

Untersuchungen zur Synthese und  
Charakterisierung von heterogenen  
Photokatalysatoren

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von

Maoiheb Douiheche

Saarbrücken

2007

Tag des Kolloquiums: 13. September 2007  
Dekan: Prof. Dr. U. Müller  
Erstberichterstatter: Prof. Dr. H. P. Beck  
Zweitberichterstatter: Prof. Dr. K. Stöwe  
Drittberichterstatter: Dr. Volker Huch

*À mon père*

*Für mein Vater*

*À l'âme de ma mère*

*Für meine Mutter (Gestorben am 01.01.2005)*

*À mes sœurs et mes frères*

*Für meine Schwestern und meine Brüdern*

*À tous ceux qui me sont chers...*

*Allen, die mir lieb sind,...*

*Je dédie affectueusement ma thèse*

*widme ich meine These*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2003 bis Mai 2006 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes in Saarbrücken unter der Leitung von Prof. Dr. Horst P. Beck. angefertigt.

## **Danksagung**

Ich danke allen, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit behilflich waren, jedoch insbesondere:

Herrn Prof. Dr. H. P. Beck für die Bereitstellung dieses interessanten Themas, des Arbeitsplatzes und –materials, für die intensive Betreuung während der Promotion, sowie für zahlreiche Diskussionen und Anregungen,

Herrn Dr. R. Haberkorn für die weitreichende und wertvolle Unterstützung in allen Fragen der Röntgenanalytik, insbesondere bei der Handhabung der Auswerteprogramme, und für die Hilfestellung bei sämtlichen Grundfragen zu Beginn meiner Zeit in Saarbrücken,

Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier und seinen Mitarbeitern vom Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität des Saarlandes für die Unterstützung bei Messungen mit der Gaschromatographie,

Herrn Prof. Dr. R. Clasen und allen Stipendiatinnen und Kollegiatinnen für eine sehr gute Atmosphäre und die Unterstützung im Graduiertenkolleg. An dieser Stelle ergeht auch mein Dank für die finanzielle Unterstützung als Stipendiat (06/2003 bis 12/2005) des Graduiertenkollegs 232 „Neue Hochleistungswerkstoff für effiziente Energienutzung“,

Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe für die Bereitschaft, sich als Gutachter zur Verfügung zu