstoffen spricht. Im Komposit lässt sich das Titandioxid gegen andere Halbleiter austauschen. Beim Austausch des Titandioxids muss jedoch die Position des Leitungsbandes der Halbleiter berücksichtigt werden. Ebenso sollten die Vorteile des modifizierten Titandioxids als Reservoir für Reaktanden, die Verhinderung einer Legierungsbildung bei unterschiedlichen Metallen für die jeweiligen Reaktionspartikel sowie der Triebkraft des Elektronentransfers weg vom Gold berücksichtigt werden. Das Gold kann ebenfalls gegen Silberpartikel ausgetauscht werden. Beim Austausch des Goldes müssen die schlechteren plasmonischen Eigenschaften der Ersatzmetalle (Ag, Cu) beachtet werden. Somit zeigt sich hier eine breite Variationsmöglichkeit, für optimale Ergebnisse hat sich die hier verwendete Kombination bewährt.

5.5. Wasserstoffproduktion

Als zweite Testreaktion wurde die Produktion von Wasserstoff ausgewählt. Bei dieser Reaktion sollen durch sichtbares Licht die Protonen im Wasser reduziert und Wasserstoff gebildet werden. Dies kann die Plasmonenresonanz der Gold-Nanopartikel in Kombination mit dem Halbleiter Titandioxid geschehen. Dabei können auch zusätzlich Cokatalysatoren (Pd, Rh) verwendet werden. Dieses Kapitel beschreibt die verschiedenen Wege zur Produktion von Wasserstoff aus wässrigen Lösungen mit Elektronendonoren. Dabei muss beachtet werden, dass dieses Komposit keine vollständige Wasserspaltung mit sichtbarem Licht ermöglichen kann, da das Fermi-Niveau des Goldes oberhalb des Oxidationspotentials des Wassers liegt (vgl. Abbildung 55). Somit ist der Einsatz von Elektronendonoren notwendig. Dabei zeigt sich, dass aus den gängigen Elektronendonoren Amine aufgrund der Oxidationspotentiale am geeignetsten sind. Andere getestete Elektronendonoren (Methanol bei verschiedenen pH-Werten, Natriumcitrat bei verschiedenen pH-Werten, Citronensäure, Ascorbinsäure, Glycerin) konnten entweder keine quantifizierbare Aktivität liefern, da das Oxidationspotential zu niedrig ist^[204] oder bilden Komplexe mit dem Titandioxid und beeinflussen somit die Bandlücke hin zu sichtbarem Licht.^[143, 198, 207] Beides ist hier für den zweifelsfreien Nachweis der Aktivität durch die Plasmonenresonanz nicht gewünscht. Einige Publikation legen jedoch nahe, dass ein Komposit aus Gold und Titandioxid eine komplette Wasserspaltung (OWS) oder die Oxidation von Methanol durchführen kann. Dies hat sich mit dem hier untersuchten Komposit nicht bestätigen lassen. Zudem konnte in der Literatur nicht der zweifelsfreie Nachweis der exklusiven Anregung mit sichtbarem Licht erbracht werden.^[111, 208-209] Aus diesem Grunde ist davon auszugehen, dass dieses Komposit entsprechend der Bandstruktur und der Lage der Potentiale nicht in der Lage ist eine OWS durchzuführen. Für die folgenden Messungen wurde Triethanolamin (TEOA) als Elektronendonor in einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 10 Volumen% verwendet.

Als erstes wurden die verschiedenen Beladungen unter Verwendung zweier blauer LEDs untersucht. Dabei konnte für höhere Beladungsmengen (ab 2% theoretischer Beladung, welche 0.7% tatsächlicher Goldmenge entsprechen) eine mess- und quantifizierbare Aktivität nachgewiesen werden (Abbildung 56). Geringere Beladungsmengen zeigen nur sehr geringe bis keine Aktivität (begründet durch die

Detektionsgrenze des Gaschromatographen; Anteil am Gasstrom ist kleiner als 50 ppm Wasserstoff), sodass hier keine quantifizierbaren Daten oberhalb der Quantifizierungsgrenze erhalten werden konnten. Bei der Nutzung zweier grüner oder roter LEDs konnte keine Aktivität nachgewiesen werden. Dies bestätigt die bereits zuvor diskutierte Eigenschaft kleiner Nanopartikel besser für die Injektion der Elektronen in das Leitungsband des Halbleiters geeignet zu sein.^[11, 80, 90, 114] An dieser Stelle werden auch die verbesserten Cokatalysatoreigenschaften bei höheren Beladungsmengen bestätigt (vgl. Kapitel 5.4). Bei der Nutzung zweier weißer LEDs konnten vergleichbare Aktivitäten wie bei der Nutzung blauer LEDs gemessen werden, obwohl die optische Leistung deutlich größer ist. Dies bestätigt erneut, dass kleine Nanopartikel essenziell für die Injektion der Elektronen ins Leitungsband sind und die verbleibenden großen Nanopartikel durch die geeignete Wahl der Beleuchtungsquelle nicht angeregt werden sollten, damit sie als Cokatalysatoren fungieren.

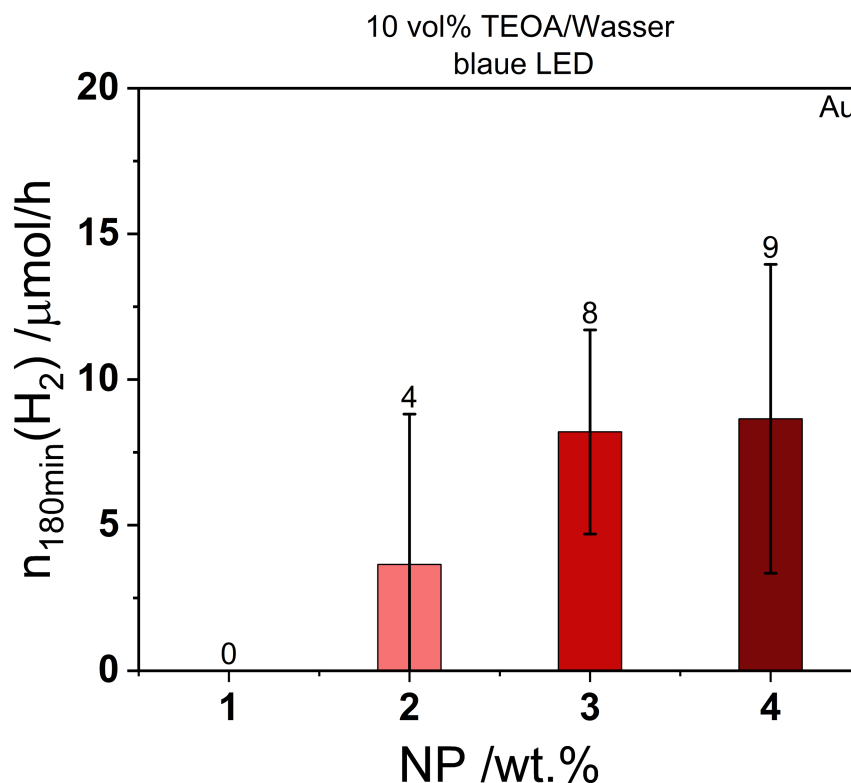


Abbildung 56: Konstante Wasserstoffproduktionsraten nach 180 Minuten Beleuchtung verschiedener Komposite aus Gold und Titandioxid mit unterschiedlicher Beladung.

Da die hier gezeigten Aktivitäten gering erscheinen, muss hier berücksichtigt werden, dass die Komposite nur geringe Mengen an theoretisch anregbaren

Lichtabsorbern enthalten. Wenn diese geringen Mengen (2-4% des Komposites bestehen theoretisch aus Gold) berücksichtigt werden, ergeben sich für die jeweiligen Komposite Aktivitäten von 2.0-2.6 mmol/(h·g). Dies zeigt sehr deutlich das hohe Potential dieser Komposite, welches hier durch die geringe Menge in der absoluten Darstellung etwas verzerrt wird. Ebenfalls entspricht dies der in der Literatur von Priebe *et al.* optimierten Aktivität (2.4 mmol/(h·g) bei einer Beladung mit 0.93 % Gold) eines Komposites, welches zusätzlich Rutil für eine Verbesserung der Aktivität enthält.^[119] Dieses Komposit nach Anregung mit UV-Licht liefert dieselbe Aktivität bezogen auf das anregbare Material. Dies verdeutlicht, dass Teile des Goldes hier als Cokatalysator wirken und eine Verbesserung der Ladungstrennung bewirken. Ebenso ergibt sich hieraus auch die Möglichkeit der Nutzung besserer Cokatalysatoren (Rh, Pd) für die Wasserstoffentwicklung, da Gold nur als moderat guter Cokatalysator (aufgrund der zu hohen Bindungsenergie für die Wasserstoffatome^[210]) für diese Reaktion angesehen werden kann.^[116, 208] Aus diesem Grund wurden weitere Komposite mit zusätzlichen Cokatalysatoren hergestellt. Dabei erfolgte die Abscheidung von Palladium durch Imprägnierung vorher synthetisierter Nanopartikel, analog der Synthese der Gold-Nanopartikel^[93], und die Abscheidung von Rhodium durch Photodeposition^[9, 44-45, 48] mit sichtbarem Licht. Die Ergebnisse sind im Folgenden für eine theoretische Beladung mit 3% Gold dargestellt, da diese Menge zur höchsten Aktivität geführt hat und die tatsächliche Beladung der oft in der Literatur^[29, 211-212] verwendeten Beladung von 1% entspricht. Als erstes erfolgte die Untersuchung der Komposite mit den zuvor synthetisierten Palladium Nanopartikeln. Dabei zeigt sich eine Erhöhung der Aktivität (Abbildung 57). Umgerechnet auf die anregbare Menge an Gold ergibt sich eine maximale Aktivität von 5.7 mmol/(h·g) für ein Komposit aus 3% Au, 1% Pd und Titandioxid mit zuvor hergestellten Nanopartikeln. Es zeigt sich deutlich, dass durch den Einsatz des besseren Cokatalysators Pd (aufgrund der besser ausbalancierten Verhältnisses der Bindungsstärke der Wasserstoffatome^[210]) die Aktivität dieses Komposites für die Wasserstoffentwicklung erhöht wird.

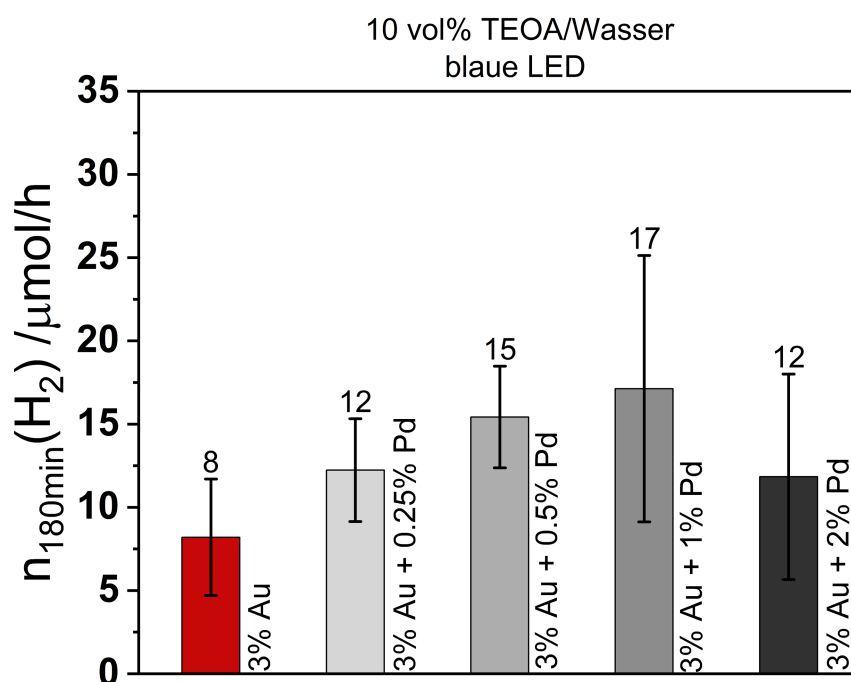


Abbildung 57: Konstante Wasserstoffproduktionsraten nach 180 Minuten Beleuchtung verschiedener Composite mit Palladium als Cokatalysator.

Da auf die Calcination zur Entfernung der stabilisierenden Aminschaale aus der Synthese der Pd-Nanopartikel verzichtet wurde, war eine Analyse mittels XPS notwendig. Aus dieser Analyse wird deutlich, dass die Aminschaale nach der Imprägnierung ohne zusätzlich Hitzeeinwirkung durch eine Calcination weiterhin vorhanden ist. Dies zeigt sich im Stickstoffsignal (Abbildung 58) bei einer Bindungsenergie von 398.8 eV, welches Aminem auf metallischen Nanopartikeln zugeordnet werden kann.^[93, 213] Ebenso kann dies in einer Verringerung des Porenvolumens von 0.4 cm³/g auf 0.3 cm³/g erkannt werden. Zudem zeigt sich, dass bereits eine partielle Oxidation der Nanopartikel stattgefunden hat. Im Palladium 3d Spektrum (Abbildung 59) können zwei Signale detektiert werden. Diese können metallischem Palladium (335.3 eV) und einer partiellen Palladiumoxidschicht auf metallischem Palladium (336.6 eV), welche sich leicht von reinen PdO-Partikeln (337 eV) unterscheidet, zugeordnet werden.^[214] Somit zeigt sich auch hier schon die Oxidationsempfindlichkeit des Palladiums als Nanopartikel. Da jedoch die Aminschaale für weitere Testreaktionen wie die hochreine Gasphasenphotokatalyse entfernt werden sollte, wurde der Katalysator einer Wärmebehandlung bei 300°C für 3h unterzogen.

In Abbildung 58 ist deutlich zu erkennen, dass die verbleibende Aminschale durch die Wärmebehandlung entfernt werden kann. In dem resultierenden Palladiumspektrum (Abbildung 60) zeigt sich die vollständige Oxidation, sodass nur noch oxidisches Palladium (337.0 eV) zu sehen ist.^[215] Diese Beobachtung wird durch die Röntgendiffraktometrie bestätigt. Dabei kann ebenfalls die Oxidation bzw. die Bildung von Palladiumoxid nachgewiesen werden (Abbildung 61). Ebenfalls ändert sich durch diese Wärmebehandlung die Plasmonenresonanz des Komposits, wobei die Intensität verringert wird. Dies führt dazu, dass mit der wärmebehandelten Probe keine Aktivität für die Wasserstoffentwicklung detektiert werden kann. Auch eine vorherige Reduktion durch die Anregung mit UV-Licht führt nicht zu einer Aktivität mit sichtbarem Licht (durch die in-situ Reduktion). Dies deutet darauf hin, dass mit einer Agglomeration der Nanopartikel, welche die Plasmonenresonanz negativ beeinflusst, zu rechnen. Dies führt zu einer Verschlechterung des Elektronentransfers. Bestätigt wird dies durch die XRD-Verfeinerung, welche eine Vergrößerung der Kristallitgröße auf 20 nm für die Goldpartikel nahelegt (Abbildung 61).

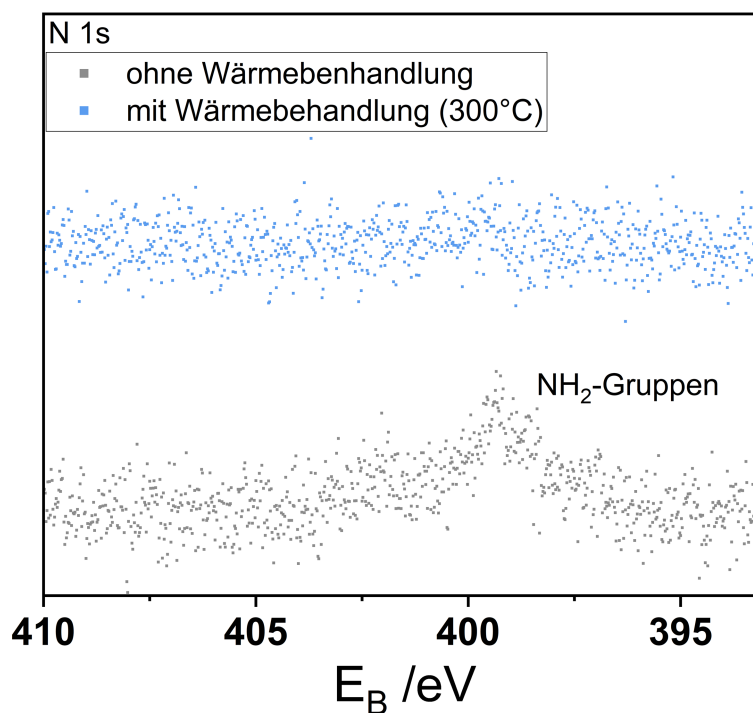


Abbildung 58: Photoelektronenspektroskopiespektrum der Stickstoff 1s Linie für die Palladiumproben mit und ohne Wärmebehandlung.

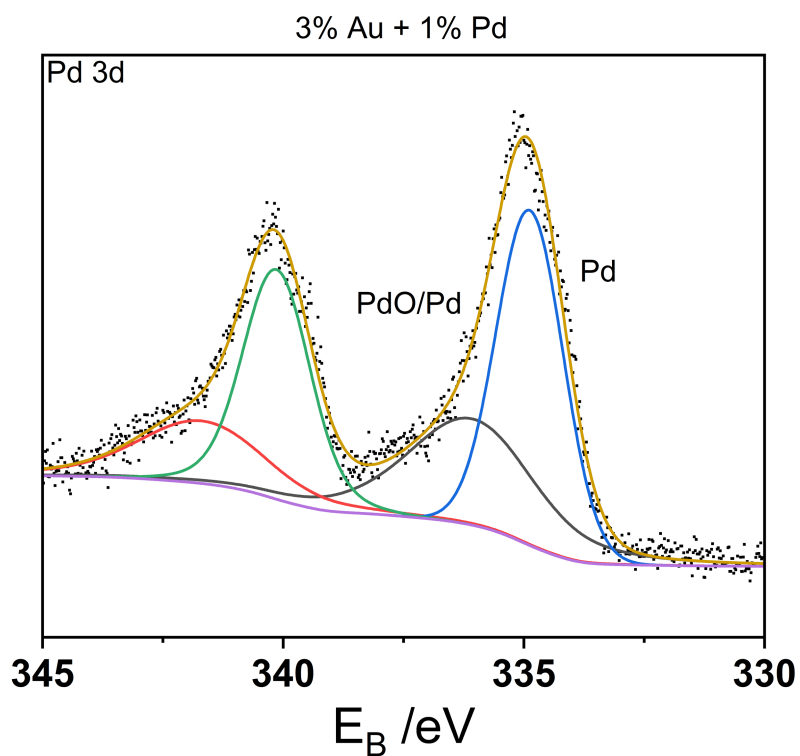


Abbildung 59: Photoelektronenspektroskopiespektrum der Palladium 3d Linie für die Palladiumprobe ohne Wärmebehandlung.

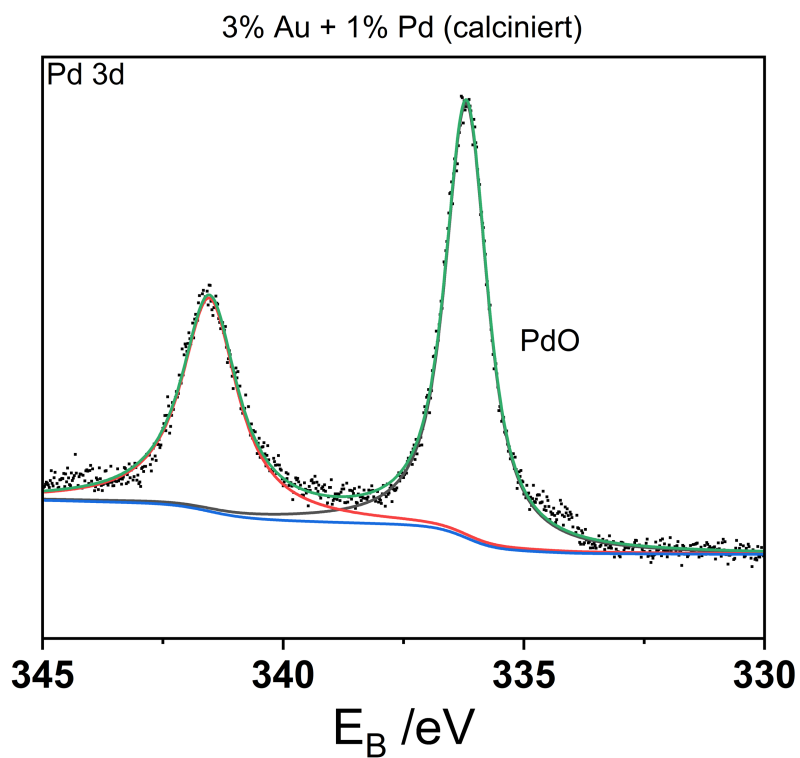


Abbildung 60: Photoelektronenspektroskopiespektrum der Palladium 3d Linie für die Palladiumprobe ohne Wärmebehandlung.

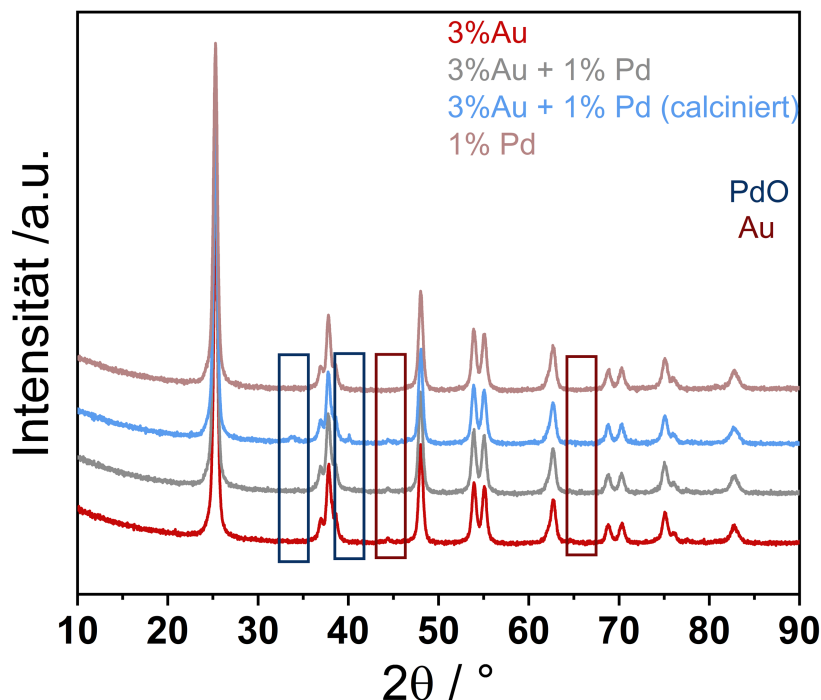


Abbildung 61: Gestapelte XRD-Aufnahmen der Komposite aus Gold und Titandioxid (Phasenzuordnung Anatas: ICSD-Code 9852^[182]; Gold (rote Boxen): ICSD-Code 53764^[195]; Palladiumoxid (blaue Boxen): ICSD-Code 26598^[216]).

Da bei der Verwendung von Palladium zwangsläufig eine Schale der Amine auf dem Palladium zurückbleibt oder die vollständige Oxidation, welche die Aktivität mit sichtbarem Licht verhindert, stattfindet, wurde versucht durch Photodeposition einen anderen Cokatalysator (in diesem Beispiel Rhodium) mit sichtbarem Licht in das Komposit zu integrieren. Dazu wurde der Suspension vor Beginn der Beleuchtung Natriumchlororhodat-Lösung in definierter Konzentration hinzugefügt. Aus dieser Vorstufe kann durch in-situ Reduktion der metallische Cokatalysator abgeschieden werden.^[9, 44-45, 48] Dabei zeigt eine stufenweise Abscheidung, dass bereits sehr geringe Mengen an Rhodium (0.02 Gew. %) zu einer Steigerung der Aktivität führen (Abbildung 62). Eine weitere Erhöhung der Menge an Rhodium führt dagegen nicht zu einer weiteren Erhöhung der Aktivität, da mehr Rhodium zu verstärkter Agglomeration und somit geringerer Aktivität führt. Die in-situ abgeschiedenen metallischen Rhodiumpartikel dienen in diesem Komposit als Elektronenfallen und verbessern den Elektronentransfer durch das Leitungsband des Titandioxids. Zudem bilden sie bessere katalytische Zentren für die Wasserstoffentwicklungsreaktion als die großen Gold-Nanopartikel. Aussagen zu den kleinen Gold-

Nanopartikeln können an dieser Stelle nicht getroffen werden, da diese für die Anregung und somit zur Verfügungstellung der Elektronen benötigt werden. Dies entspricht der Literatur, welche Rhodium als besseren Cokatalysator für die Wasserstoffentwicklung beschreibt. ^[9, 44-45, 48] Die hier gefundenen Beobachtungen zeigen, dass die Nutzung von Rhodium zu einer Aktivität, bezogen auf die theoretisch anregbare Menge an Gold-Nanopartikel, von 5.4 mmol/(h·g) führt. Dies entspricht der durch die Imprägnierung mit 1% Palladium-Nanopartikeln erhaltenen Aktivität, wodurch die hohe Aktivität des Rhodiums als Cokatalysator für die Wasserstoffentwicklungsreaktion gezeigt wird, da nur 0.06 Gew. % für die gleiche Aktivität notwendig sind. Weitere Versuche zur Abscheidung von Chromoxid analog zu den Arbeiten der Arbeitsgruppe *Domen et al.* ^[43-44, 48] zeigen keine weitere Verbesserung nach Abscheidung des Chromoxids. Zudem konnte im Anschluss mit diesem Komposit (aufgrund der Position des Fermi-Niveaus der Gold-Nanopartikel) keine Aktivität für die komplette Wasserspaltung (OWS) mit sichtbarem Licht erreicht werden. Um diese OWS zu erreichen durch Nutzung der Plasmonenresonanz könnte entweder das Potential der Sauerstoffentwicklung durch die Änderung des pH-Wertes angehoben werden, dass es oberhalb des Fermi-Niveaus des Goldes liegt oder eine Modifikation des Fermi-Niveaus des Goldes durch Optimierung der Form der Nanopartikel bzw. Legierungsbildung mit anderen Metallen könnte zu einer deutlichen Absenkung des Fermi-Niveaus unter das Potential der Sauerstoffentwicklung führen. In beiden Fällen könnte dann eine photokatalytische Wasserspaltung erfolgen. Die Nutzung von UV-Licht, welches das Titandioxid als Trägermaterial anregt, führt zur Bildung geringer Mengen an Wasserstoff. Diese Mengen sind jedoch unterhalb des Quantifizierungslimits des Gaschromatographen, sodass keine quantitativen Aussagen an dieser Stelle getroffen werden können. Die Detektion konnte zuverlässig erfolgen, da der Anteil im Gasstrom oberhalb des Detektionslimits liegt. Zudem konnten nur geringe Mengen Sauerstoff (nahe der Detektionsgrenze) nachgewiesen werden. Dies spricht dafür, dass dieses Komposit in der Lage ist, mit UV-Licht unter Anregung des Titandioxids (entweder nur mit Au oder zusätzlich mit Rh/Cr₂O₃ als Cokatalysatorsysteme), die OWS zu katalysieren. Unter Nutzung von sichtbarem Licht ist dies aufgrund der energetischen Position des Fermi-Niveaus nicht möglich (vgl. Abbildung 55). In der Literatur ^[111, 208] wird an einigen Stellen diese Reaktion beschrieben. Dabei wird oftmals nicht exklusiv

sichtbares Licht durch die Nutzung von LEDs verwendet, sondern das UV-Licht aus breitbändigen Lichtquellen durch die Nutzung von Filtern herausgefiltert. Dies kann noch Reste an UV-Licht durchlassen, sodass nicht zweifelsfrei die Reaktion mit sichtbarem Licht nachgewiesen wird.

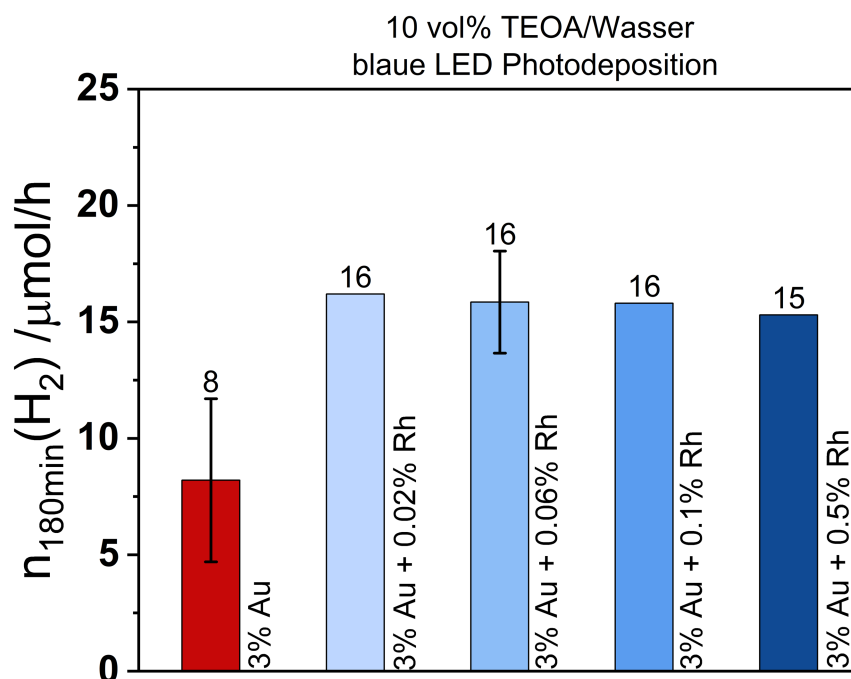


Abbildung 62: Konstante Wasserstoffproduktionsraten nach 180 Minuten Beleuchtung verschiedener Composite mit Rhodium als Cokatalysator.

Als weiterer Cokatalysator wurde Kupfer, welches durch Photodeposition auf dem Komposit abgeschieden wurde, untersucht (Abbildung 63). Dabei konnte jedoch, aufgrund der geringeren Fähigkeit des Kupfers zur Katalyse der Wasserstoffevolutionsreaktion, keine Verbesserung der Aktivität beobachtet werden. Somit kann an dieser Stelle nicht sicher davon ausgegangen werden, dass die Abscheidung erfolgreich verlaufen ist. Bei einer Imprägnierung auf klassischem Wege, welche zu Kupferoxid auf dem Komposit führt, kann keine Aktivität mit sichtbarem Licht mehr festgestellt werden. Dies liegt daran, dass die generierten Elektronen für die Reduktion des Kupferoxids verwendet werden und somit keine Elektronen mehr für die Wasserstoffproduktion zur Verfügung stehen. Auch nach längerer Zeit, welche ausreichend für eine vollständige Reduktion des Kupferoxides sein sollte, konnte

jedoch ebenfalls keine Aktivität nachgewiesen werden. Die erneute Wärmebehandlung scheint zu Agglomerationen zu führen, welche den Elektronentransfer negativ beeinflussen.

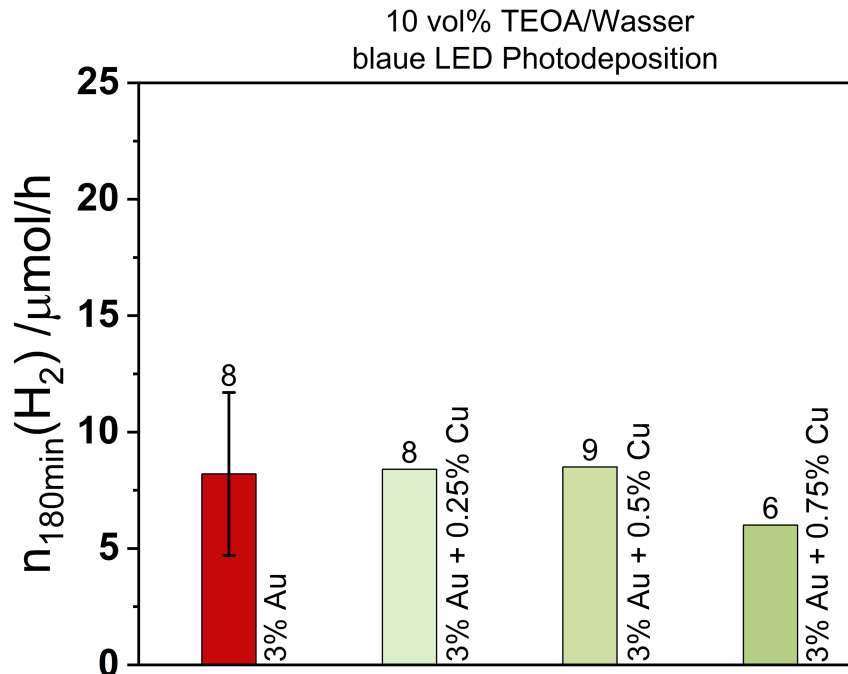


Abbildung 63: Konstante Wasserstoffproduktionsraten nach 180 Minuten Beleuchtung verschiedener Komposite mit Kupfer als Cokatalysator.

Insgesamt zeigt sich, dass die Wasserstoffentwicklung mit sichtbarem Licht für ein Komposit aus Gold-Nanopartikeln und mesoporösem Titandioxid möglich ist. Eine Nutzung zusätzlicher Cokatalysatoren kann die Aktivität erhöhen, wenn die katalytischen Eigenschaften besser als die der Gold-Nanopartikel sind. Bei der Aufbringung von Oxiden, welche in Situ reduziert werden müssen, kann keine Aktivität mehr festgestellt werden. Dies kann daran liegen, dass alle Elektronen für die Reduktion verwendet werden, welche jedoch durch das Amin oder das Wasser wieder oxidiert werden. Zudem ist eine erneute Erwärmung, welche Agglomerationen erzeugt, zu vermeiden, da hierdurch der Elektronentransfer verschlechtert wird. Somit muss für die Bildung aktiver Komposite darauf geachtet werden, dass entweder reaktive Vorstufen verwendet werden oder die metallischen Nanopartikel direkt auf dem Komposit aufgebracht werden. Dies führt zu einer deutlichen Verbesserung der Aktivität, welche deutlich oberhalb (unter Berücksichtigung der anregbaren

Menge an Lichtabsorber) der Aktivität mit UV-Licht unter Anregung des Titandioxids (auch mit den jeweiligen Cokatalysatoren) liegt.

5.6. Hochreine Gasphasen CO₂-Reduktion

Als dritte Testreaktion wurde die CO₂-Reduktion in der Gasphase ausgewählt. Die Messungen hierzu wurden von Dr. Nikolaos Moustakas und Anastasiya Kutuzova am LIKAT in Rostock in der Arbeitsgruppe von Prof. Jennifer Strunk im Rahmen des Projektes PRODIGY durchgeführt. Dabei wird mit dieser Reaktion eine Gasphasenreaktion mit einem festen Katalysator untersucht. Aus diesem Grund ist die Adsorption und damit die Bereitstellung der Reaktanden von großer Bedeutung. Dazu erfolgte die Untersuchung der CO₂-Sorption der Proben mit Gold bei verschiedenen Temperaturen, um die Energie der Adsorption zu bestimmen und ebenfalls den Nachweis der Adsorption des Gases zu erbringen.

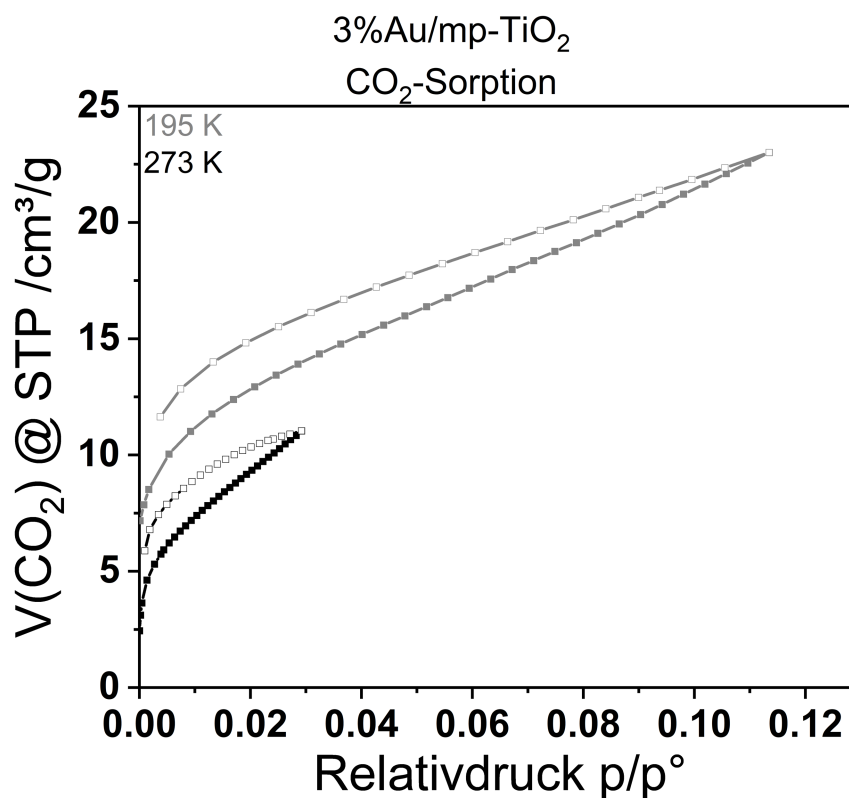


Abbildung 64: CO₂-Sorption der Probe 3%Au/mp-TiO₂ bei 195K (Trockeneis/Aceton) und 273K (Eisbad) im Vergleich.

Es wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (Abbildung 64). Dabei zeigte sich, dass die untersuchte Probe die Fähigkeit besitzt Kohlenstoffdioxid zu adsorbieren. Da die photokatalytischen Messungen zur CO₂-Reduktion bei Raumtemperatur bzw. höheren Temperaturen stattfinden und zu erkennen ist,

dass die Adsorption temperaturabhängig ist, wurden die Messungen bei verschiedenen Temperaturen in einem kleinen Temperaturbereich durchgeführt (Abbildung 65). Aus diesen Daten wurde im Anschluss die Adsorptionswärme bestimmt, welche die Art der Adsorption (Physisorption oder Chemisorption) bestimmt. Liegt die Adsorptionswärme oberhalb von 50 kJ/mol wird von Chemisorption gesprochen.^[162]

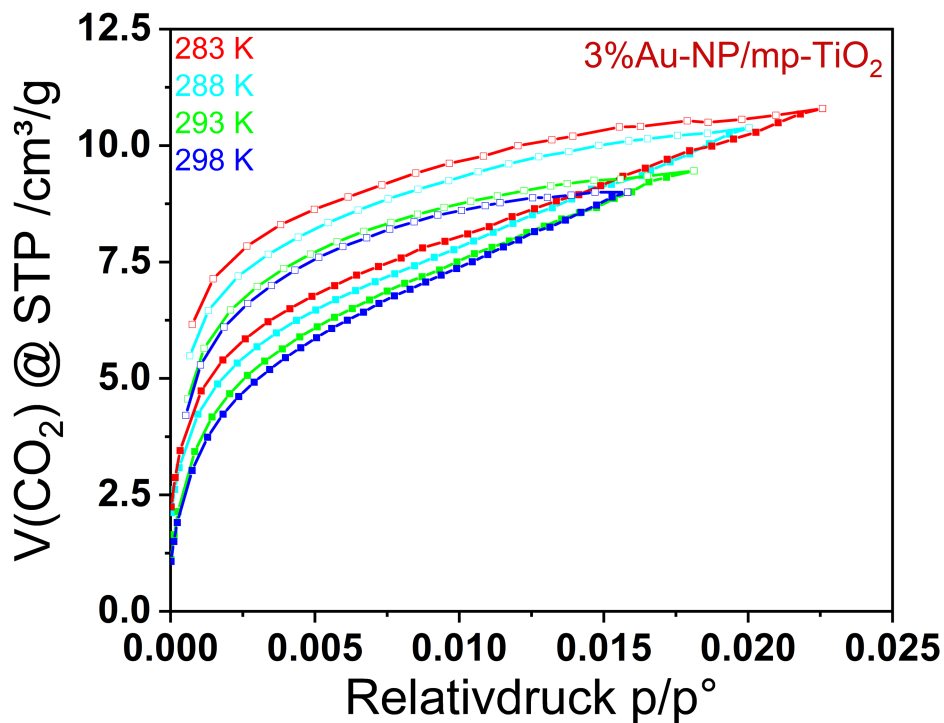


Abbildung 65: CO_2 -Sorptionsisothermen zur Bestimmung der Adsorptionswärme zwischen 283K und 298K mit einem temperierten Wasserbad.

Es zeigt sich im Vergleich mit dem reinen Titandioxid (Abbildung 66), dass die Modifikation mit Gold dazu führt, dass CO_2 aktiviert und bei geringen Bedeckungsgraden chemisorbiert wird. Dabei werden die Bindungen innerhalb des Moleküls verändert und für die Reduktion sowie C-C-Bindungsknüpfung aktiviert.^[163] Für die hier untersuchte Probe zeigt sich, dass geringe Mengen an Kohlenstoffdioxid chemisorbiert werden, größere Mengen jedoch zu einer Physisorption. Dies entspricht der bevorzugten Adsorption auf den Goldpartikeln gefolgt von der Bedeckung des Titandioxids. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich die Möglichkeit dieses Komposit für die CO_2 -Reduktion einzusetzen.

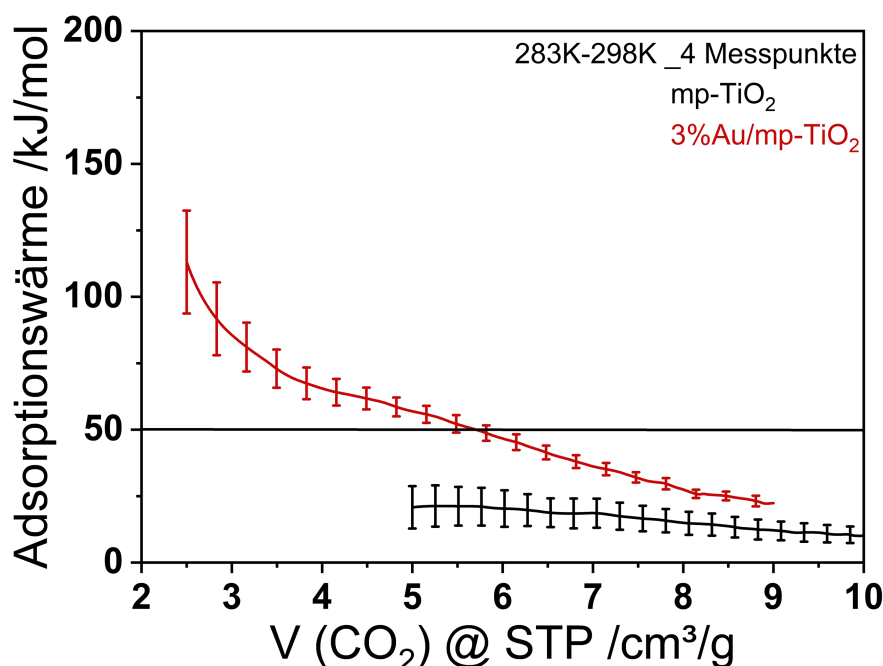


Abbildung 66: Adsorptionswärmern für die Adsorption von Kohlenstoffdioxid bei verschiedenen Bedeckungsgraden im Vergleich der Titandioxidproben mit Gold und ohne Gold.

Diese Messungen verdeutlichen, dass es sich bei dem hergestellten Komposit um einen potenziellen Kandidaten für eine erfolgreiche Reduktion von Kohlenstoffdioxid handelt. In den folgenden photokatalytischen Experimenten zur Gasphasen Kohlenstoffdioxidreduktion nach der in Kapitel 4.4.3 beschriebenen Vorgehensweise konnte die Reduktion des Kohlenstoffdioxids nachgewiesen werden. Es wurden Methan, Kohlenstoffmonoxid, Ethan, Ethene und Wasserstoff als Reaktionsprodukte detektiert. Ethan und Ethene konnten nur in Spuren (unterhalb von 2 ppm) nachgewiesen werden. Da Kohlenstoffmonoxid als Nebenprodukt für die eigentliche Reduktionsreaktion^[129] gesehen werden kann, sind in Abbildung 67 die Mengen an Methan und Wasserstoff als Reaktionsprodukte nach 6 h Reaktionszeit dargestellt. Dabei zeigt sich, dass das Hauptprodukt unter den hier gewählten Parametern Wasserstoff ist, da mehr als die 10-fache Menge Wasserstoff im Vergleich zum Methan detektiert wird. Es wird jeweils eine signifikante Menge an Methan erhalten. Die Menge ist verglichen mit der Literatur^[129, 217] höher (Faktor 1.2 gegenüber P25) als bei anderen Materialien unter den gleichen Reaktionsbedingungen. Dennoch zeigt sich, dass die Reduktion des Wassers, welches als Wasserdampf im Reaktionssetup vorhanden ist, bevorzugt gegenüber der Reduktion des Kohlenstoffdioxids abläuft. Die höchste Menge an Wasserstoff (3070 ppm g_{cat}⁻¹ h⁻¹) kann bei

einer Beladung mit 2% Gold erhalten werden. Die Methanmenge dagegen ist jedoch maximal bei einer Beladung von 0.5% Gold ($137 \text{ ppm g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Diese beiden Proben sind die aktivsten Proben der Serie. Es können jedoch keine größeren Unterschiede in der Selektivität zwischen den unterschiedlichen Beladungsmengen festgestellt werden. Dies spricht dafür, dass es keine unterschiedlichen Reaktionszentren für die verschiedenen Komposite an der Reaktion beteiligt sind. Verglichen mit reinen Titandioxid zeigt sich eine leichte Erhöhung der gebildeten Methanmenge, was sich durch die bessere Ladungstrennung durch Gold als Cokatalysator oder den Effekt der Plasmonenresonanz und die Verbesserung der Aktivität benachbarter Halbleiter erklären. Die deutlich erhöhten Mengen an Wasserstoff können durch das Vermögen des Goldes als Cokatalysator für die Wasserspaltung eingesetzt zu werden, erklärt werden. Dies entspricht den vorherigen Ergebnissen, bei denen Spuren von Wasserstoff bei der Beleuchtung mit UV-Licht detektiert werden konnten. Ungeklärt bleibt die Oxidation, da keine passenden Mengen an Sauerstoff detektiert werden konnten. Dafür gibt es mehrere Erklärungsansätze, so wurde in der Literatur^[129, 218] oftmals das Auffüllen von Sauerstoffstellen in der Struktur als Erklärung angenommen. Dies scheint hier unrealistisch aufgrund der großen Mengen an Wasserstoff. Alternativ ist auch die Totaloxidation bereits gebildeter kohlenstoffhaltiger Produkte eine denkbare Erklärung für die Herkunft der Elektronen, welche durch die Nutzung von sichtbarem Licht in diesem Komposit zu verhindern versucht wurde. Dabei konnte jedoch (vermutlich aufgrund der geringen Goldmenge) keine Aktivität mehr nachgewiesen werden. Dies würde für eine deutlich höherer intrinsische Aktivität sprechen, als durch die Messungen bereits angenommen werden kann. Eine Oxidation von Resten auf der Oberfläche kann durch das Messverfahren ausgeschlossen werden. Da die hohen Mengen an Wasserstoff jedoch auch bereits bei der Messung ohne CO_2 im Vorfeld der eigentlichen Messungen zu finden waren, sollten die Elektronen nicht von den Intermediaten stammen. Somit kann die Herkunft der Elektronen für den gebildeten Wasserstoff nicht abschließend geklärt werden. Die Erklärung über die Oxidation der Intermediate scheint der sinnvollste Erklärungsansatz zu sein.

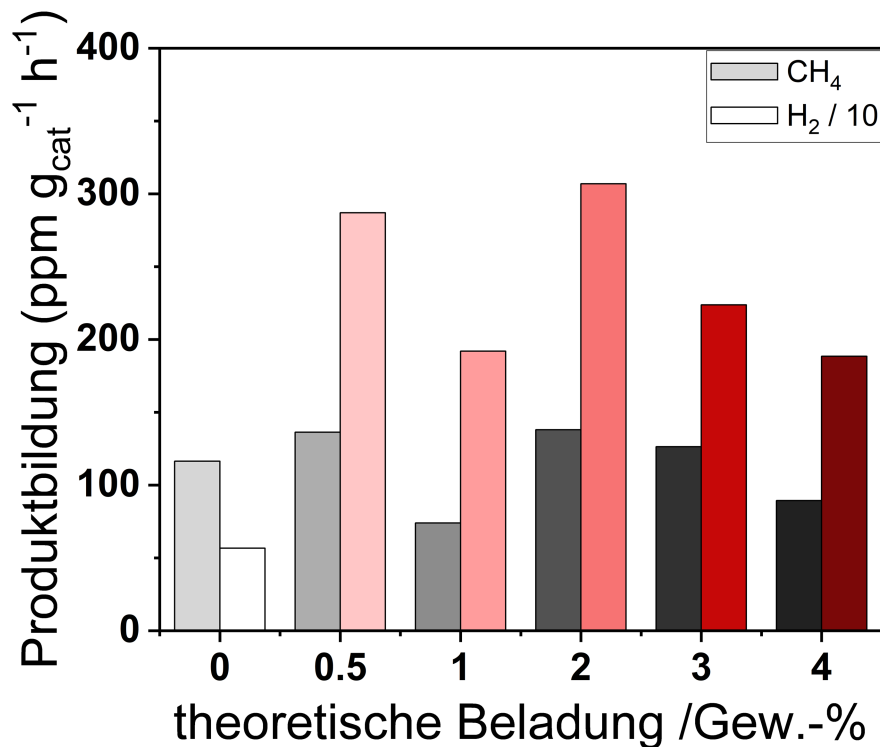


Abbildung 67: Gebildete Mengen an Methan und Wasserstoff für die verschiedenen goldhaltigen Proben in der CO₂-Reduktion.

Als Nebenprodukt dieser Reaktion entsteht zusätzlich Kohlenstoffmonoxid.^[129] Dies kann für alle untersuchten Proben detektiert werden. Die gebildeten Mengen stehen in keinen Zusammenhang zu den anderen Produkten. Das Verhältnis von Kohlenstoffmonoxid und Methan variiert von 0.74 bis zu 2.4. Die Menge an Gold kann die Selektivität zwischen diesen beiden Produkten nicht beeinflussen.

Da die Totaloxidation problematisch für die Reaktion ist, wurde versucht diese Oxidation durch die Nutzung von sichtbarem Licht zu vermeiden. Dabei konnte jedoch keine Aktivität festgestellt werden. Dies kann durch die Bandpositionen der beteiligten Teile des Komposits erklärt werden, da das Gold nicht in der Lage ist Wasser zu oxidieren. Somit müsste an dieser Stelle eine andere Elektronenquelle (beispielsweise Triethanolamin) in das System integriert werden, damit durch die Plasmonenresonanz messbare Aktivitäten erhalten werden können. Alternativ kann durch die geringere Menge an anregbarem Material auch eine Generierung von ausreichenden Elektronen für die gewünschte Reduktion verhindert werden. Dies ließe sich mit einer größeren Lichtintensität oder mehr Katalysatormaterial überwinden.

Eine gezielte Modifikation mit weiteren Cokatalysatoren konnte in der Literatur^[34, 55, 116] eine deutliche Verbesserung der Aktivitäten mit einer Steuerung der Selektivität zu verschiedenen Produkten erreichen. Aus diesem Grund erfolgte eine Modifikation des Katalysatorkomposites durch weitere Cokatalysatoren auf Basis von Nickel und Kupfer. Diese Elemente wurden ausgewählt, da bereits Ergebnisse in der Literatur vorlagen, dass durch diese unedlen Metalle die Bildung kohlenstoffhaltiger Produkte gegenüber der Bildung von Wasserstoff bevorzugt werden kann. Edelmetalle hingegen würden eher die Wasserstoffbildung katalysieren und zudem eine weitere Erhöhung der Synthesekosten des Komposites bewirken, sodass auf günstigere und besser verfügbare Cokatalysatoren der Fokus gelegt wurde.^[34, 55] Diese Messungen fanden mit dem Katalysator mit 0.5% Gold (entsprechend 0.1% realer Goldmenge) statt, da dieser in den vorherigen Messungen, durch die höchste Aktivität für die Methanbildung, am vielversprechendsten erscheint.

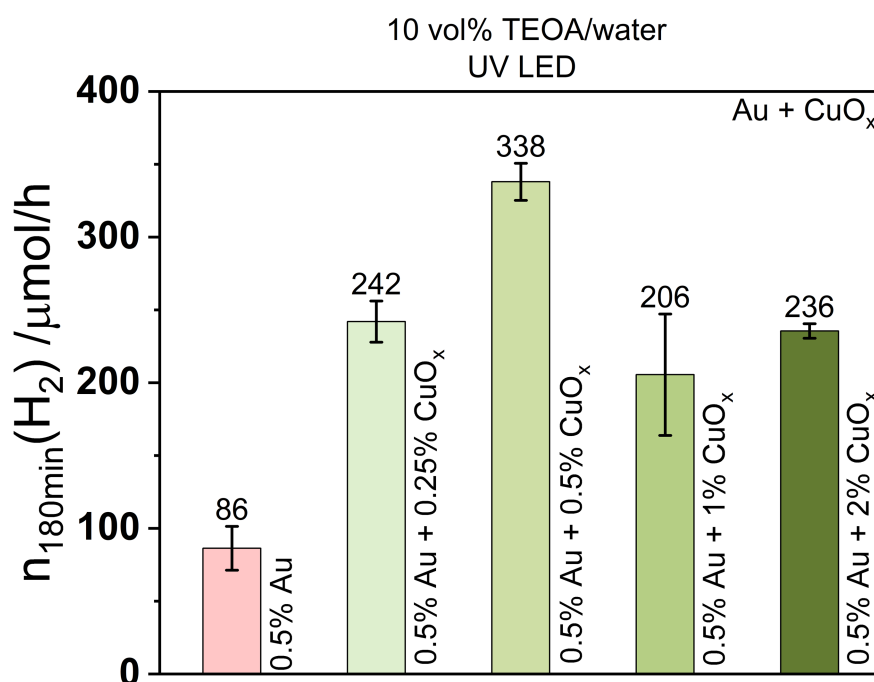


Abbildung 68: Wasserstoffproduktion nach 180 min für die Serie mit 0.5% Au und verschiedenen Beladungen mit imprägniertem Kupferoxid.

Die Modifikation des Katalysators erfolgte über eine Imprägnierung mit dem jeweiligen Metallacetat als Präkursor, welcher auf das bereits bestehende Komposit aufgebracht wurde. Anschließend führte ein Erwärmungsschritt zur Entfernung der

kohlenstoffhaltigen Rückstände und zur Ausbildung des oxidischen Cokatalysators. Dieser soll im Anschluss in Situ während der Reaktion durch die Elektronen reduziert werden, um den aktiven metallischen Cokatalystor zu bilden. Zur Überprüfung, ob diese Reduktion möglich ist und ob die Katalysatorkomposite aktiv sind, wurde die Wasserstoffentwicklung unter Standardbedingungen mit TEOA als Elektronendonator gemessen. Aufgrund der geringen Menge an anregbarem Gold in dem Komposit war erwartet worden, dass keine Aktivität mit sichtbarem Licht vorhanden sein wird. Dies bestätigte sich ebenfalls, wobei jedoch eine Erhöhung der Goldmenge nicht zu einer Aktivität mit sichtbarem Licht führte, jedoch die gleichen Trends zur optimalen Beladung mit 0.5% Kupferoxid bei Nutzung von UV-Licht erkannt wird, was durch die Nutzung der Elektronen zur in-situ Reduktion der Metalloxide erklärt werden kann (Abbildung 69). Aus diesem Grund lag die Vermutung nahe, dass bei längerer Beleuchtung auch mit sichtbarem Licht Wasserstoff detektiert werden müsste. Dies konnte jedoch experimentell auch nach mehr als 24 h nicht erkannt werden.

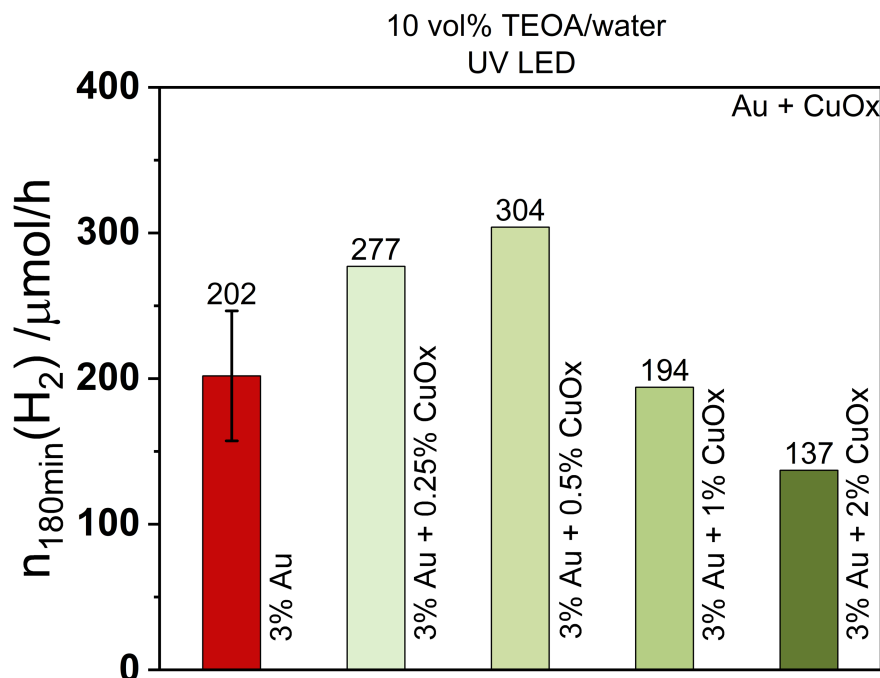


Abbildung 69: Wasserstoffproduktion nach 180 min für die Serie mit 3% Au und verschiedenen Beladungen mit imprägniertem Kupferoxid.

Bei der Nutzung von UV-Licht dagegen konnten für beide Materialien Aktivitäten festgestellt werden. Es zeigt sich dabei, dass nur Kupfer, welches das aktive Kupfer als Cokatalysator bilden kann, zu einer Erhöhung der Aktivität für die Wasserstoffproduktion führt (Abbildung 68). Dabei konnte eine Aktivität von 3.4 mmol/(h·g) erhalten werden. Dies ist deutlich höher als für das reine goldhaltige Komposit, jedoch deutlich geringer als die Wasserstoffentwicklung mit sichtbarem Licht und weiteren Cokatalysatoren bezogen auf die Menge an Lichtabsorber.

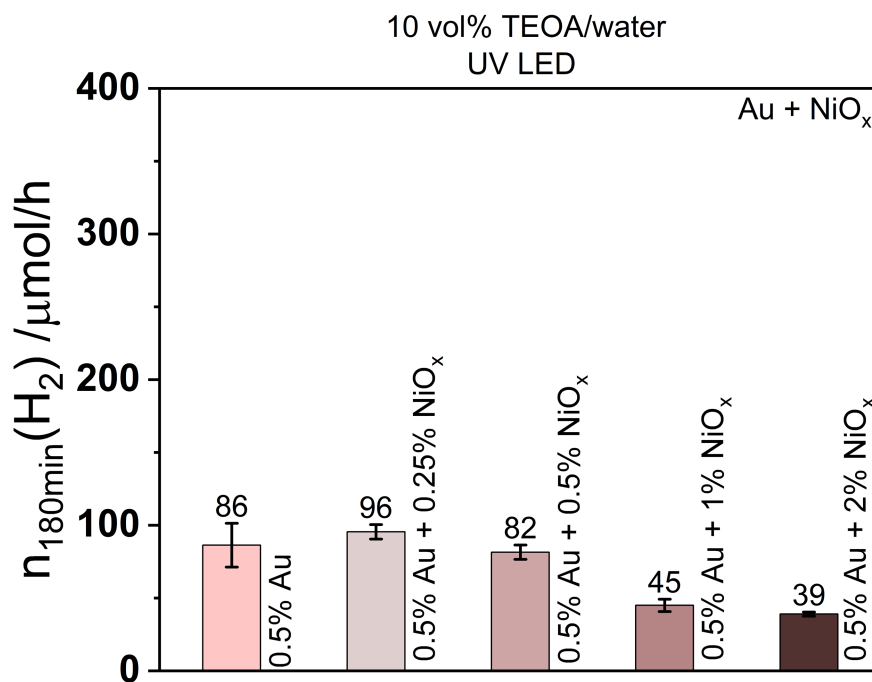


Abbildung 70: Wasserstoffproduktion nach 180 min für die Serie mit 0.5% Au und verschiedenen Beladungen mit imprägniertem Nickeloxid.

Nickeloxid dagegen führt zu einer deutlichen Reduktion der Aktivität, welche durch die Nutzung der Elektronen zur Reduktion bzw. Teilreduktion des Katalysatormaterials erklärt werden kann. Aufgrund der unedlen Eigenschaften ist mit einer ständigen Oxidation des Nickels in der Lösung zu rechnen, sodass kontinuierlich Elektronen für die Reduktion verbraucht werden könnten. Bei einer vorherigen Reduktion der Partikel mit anschließender Reoxidation (analog zu Ni/NiO_x-Cokatalysatoren) kann davon ausgegangen werden, dass diese Reduktion nicht mehr stattfindet, da bereits Teile als Metall vorliegen. Da das Nickel unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist, kann auch die unvermeidliche Photokorrosion dazu führen,

dass zwar die Elektronen verbraucht werden, das sich bildende Nickel jedoch direkt in Lösung geht und somit nicht als Cokatalysator zur Verfügung steht.^[219] Dieser Effekt nimmt mit steigender Beladung zu und ändert sich auch mit höheren Beladungen an Gold (Abbildung 70 und Abbildung 71). Dennoch wurden jeweils die Proben mit einer oft verwendeten Beladung von 0.5% des betreffenden Metalloxids für die CO₂-Reduktionsexperimente verwendet.

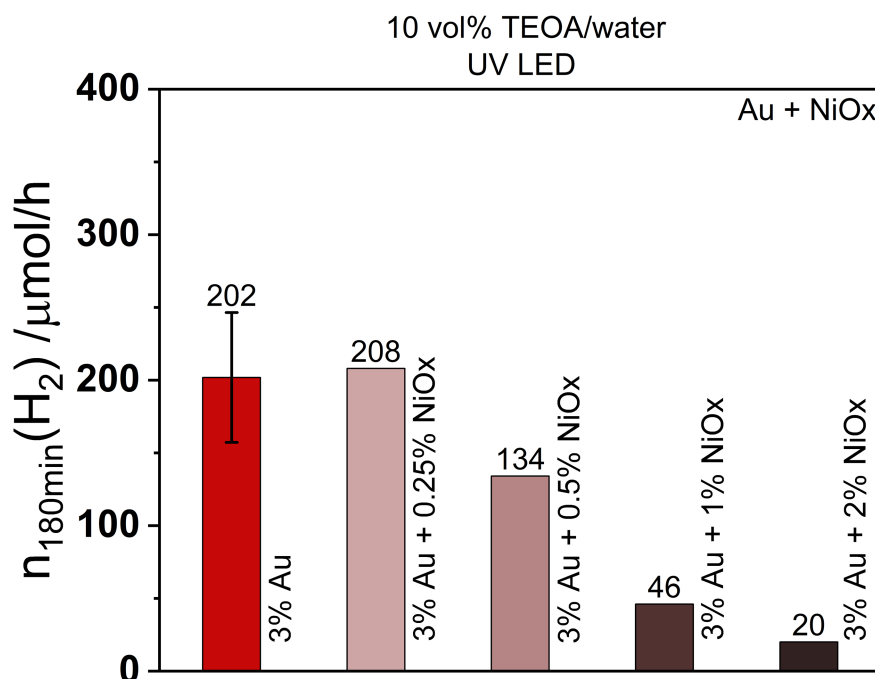


Abbildung 71: Wasserstoffproduktion nach 180 min für die Serie mit 3% Au und verschiedenen Beladungen mit imprägniertem Nickeloxid.

In den CO₂-Reduktionsexperimenten konnten keine zusätzlichen Produkte detektiert werden. Es konnte entgegen der Literatur^[34, 220], welche eine Verbesserung der Selektivität durch Nutzung von CuO_x-Nanopartikel auf Nb₃O₈ beschreibt, keine höhere Selektivität für Kohlenstoffkopplungsprodukte werden. Zudem wurden die gleichen Produkte wie bei der Probe ohne die weitere Modifizierung beobachtet (Abbildung 72). Für das Nickeloxid konnte sowohl eine Reduktion der Wasserstoffmenge als auch eine Reduktion der gebildeten Methanmenge detektiert werden. Bei beiden Produkten wurden nur noch 70% der Menge, welche mit reinem Gold gebildet wurden, detektiert. Dies deutet darauf hin, dass Nickeloxid die Selektivität dieses Komposites nicht beeinflusst, jedoch einige Elektronen für die

Reduktion des Nickeloxids verwendet werden, sodass die Aktivität um 30% reduziert wird. Dies führt dazu, dass die Modifikation mit Nickeloxid nicht weiterverfolgt wird, da keine Beeinflussung der Selektivität erkennbar ist. Für das Kupferoxid wurde ebenfalls eine Reduktion der gebildeten Methanmenge um 33% festgestellt. Dies lässt sich auch hier durch die Verwendung der Elektronen zur Reduktion des Kupferoxids erklären. Die gebildete Wasserstoffmenge beträgt jedoch nur noch 37% der Menge, welche mit der reinen Goldprobe erreicht wurde. Dies deutet daraufhin, dass durch das Kupfer die Selektivität zu mehr kohlenstoffhaltigen Produkten verändert werden kann. Diese Beobachtung konnte zuvor auch in früheren Arbeiten an Strontiumtitanat mit Kupfer als Cokatalysator beobachtet werden.^[221] Es bleibt jedoch weiterhin eine sehr hohe Selektivität zur Wasserstoffentwicklung in diesem Komposit vorhanden. Zudem kann auch für dieses Komposit keine Aktivität (wie aus den Wasserstoffentwicklungsdaten erwartbar) mit sichtbarem Licht erhalten werden.

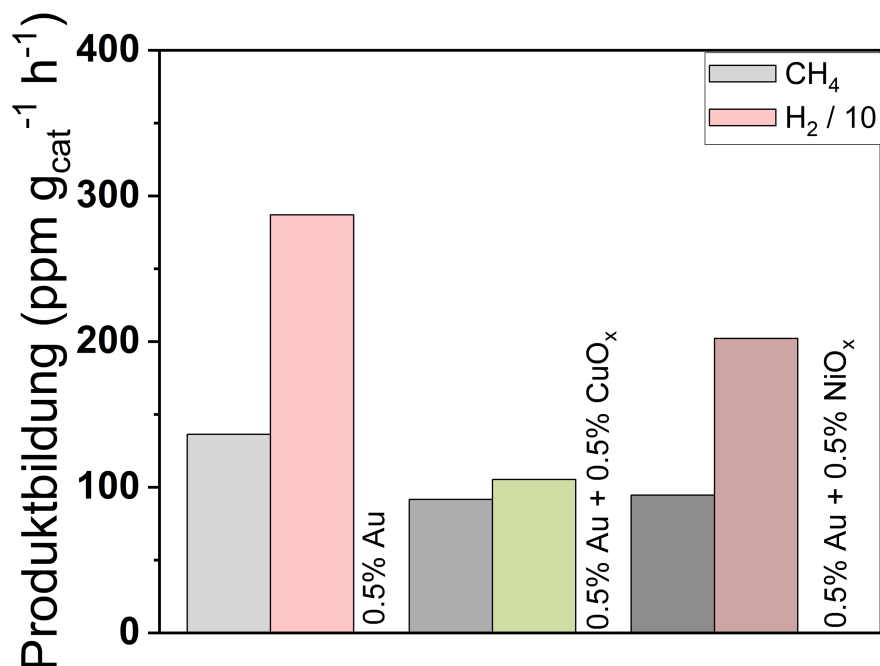


Abbildung 72: CO₂-Reduktionsdaten für die mit Kupferoxid und Nickeloxid modifizierten Proben mit 0.5% Gold.

Somit konnte gezeigt werden, dass für dieses Komposit durch geeignete Wahl der Cokatalysatoren die Selektivität zu verschiedenen Produkten gesteuert werden

kann. Da dieses Komposit jedoch sehr gut für die Wasserstoffentwicklung in einer Gasphasenreaktion mit dem gesamten Lichtspektrum geeignet ist, muss ein Cokatalysator gefunden werden, der diese Reaktion unterdrückt, um die hohe Aktivität für Reduktionsreaktionen (CO₂-Reduktion) nutzen zu können.

6. Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Komposit aus mesoporösem Titandioxid und Gold-Nanopartikeln hergestellt. Dabei fand zuerst eine Optimierung des Trägermaterials Titandioxid hin zu einem geeigneten Teil eines Komposites statt. Es konnte eine Synthesetemperatur von 500°C für 3h als optimale Bedingungen bei der Templatenfernung gefunden werden. Der Ansatz mit einem Polymeremplat hat sich als vielversprechend herausgestellt. Vorteil dieser Synthese ist zusätzlich, dass die Vorstufen angepasst werden können und analog zur Literatur^[174] auch andere Halbleiter oxidischer Natur (ZnO, CeO₂) auf demselben Weg in mesoporöser Struktur synthetisiert werden könnten. Dies eröffnet einfache Wege zu ideal strukturierten Halbleitermaterialien für die Kompositbildung mit metallischen Nanopartikeln. Darüber hinaus konnten metallische Nanopartikel in organischen Lösungsmitteln auf einfachem Wege synthetisiert werden. Durch die Synthese in organischen Lösungsmitteln ist eine einfache Imprägnierung ohne zusätzliche Binder auf der Oberfläche oxidischer Trägermaterialien möglich. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass die stabilisierende Aminoschale von den metallischen Nanopartikeln durch einen Erwärmungsschritt entfernt werden kann. Somit kann ein reines Komposit aus unmodifizierten Gold-Nanopartikeln und mesoporösem Titandioxid hergestellt werden.

Dieses Komposit besteht aus dem mesoporösem Trägermaterial und den metallischen Nanopartikeln. Die Größe dieser Nanopartikel im fertigen Komposit beträgt etwa 7-8 nm. Dabei kann die poröse, xerogelartige Struktur des Trägermaterials erhalten werden. Ebenso zeigt sich in Kapitel 5.3, dass die Trägerstruktur aus phasenreinem Anatas bestehen bleibt, welches mit kristallinen Gold-Nanopartikeln in der Oxidationsstufe 0 modifiziert ist. Dieses Komposit erfüllt alle Voraussetzungen für den Einsatz als Katalysator zur Nutzung von Sonnenlicht, da im UV/Vis-Reflexionsspektrum und dem zugehörigen *Tauc*-Plot deutlich die Absorption von sichtbarem Licht erkannt werden kann. Zudem ist deutlich die Möglichkeit der klassischen Photokatalyse sichtbar infolge der Bandlücke im Bereich des UV-Lichtes des Titandioxids. Wissenschaftlich gesehen und ausgehend von der Anwendungstechnik ist jedoch die Anregung mit sichtbarem Licht deutlich interessanter, da dort die hohe Oxidationskraft der Valenzbandfehlstellen vermieden werden können und

zudem geringe Kosten in der großtechnischen Umsetzung entstehen. Dies stellt bei vielen Reaktionen, in denen die Reduktionen gewollt sind, ein Problem dar, da dort ein Großteil der Produkte vernichtet werden können. Bei der Nutzung von sichtbarem Licht dagegen wird die Nutzung des Valenzbandes vermieden. Die Nutzung der „hot carrier“ der metallischen Nanopartikel infolge der Anregung mit sichtbarem Licht konnte in dieser Arbeit gezeigt werden. Dies offenbarte sich in der Aktivität für die Dimerisierung von Benzylbromid und der Wasserstoffproduktion aus Lösungen mit Elektronendonoren. Zusätzlich wurde herausgefunden, dass eine weitere Modifizierung des Komposites mit Cokatalysatoren zu einer Erhöhung der jeweiligen Aktivitäten, bei geeigneter Auswahl der Cokatalysatoren, führen können. Als Highlight ist hier die Effizienz der Wasserstoffentwicklung bezogen auf die anregbare Menge an Gold mit Cokatalysatoren von 5.7 mmol/(h·g) für ein Komposit mit 3% Gold und 1% Palladium zu nennen. Das zweite Highlight der Arbeit zeigt sich in der Dimerisierung von 4-Methylbenzylbromid mit einer Selektivität von über 90% bei weiterhin guten Ausbeuten an dem gewünschten Dimerisierungsprodukt mit dem Katalysator mit 4% Gold und der Beleuchtung mit einer weißen LED.

Das Projektziel des Projektes PRODIGY mit der Nutzung dieses Komposites für die Reduktion von CO₂ in der Gasphase konnte nicht mit sichtbarem Licht erreicht werden. Ebenso konnte keine unstrittig belegbare Wasserspaltung mit sichtbarem Licht nachgewiesen werden. Dies entspricht der Erwartung, da aufgrund der Nutzung der Gold-Nanopartikel und des Fermi-Niveaus dieser Partikel keine vollständige Wasserspaltung mit sichtbarem Licht erwartet werden konnte. Bei der Nutzung von UV-Licht dagegen konnten für beide Reaktion zumindest Spuren der erwarteten Produkte (Wasserspaltung), als auch deutliche Mengen an Methan und ebenfalls Spuren an Ethan für die Proben nachgewiesen werden. Für die CO₂-Reduktion mit dem vollständigen Lichtspektrum zeigte sich, dass die Bildung von Wasserstoff gegenüber kohlenstoffhaltigen Produkten deutlich bevorzugt abläuft. Cokatalysatoren können diese Selektivität zugunsten der kohlenstoffhaltigen Produkte beeinflussen. In dieser Arbeit konnte keine vollständige Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung erreicht werden. Wenn oxidische Vorstufen der Metall-Cokatalysatoren auf dem Komposit eingesetzt werden, können diese (nachgewiesen durch die Bildung

von Wasserstoff in größeren Mengen) durch die gebildeten Elektronen zu den aktiven Cokatalysatoren reduziert werden.

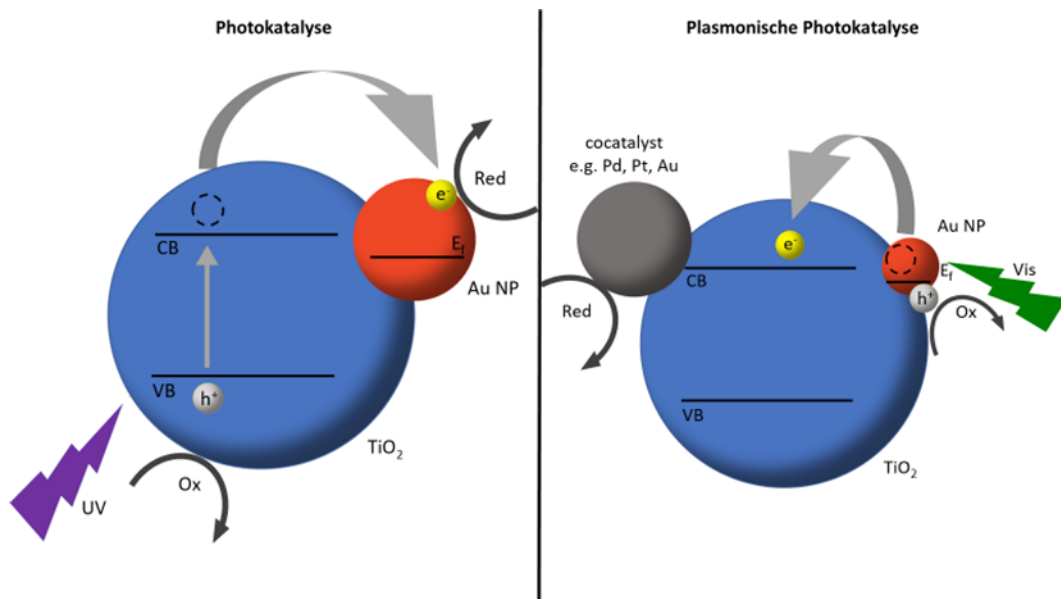


Abbildung 73: Vergleich Photokatalyse und Plasmonische Photokatalyse am Beispiel eines Komposites aus TiO₂ und Au-NP (Darstellung angelehnt an Okuno et al. ^[112]).

Insgesamt zeigt diese Arbeit, dass mit dem untersuchten Komposit zwei Arten der Photokatalyse möglich sind. Zum einen kann die klassische Photokatalyse mit Gold-Nanopartikeln als Cokatalysator ablaufen. Zusätzlich kann in diesem Komposit die Anregung der Gold-Nanopartikel erfolgen, was in der Plasmonischen Photokatalyse mündet (Abbildung 73). Diese Reaktion kann durch die Prinzipien der klassischen Photokatalyse (Einsatz von Cokatalysatoren; Optimierung der Struktur) verbessert werden. Hierbei zeigt sich, dass nicht nur eine Verstärkung der intrinsischen Aktivität des Halbleiters durch die plasmonischen Eigenschaften der Nanopartikel möglich ist, sondern auch die exklusiv durch sichtbares Licht generierte Aktivität des Komposites vorhanden ist.

7. Ausblick

Aus den dargestellten Ergebnissen kann deutlich das Potential des hier untersuchten Komposites erkannt werden. In weiteren angegliederten Projekten wurden Modifikationen dieses Katalysators für verschiedene Reaktionen getestet. Diese Arbeiten wurden zum Großteil durch verschiedene Forschungspraktikanten oder in Abschlussarbeiten erzielt. An dieser Stelle sollen die verschiedenen Arbeiten kurz zusammengefasst werden. Für genauere Informationen sei an dieser Stelle auf die jeweiligen Abschlussberichte verwiesen.

In einem Forschungspraktikum^[203] von *Marvin Lennart Abraham* konnte ein Komposit aus Silber-Nanopartikeln und dem hier bereits diskutierten Titandioxid für die Dimerisierung von verschiedenen Benzylbromiden eingesetzt werden. Dabei kann sichtbares Licht für die Anregung der Nanopartikel verwendet werden. Zudem kann auch für dieses Komposit die Plasmonenresonanz im UV/Vis-Spektrum erkannt werden. Die Ausbeuten an den jeweiligen Produkten sind deutlich geringer als bei der Verwendung der Gold-Nanopartikel. Dies kann daran liegen, dass Silber selbst ein deutlich schlechterer Cokatalysator für die untersuchte Reaktion ist oder durch das sichtbare Licht nur die größeren Silber-Nanopartikel angeregt werden können. Dieses Problem kann durch die Nutzung weitere Cokatalysatoren in diesem System überwunden werden. Dies zeigt deutlich, dass der Ersatz der Goldpartikel durch Silber zwar ökonomisch interessant erscheint, die Eigenschaften des resultierenden Komposits jedoch weniger für die plasmonische Photokatalyse geeignet erscheinen. Zudem muss hier eine Oxidation der Silber-Nanopartikel und die Bildung eines Komposites zweier Halbleiter (Ag_2O und TiO_2), welches nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, berücksichtigt werden.

Ein weiteres Forschungspraktikum^[222] von *Felix Fornfeist* konnte zeigen, dass es möglich ist, dass hier bereits diskutierte Komposit mit Palladium als zusätzlichem Cokatalysator für die Aktivierung von Iodbenzolen verwendbar ist. Dabei wurde festgestellt, dass aufgrund der erhöhten Reaktivität der entstehenden Radikale die Selektivität der Dimerisierung, verglichen mit der Dimerisierung von Benzylbromiden, deutlich verringert ist. Dies wird bestätigt durch die Abnahme der Selektivität bei Erhöhung der Menge des Cokatalysators Palladium, sodass hier eine möglichst geringe Aktivität für eine gute Selektivität notwendig ist. Durch den

Cokatalysator kann die Aktivität des Komposites erhöht werden. Die Eigenschaften der Intermediate verhindern eine höhere Selektivität.

Diese Ergebnisse führen dazu, dass in der Masterarbeit^[223] von *René Zimmering* Untersuchungen zum Mechanismus dieser Kupplungsreaktionen durchgeführt wurden. Dabei liegt der Fokus auf der *Sonogashira*-Reaktion und analogen Reaktionen, da dort ein reaktiver Partner für die entstehenden Radikale vorhanden sein sollte. Es konnten dabei verschiedene katalytische Zyklen nachgewiesen werden, welche in unterschiedlichem Maße zu den Aktivitäten beitragen. Es wurde gezeigt, dass die Kombination der Plasmonischen Photokatalyse mit klassischer Katalyse als auch mit homogener Photokatalyse mit metallkomplexen möglich ist und schwierige Reaktionen ermöglichen kann.

Als weitere Möglichkeit der Anwendung der Plasmonischen Photokatalyse fanden Versuche zum Einsatz der aktivierten Benzylbromide mit CO₂ als weiteren Baustein analog zur Reaktion von Grignard-Verbindungen mit CO₂ statt. Diese Arbeiten erfolgten in einem Forschungspraktikum^[224] von *Thanh Thao Nguyen thi*. In diesen Arbeiten zeigt sich, dass die hier gewünschte Reaktion nur mit sehr geringer Selektivität abläuft. Die Dimerisierung auf der Katalysatoroberfläche ist in dem gewählten Reaktionssetup deutlich bevorzugt und führt zu einer Unterdrückung der gewünschten Einbaureaktion des Kohlenstoffdioxids. Die hier gewählten Reaktionsbedingungen scheinen somit entweder das Kohlenstoffdioxid nicht genug zu aktivieren oder auch hier ist die Nutzung eines zweiten Katalysezyklus analog den Arbeiten von *René Zimmering*^[223] notwendig.

In Zusammenarbeit mit Projektpartnern an der TU Berlin (*Minoo Tasbihi*) konnte für dieses Komposit aus Au und TiO₂ gezeigt werden, dass die Flüssigphasenreduktion von Kohlenstoffdioxid unter Nutzung von UV-Licht möglich ist. Dies führt zur Überlegung erneut Versuche zur Aktivierung von CO₂, unter Nutzung der neuen Analysetechniken innerhalb der Arbeitsgruppe, mit sichtbarem Licht durchzuführen. Dies erscheint aufgrund der deutlich verringerten Nachweisgrenzen und der Möglichkeit nahezu alle kohlenstoffhaltigen Produkte zu analysieren sowie der nachgewiesenen Reaktivität für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid in wässrigen Medien, welchen leicht Elektronendonoren zugesetzt werden können, als sehr vielversprechend. Aus diesem Grund soll zu diesem Thema in Kürze ein weiteres Forschungspraktikum durchgeführt werden.

In dem Projekt *PRODIGY* werden weitere Experimente mit diesem Katalysatorsystem durchgeführt. Es stehen Messungen zur lichtunterstützten Trockenreformierung aus, bei der Methan mit Kohlenstoffdioxid unter niedrigeren Temperaturen als in der klassischen Trockenreformierung durch die Nutzung von Licht zur Reaktion gebracht werden soll. Dieses Katalysatorkomposit erscheint für diese Reaktion aufgrund der thermischen Stabilität, der bereits nachgewiesenen Aktivität für die reduktive Aktivierung von Kohlenstoffdioxid sowie der hohen Oxidationskraft bei Nutzung von UV-Licht als geeignet. Zudem stehen noch Experimente zum vollständigen Nachweis der Produktbildung aus dem eingesetzten CO₂ durch Isotopenmarkierung in Rostock aus. Diese Daten sind für einen zweifelsfreien Nachweis der Bildung der Produkte aus Kohlenstoffdioxid notwendig, obwohl durch das optimierte Messprozedere andere Herkünfte der Produkte ausgeschlossen werden.

Für weitere Studien zur Nutzung von sichtbarem Licht besteht weiterhin die Möglichkeit dieses Katalysatorkomposit zu optimieren. Dazu können entweder die Gold-Nanopartikel durch andere plasmonische Nanopartikel, bei geeigneter Form und Größe, ersetzt werden, das Halbleitermaterial durch andere geeignete Halbleitermaterialien (beispielsweise ZnO durch die höhere Affinität zu CO₂^[177]) substituiert werden oder die Cokatalysatormodifizierung durch andere Metalle oder auch Nichtmetallcokatalysatoren verändert werden. Ebenso besteht die Möglichkeit der Kombination des Komposites mit anderen Katalysatoren zur Nutzung der Photokatalyse in weiteren Bereichen, wobei hierbei darauf geachtet werden sollte, dass energieintensive oder materialintensive Reduktionsschritte ersetzt werden sollten (analog zu den Arbeiten von *René Zimmering*, sodass dort verschiedenen Reaktionszyklen wie bei der Sonogashira-Reaktion miteinander verknüpft werden). Zudem kann die Idee des Einbaus von CO₂ als Wertstoff auch im Sinne des Klimaschutzes weiterverfolgt werden, wobei die Reaktivität des Kohlenstoffdioxids an die Reaktivität der Reduktionsreaktion angepasst werden muss, indem geeignete Cokatalysatoren verwendet werden (analog zu den Arbeiten von *Thanh Thao Nguyen thi*, sodass dort der Einbau von Carboxylgruppen in verschiedene Edukte realisiert werden könnte).

8. Literatur

- [1] G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385–394.
- [2] H. J. Schäfer, *C. R. Chim.* **2011**, *14*, 745–765.
- [3] R. Krause, D. Reinisch, C. Reller, H. Eckert, D. Hartmann, D. Taroata, K. Wiesner-Fleischer, A. Bulan, A. Lueken, G. Schmid, *Chem. Ing. Tech.* **2020**, *92*, 53–61.
- [4] K. M. Vetter, C. Aring Da Silva Ramos Mauro, D. Reinisch, T. Reichbauer, N. Martić, C. Jandl, O. Hinrichsen, G. Schmid, *Electrochemical Science Advances* **2022**, *2*, 1–16.
- [5] B. A. Frontana-Urbe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma, R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2099–2119.
- [6] H. Kisch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 812–847.
- [7] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- [8] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J. K. Stolarczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7372–7408.
- [9] Q. Wang, K. Domen, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 919–985.
- [10] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature* **2001**, *414*, 625–627.
- [11] U. Kreibig, *Optical Properties of Metal Clusters*, 1. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg, **1995** S. 275–436.
- [12] A. Gelle, T. Jin, L. de la Garza, G. D. Price, L. V. Besteiro, A. Moores, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 986–1041.
- [13] Q. Xiao, E. Jaatinen, H. Zhu, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 3046–3064.
- [14] M. L. Brongersma, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 296–297.
- [15] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *330*, 377–445.
- [16] K. Sztandera, M. Gorzkiewicz, B. Klajnert-Maculewicz, *Mol. Pharm.* **2019**, *16*, 1–23.
- [17] X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Lasers Med. Sci.* **2008**, *23*, 217–228.
- [18] M. Kim, J. H. Lee, J. M. Nam, *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1900471–1900494.
- [19] D. Lapotko, *Nanomedicine* **2009**, *4*, 813–845.
- [20] A. M. Pérez-López, B. Rubio-Ruiz, V. Sebastián, L. Hamilton, C. Adam, T. L. Bray, S. Irusta, P. M. Brennan, G. C. Lloyd-Jones, D. Sieger, J.

- Santamaría, A. Unciti-Broceta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *129*, 12722–12726.
- [21] A. Gellé, A. Moores, *Pure Appl. Chem.* **2017**, *89*, 1817–1827.
- [22] X. Zou, Z. Tao, T. Asefa, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 1274–1287.
- [23] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2655–2661.
- [24] P. Klán, *Photochemistry of organic compounds : from concepts to practice*, 1. Auflage, Wiley U.K., Chichester, **2009** S. 183–226.
- [25] B. König, *European J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 1979–1981.
- [26] L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10034–10072.
- [27] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.
- [28] S. Sarina, H. Zhu, E. Jaatinen, Q. Xiao, H. Liu, J. Jia, C. Chen, J. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5793–5801.
- [29] A. E. Lanterna, A. Elhage, J. C. Scaiano, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 4336–4340.
- [30] A. Elhage, A. E. Lanterna, J. C. Scaiano, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 1717–1722.
- [31] T. Chen, L. Yang, L. Li, K.-W. Huang, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6152–6157.
- [32] A. Cirla, J. Mann, *Nat. Prod. Rep.* **2003**, *20*, 558–564.
- [33] D. C. Harrowven, S. L. Kostiuik, *Nat. Prod. Rep.* **2012**, *29*, 223–242.
- [34] X. Li, J. Yu, M. Jaroniec, X. Chen, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3962–4179.
- [35] S. R. Lingampalli, M. M. Ayyub, C. N. R. Rao, *ACS Omega* **2017**, *2*, 2740–2748.
- [36] Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5933–5948.
- [37] Y. Li, P. Ren, D. Zhang, W. Qiao, D. Wang, X. Yang, X. Wen, M. H. Rummeli, H. Niemantsverdriet, J. P. Lewis, F. Besenbacher, H. Xiang, Y. Li, R. Su, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 4338–4348.
- [38] N. Serpone, A. V. Emeline, *Int. J. Photoenergy* **2002**, *4*, 91–131.
- [39] S. Gisbertz, B. Pieber, *ChemPhotoChem* **2020**, *4*, 456–475.
- [40] R. Gross, A. Marx, *Festkörperphysik*, 2. akt. Auflage, De Gruyter Oldenbourg, München, **2014** S. 315–366.
- [41] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503–6570.
- [42] A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, *Catal. Letters* **2006**, *108*, 7–10.

- [43] M. Higashi, R. Abe, H. Sugihara, K. Domen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1315–1321.
- [44] K. Maeda, D. Lu, K. Teramura, K. Domen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3539–3542.
- [45] K. Maeda, A. Xiong, T. Yoshinaga, T. Ikeda, N. Sakamoto, T. Hisatomi, M. Takashima, D. Lu, M. Kanehara, T. Setoyama, T. Teranishi, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4096–4099.
- [46] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [47] K. Maeda, D. Lu, K. Domen, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1026–1033.
- [48] S. Nishimae, J. J. M. Vequizo, Y. Inoue, A. Yamakata, M. Nakabayashi, T. Higashi, K. Domen, *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 6299–6310.
- [49] T. P. Araújo, A. Shah, C. Mondelli, J. A. Stewart, D. Curulla Ferré, J. Pérez-Ramírez, *Appl. Catal. B* **2021**, *285*, 119878–119890.
- [50] E. Bahadori, A. Tripodi, A. Villa, C. Pirola, L. Prati, G. Ramis, I. Rossetti, *Catalysts* **2018**, *8*, 430–448.
- [51] J. Z. Bloh, R. Marschall, *European J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 2085–2094.
- [52] L. Collado, A. Reynal, J. M. Coronado, D. P. Serrano, J. R. Durrant, V. A. de la Peña O'Shea, *Appl. Catal. B* **2015**, *178*, 177–185.
- [53] B. Debnath, S. Singh, S. M. Hossain, S. Krishnamurthy, V. Polshettiwar, S. Ogale, *Langmuir* **2022**, *38*, 3139–3148.
- [54] N. G. Moustakas, in *Materials Science in Photocatalysis*, 1. Auflage, Elsevier, Amsterdam Oxford Cambridge, **2021**, S. 255–265.
- [55] N. G. Moustakas, J. Strunk, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12739–12746.
- [56] H. Shen, T. Peppel, J. Strunk, Z. Sun, *Sol. RRL* **2020**, *4*, 1900546–1900587.
- [57] J. Wu, Y. Huang, W. Ye, Y. Li, *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700194–1700223.
- [58] T. Pradeep, Anshup, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 6441–6478.
- [59] B. Wang, J. Durantini, J. Nie, A. E. Lanterna, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13127–13130.
- [60] E. Biilmann, *Trans. Faraday Soc.* **1923**, *19*, 676–691.
- [61] S. Rana, J. P. Biswas, S. Paul, A. Paik, D. Maiti, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 243–472.

- [62] A. Elhage, B. Wang, N. Marina, M. L. Marin, M. Cruz, A. E. Lanterna, J. C. Scaiano, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6844–6852.
- [63] A. Primo, A. Corma, H. Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 886–910.
- [64] X. Liu, S. Inagaki, J. Gong, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15146–15174.
- [65] C. Wang, D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7188–7216.
- [66] J. E. Hong, Y. Jung, Y. Park, Y. Park, *ACS Omega* **2020**, *5*, 7576–7583.
- [67] M. Kim, M. Lin, J. Son, H. Xu, J.-M. Nam, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700004–1700025.
- [68] J. Liu, B. Li, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 3273–3278.
- [69] R. Martinez-Haya, M. A. Miranda, M. L. Marin, *European J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 2164–2169.
- [70] J. D. Xiao, H. L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 356–366.
- [71] S. Baues, H. Vocke, L. Harms, K. K. Rücker, M. Wark, G. Wittstock, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 6590–6603.
- [72] J. Willkomm, K. L. Orchard, A. Reynal, E. Pastor, J. R. Durrant, E. Reisner, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 9–23.
- [73] P. Wang, B. Huang, Y. Dai, M. H. Whangbo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9813–9825.
- [74] X. C. Ma, Y. Dai, L. Yu, B. B. Huang, *Light Sci. Appl.* **2016**, *5*, e16017–16030.
- [75] X. Zhang, Y. L. Chen, R. S. Liu, D. P. Tsai, *Rep. Prog. Phys.* **2013**, *76*, 046401–046442.
- [76] D. J. Martin, P. J. Reardon, S. J. Moniz, J. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12568–12571.
- [77] S. Mazzanti, S. Cao, K. ten Brummelhuis, A. Völkel, J. Khamrai, D. I. Sharapa, S. Youk, T. Heil, N. V. Tarakina, V. Strauss, I. Ghosh, B. König, M. Oschatz, M. Antonietti, A. Savateev, *Appl. Catal. B* **2021**, *285*, 119773–119781.
- [78] S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, M. Morabito, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 567–576.
- [79] X. Lu, M. Rycenga, S. E. Skrabalak, B. Wiley, Y. Xia, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 167–192.

- [80] S. Linic, P. Christopher, D. B. Ingram, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 911–921.
- [81] W. Hou, S. B. Cronin, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1612–1619.
- [82] G. V. Hartland, L. V. Besteiro, P. Johns, A. O. Govorov, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1641–1653.
- [83] C. Hamon, L. M. Liz-Marzan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9956–9963.
- [84] P. K. Khanna, S. Gaikwad, P. V. Adhyapak, N. Singh, R. Marimuthu, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4711–4714.
- [85] K. M. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S. E. Skrabalak, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 17883–17905.
- [86] D. Lee, S. Yoon, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 7873–7882.
- [87] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212–4217.
- [88] J. Liu, J. N. Duggan, J. Morgan, C. B. Roberts, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1289–1301.
- [89] V. V. Mody, R. Siwale, A. Singh, H. R. Mody, *J. Pharm. Bioall. Sci.* **2010**, *2*, 282–289.
- [90] C. Clavero, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 95–103.
- [91] M. Siemer, L. Mohrhusen, M. Grebien, K. Al-Shamery, *Z. Phys. Chem.* **2018**, *233*, 69–84.
- [92] I. Maack, M. Osmić, L. Mohrhusen, P. Buhani, K. Al-Shamery, *ChemNanoMat* **2021**, *7*, 658–671.
- [93] L. Mohrhusen, M. Osmić, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 12897–12907.
- [94] H. Liu, T. Wang, H. Zeng, *Part. Part. Syst. Charact.* **2015**, *32*, 869–873.
- [95] K. K. Anna, N. K. R. Bogireddy, R. Ramírez-Bon, *Nanotechnology* **2021**, *32*, 105707–105718.
- [96] T. M. D. Dang, T. T. T. Le, E. Fribourg-Blanc, M. C. Dang, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 015009–015015.
- [97] K. Dobrovolný, P. Ulbrich, V. Bartůněk, *J. Clust. Sci.* **2016**, *27*, 1843–1847.
- [98] H. Hashemipour, M. E. Zadeh, R. Pourakbari, P. Rahimi, *Int. J. Phys. Sci.* **2011**, *6*, 4331–4336.
- [99] A. Bansal, J. S. Sekhon, S. S. Verma, *Plasmonics* **2014**, *9*, 143–150.
- [100] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Marago, M. A. Iati, *J. Phys. Condens. Matter.* **2017**, *29*, 203002–203050.

- [101] T. Bai, P. Lu, Z. Guo, L. Xiang, L. Liu, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *540*, 143–149.
- [102] M. Bowker, A. Nuhu, J. Soares, *Catal. Today* **2007**, *122*, 245–247.
- [103] S. Choi, Y. S. Nam, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 5169–5175.
- [104] J. Cunha, T. L. Guo, G. Della Valle, A. N. Koya, R. Proietti Zaccaria, A. Alabastri, *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 2001225–2001257.
- [105] M. Das, K. H. Shim, S. S. A. An, D. K. Yi, *Toxicol. Environ. Health Sci.* **2012**, *3*, 193–205.
- [106] A. Fkiri, A. Mezni, C. Robert, V. Caps, L. S. Smiri, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *530*, 85–92.
- [107] T. Ishida, T. Murayama, A. Taketoshi, M. Haruta, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 464–525.
- [108] B. Mondal, P. S. Mukherjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12592–12601.
- [109] F. Ratto, P. Matteini, F. Rossi, R. Pini, *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12*, 2029–2036.
- [110] A. Kumar, P. Choudhary, A. Kumar, P. H. C. Camargo, V. Krishnan, *Small* **2022**, *18*, 2101638–2101685.
- [111] J. Abed, N. S. Rajput, A. E. Moutaouakil, M. Jouiad, *Nanomaterials* **2020**, *10*, 2260–2278.
- [112] T. Okuno, G. Kawamura, H. Muto, A. Matsuda, *J. Solid State Chem.* **2016**, *235*, 132–138.
- [113] R. Kavitha, S. G. Kumar, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2019**, *93*, 59–91.
- [114] Y. Liu, Q. Chen, D. A. Cullen, Z. Xie, T. Lian, *Nano Lett.* **2020**, *20*, 4322–4329.
- [115] T. Kiyonaga, M. Fujii, T. Akita, H. Kobayashi, H. Tada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6553–6561.
- [116] J. Yang, D. Wang, H. Han, C. Li, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1900–1909.
- [117] G. Kawamura, A. Matsuda, *Catalysts* **2019**, *9*, 982–995.
- [118] Z. Liu, W. Hou, P. Pavaskar, M. Aykol, S. B. Cronin, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1111–1116.
- [119] J. B. Priebe, J. Radnik, A. J. J. Lennox, M.-M. Pohl, M. Karnahl, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Junge, M. Beller, A. Brückner, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2137–2148.

- [120] K. Qian, B. C. Sweeny, A. C. Johnston-Peck, W. Niu, J. O. Graham, J. S. Duchene, J. Qiu, Y.-C. Wang, M. H. Engelhard, D. Su, E. A. Stach, W. D. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9842–9845.
- [121] M. G. Méndez-Medrano, E. Kowalska, A. Lehoux, A. Herissan, B. Ohtani, S. Rau, C. Colbeau-Justin, J. L. Rodríguez-López, H. Remita, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25010–25022.
- [122] K. Maeda, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1486–1503.
- [123] W. Hou, W. H. Hung, P. Pavaskar, A. Goepfert, M. Aykol, S. B. Cronin, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 929–936.
- [124] I. A. Shkrob, T. W. Marin, H. He, P. Zapol, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9450–9460.
- [125] Z. Zhang, Z. Wang, S.-W. Cao, C. Xue, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 25939–25947.
- [126] W. Tu, Y. Zhou, H. Li, P. Li, Z. Zou, *Nanoscale* **2015**, *7*, 14232–14236.
- [127] B. Yu, Y. Zhou, P. Li, W. Tu, P. Li, L. Tang, J. Ye, Z. Zou, *Nanoscale* **2016**, *8*, 11870–11874.
- [128] S. Yu, A. J. Wilson, J. Heo, P. K. Jain, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 2189–2194.
- [129] A. Pougin, M. Dilla, J. Strunk, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10809–10817.
- [130] Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), *DIN SPEC 91457:2022-08 Photokatalyse - Bestimmung der Produktbildung in der CO₂-Reduktion*, Beuth-Verlag, Berlin, **2022**
- [131] A. Dilman, V. Levin, D. Agababyan, M. Struchkova, *Synthesis* **2018**, *50*, 2930–2935.
- [132] J. J. Eisch, X. Shi, J. R. Alila, S. Thiele, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1175–1187.
- [133] J. J. Eisch, X. Shi, J. Lasota, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 342–350.
- [134] Y. Wang, Y. Du, X. Huang, X. Wu, Y. Zhang, S. Yang, Y. R. Chi, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 632–635.
- [135] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [136] N. Kranidiotis-Hisatomi, M. Oestreich, *Synthesis* **2023**, 1497–1506.

- [137] N. J. Goldspink, N. S. Simpkins, M. Beckmann, *Synlett* **1999**, 1999, 1292–1294.
- [138] A. Tanaka, K. Fuku, T. Nishi, K. Hashimoto, H. Kominami, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 16983–16989.
- [139] A. Monga, A. Bathla, B. Pal, *Sol. Energy* **2017**, 155, 1403–1410.
- [140] H. Zhu, X. Ke, X. Yang, S. Sarina, H. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9657–9661.
- [141] D. Han, Z. Bao, H. Xing, Y. Yang, Q. Ren, Z. Zhang, *Nanoscale* **2017**, 9, 6026–6032.
- [142] S. Rohani, A. Ziarati, G. M. Ziarani, A. Badiiei, T. Burgi, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 3820–3827.
- [143] F. Feizpour, M. Jafarpour, A. Rezaeifard, *Catal. Letters* **2019**, 149, 1595–1610.
- [144] B. W. Crabbe, O. P. Kuehm, J. C. Bennett, G. L. Hallett-Tapley, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 4907–4915.
- [145] H.-H. Perkampus, in *UV-VIS-Spektroskopie und Ihre Anwendungen. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis*, 21. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg, **1986**.
- [146] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *phys. stat. sol.* **1966**, 15, 627–637.
- [147] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 6814–6817.
- [148] Z. H. N. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss, G. I. N. Waterhouse, *J. Catal.* **2015**, 329, 355–367.
- [149] A. Dolgonos, T. O. Mason, K. R. Poepfelmeier, *J. Solid State Chem.* **2016**, 240, 43–48.
- [150] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, D. P. Birnie, *Phys. Status Solidi B* **2015**, 252, 1700–1710.
- [151] Y. Feng, S. Lin, S. Huang, S. Shrestha, G. Conibeer, *J. Appl. Phys.* **2015**, 117, 125701–125708.
- [152] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physical Chemistry*, 8. Auflage, Oxford Press, New York, **2006** S. 697–744.
- [153] W. Borchardt-Ott, H. Sowa, *Kristallographie*, 8. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg, **2013** S. 329–346.

- [154] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, in *X-Ray Diffraction Crystallography*, 1. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg, **2011**, S. 67–106.
- [155] A. J. C. W. J. I. Langford, *J. Appl. Cryst.* **1978**, *11*, 102–113.
- [156] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 8. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg, **2015** S. 13–34.
- [157] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [158] K. S. W. Sing, in *Particle Size Analysis*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1992**, S. 13–32.
- [159] 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*, 603–619.
- [160] M. L. Occelli, J. P. Olivier, J. A. Perdigon-Melon, A. Auroux, *Langmuir* **2002**, *18*, 9816–9823.
- [161] C. Wedler, K. Lotz, A. Arami-Niya, G. Xiao, R. Span, M. Muhler, E. F. May, M. Richter, *ACS Omega* **2020**, *5*, 10704–10714.
- [162] A. Nuhnen, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 10295–10307.
- [163] K. Tanaka, K. Miyahara, I. Toyoshima, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3504–3508.
- [164] H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*, 1. Auflage, Teubner, Stuttgart, **1997** S. 32–147; 261–264.
- [165] J. Bauch, R. Rosenkranz, in *Physikalische Werkstoffdiagnostik*, 1. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg, **2017**, S. 8–9.
- [166] J. Bauch, R. Rosenkranz, in *Physikalische Werkstoffdiagnostik*, 1. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg, **2017**, S. 60–61.
- [167] J. Bauch, R. Rosenkranz, in *Physikalische Werkstoffdiagnostik*, 1. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg, **2017**, S. 6–7.
- [168] J. Bauch, R. Rosenkranz, in *Physikalische Werkstoffdiagnostik*, 1. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg, **2017**, S. 68–69.
- [169] R. Escobar Galindo, R. Gago, D. Duday, C. Palacio, *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396*, 2725–2740.
- [170] J. Bauch, R. Rosenkranz, in *Physikalische Werkstoffdiagnostik*, 1. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg, **2017**, S. 64–65.

- [171] R. Bottom, in *Principles and Applications of Thermal Analysis*, 1. Auflage, Blackell Publishing Ltd., Oxford, **2008**, S. 87–118.
- [172] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Biegler, T. Fox, in *Spektroskopische Methoden in der organische Chemie*, 8. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**, S. 84–99.
- [173] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Biegler, T. Fox, in *Spektroskopische Methoden in der organische Chemie*, 8. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**, S. 115–171.
- [174] T. Liu, B. Li, Y. Hao, F. Han, L. Zhang, L. Hu, *Appl. Catal. B* **2015**, *165*, 378–388.
- [175] J. H. Pan, X. S. Zhao, W. I. Lee, *Chem. Eng. J.* **2011**, *170*, 363–380.
- [176] S. S. Soni, G. Brotons, M. Bellour, T. Narayanan, A. Gibaud, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15157–15165.
- [177] A. Mudhafar Mohammed, M. Sebek, C. Kreyenschulte, H. Lund, J. Rabeah, P. Langer, J. Strunk, N. Steinfeldt, *J. Solgel Sci. Technol.* **2019**, *91*, 539–551.
- [178] M. Comotti, W.-C. Li, B. Spliethoff, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 917–924.
- [179] F. Boccuzzi, A. Chiorino, G. Martra, M. Gargano, N. Ravasio, B. Carrozzini, *J. Catal.* **1997**, *165*, 129–139.
- [180] S. Y. Choi, M. Mamak, N. Coombs, N. Chopra, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 335–344.
- [181] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 855–874.
- [182] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, E. P. Meagher, *Z. Kristallogr.* **1972**, *136*, 273–281.
- [183] C. M. B. Henderson, K. S. Knight, A. R. Lennie, *The Open Mineralogy Journal* **2009**, *3*, 1–11.
- [184] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11*, 102–113.
- [185] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978–982.
- [186] D. Feng, W. Luo, J. Zhang, M. Xu, R. Zhang, H. Wu, Y. Lv, A. M. Asiri, S. B. Khan, M. M. Rahman, G. Zheng, D. Zhao, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 1591–1599.

- [187] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20382–20386.
- [188] M. Janczarek, E. Kowalska, *Catalysts* **2017**, *7*, 317–343.
- [189] R. V. Nair, V. S. Gummaluri, M. V. Matham, V. C., *J. Phys. D Appl. Phys.* **2022**, *55*, 313003–313015.
- [190] G. Huang, W. Li, Y. Song, *J. Solgel Sci. Technol.* **2018**, *86*, 175–186.
- [191] B. Melde, B. Johnson, P. Charles, *Sensors* **2008**, *8*, 5202–5228.
- [192] E. Gent, D. H. Taffa, M. Wark, *Coatings* **2019**, *9*, 625–649.
- [193] I. Bannat, K. Wessels, T. Oekermann, J. Rathousky, D. Bahnemann, M. Wark, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1645–1653.
- [194] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4215–4221.
- [195] W. P. Davey, *Phys. Rev.* **1925**, *25*, 753–761.
- [196] A. Bendavid, P. J. Martin, H. Takikawa, *Thin Solid Films* **2000**, *360*, 241–249.
- [197] S. Underwood, P. Mulvaney, *Langmuir* **1994**, *10*, 3427–3430.
- [198] B. Moongraksathum, P.-T. Hsu, Y.-W. Chen, *J. Solgel Sci. Technol.* **2016**, *78*, 647–659.
- [199] N. Kruse, S. Chenakin, *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *391*, 367–376.
- [200] S. W. Han, Y. Kim, K. Kim, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *208*, 272–278.
- [201] J. Yang, C.-Y. Mou, *Appl. Catal. B* **2018**, *231*, 283–291.
- [202] G. Park, S. Y. Yi, J. Jung, E. J. Cho, Y. You, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17790–17799.
- [203] M. L. Abraham, Forschungspraktikumsbericht, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg **2022**.
- [204] D. Nicewicz, H. Roth, N. Romero, *Synlett* **2015**, *27*, 714–723.
- [205] L. Zhao, D. Jiang, Y. Cai, X. Ji, R. Xie, W. Yang, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5071–5076.
- [206] Y. Song, W. Chen, W. Wei, Y. Sun, *Catalysts* **2020**, *10*, 1287–1312.
- [207] G. Sun, B. Xiao, H. Zheng, J.-W. Shi, S. Mao, C. He, Z. Li, Y. Cheng, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 9735–9744.
- [208] A. Tanaka, K. Teramura, S. Hosokawa, H. Kominami, T. Tanaka, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2574–2580.

- [209] T. S. Atabaev, *Front. Mater. Sci.* **2018**, *12*, 207–213.
- [210] A. B. Laursen, A. S. Varela, F. Dionigi, H. Fanchiu, C. Miller, O. L. Trinhammer, J. Rossmeisl, S. Dahl, *J. Chem. Educ.* **2012**, *89*, 1595–1599.
- [211] A. V. Korzhak, N. I. Ermokhina, A. L. Stroyuk, V. K. Bukhtiyarov, A. E. Raevskaya, V. I. Litvin, S. Y. Kuchmiy, V. G. Ilyin, P. A. Manorik, *J.Photochem. Photobiol. A Chem.* **2008**, *198*, 126–134.
- [212] J.-J. Chen, J. C. S. Wu, P. C. Wu, D. P. Tsai, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 210–216.
- [213] S. D. Techane, L. J. Gamble, D. G. Castner, *Biointerphases* **2011**, *6*, 98–104.
- [214] K. Noack, H. Zbinden, R. Schlögl, *Catal. Letters* **1990**, *4*, 145–155.
- [215] T. Fleisch, G. J. Mains, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5317–5320.
- [216] J. Waser, H. A. Levy, S. W. Peterson, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 661–663.
- [217] C. Handoko, N. Moustakas, T. Peppel, A. Springer, F. Oropeza, A. Huda, M. Bustan, B. Yudono, F. Gulo, J. Strunk, *Catalysts* **2019**, *9*, 323–339.
- [218] M. Dilla, A. E. Becerikli, A. Jakubowski, R. Schlogl, S. Ristig, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 314–318.
- [219] L. Zhang, Q. Liu, T. Aoki, P. A. Crozier, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 7207–7214.
- [220] G. Yin, M. Nishikawa, Y. Nosaka, N. Srinivasan, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, *ACS Nano* **2015**, *9*, 2111–2119.
- [221] J. P. Hildebrand, Dissertation, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg **2019**.
- [222] F. Fornfeist, Forschungspraktikumsbericht, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg **2023**.
- [223] R. Zimmering, Masterarbeit, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg **2023**.
- [224] T. T. Nguyen thi, Forschungspraktikumsbericht, Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg **2023**.

9. Publikationsverzeichnis

Im Rahmen dieser Dissertation sind mehrere Publikationen in Zusammenarbeit mit verschiedenen Nebenprojekten entstanden. Diese sind im Folgenden aufgelistet:

- S. Baues, H. Vocke, L. Harms, K. K. Rücker, M. Wark, G. Wittstock, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 6590–6603.
- Bezaatpour, M. Amiri, H. Vocke, P. Bottke, M.-F. Zastrau, M. Weers, M. Wark, *J.CO2 Util.* **2023**, 68, 102366–102375.
- M. Amiri, A. Afruz, M. Nozari-Asbemarz, A. Bezaatpour, H. Vocke, D. H. Taffa, M. Wark, *J. Electrochem. Soc.* **2023**, 170, 084511–084523.
- M. Amiri, A. Bezaatpour, M. Ghiasi, H. Vocke, S. Szunerits, A. Khodayari, R. Boukherroub, M. Wark, *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, 6, 8749–8758.
- M. Weers, A. R. von Seggern, H. Vocke, D. H. Taffa, M. Wark, *ACS Appl. Nano Mater.* **2024**, 7, 1402–1415.

Zusätzlich konnten einige Beiträge auf wissenschaftlichen Fachkonferenzen platziert werden:

- Vortrag mit dem Titel „Plasmonic Metal Nanoparticles/ mesoporous Titanium dioxide composite for Photocatalytic Reduction Reactions“ auf der „Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion (SPASEC-25)“ vom 28.08.-02.09.2022 in Rostock.
- Vortrag mit dem Titel „Composites of Plasmonic Metal Nanoparticles on Mesoporous Titanium Dioxide for Photocatalytic Reductions“ auf der „34. Deutsche Zeolithtagung“ vom 21.-24.02.2023 in Wien.
- Vortrag mit dem Titel „Composites of Plasmonic Metal Nanoparticles on Mesoporous Titanium Dioxide for Photocatalytic Reductions“ auf dem „56. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker“ vom 15.-17.03.2023 in Weimar.
- Posterbeitrag mit dem Titel „Plasmonic Metal Nanoparticles/ mesoporous Titanium dioxide Composite for Photocatalytic Reduction Reactions“ auf dem „55. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker“ vom 26.-29.06.2022 in Weimar.
- Posterbeitrag mit dem Titel „Plasmonic Metal Nanoparticles/ mesoporous Titanium dioxide Composite for Photocatalytic Reduction Reactions“ auf der „2. Statuskonferenz der Förderinitiative CO2-WIN“ vom 07.-09.09.2022 in Berlin.
- Posterbeitrag mit dem Titel „Plasmonic metal nanoparticles/ mesoporous TiO₂ composite for CO₂ photoreduction“ auf dem „Workshop artificial photosynthesis“ am 01.11.2022 online.

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegeben Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Außerdem versichere ich, dass ich die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichung, wie sie in den Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg festgelegt sind, befolgt habe.

Heinrich Vocke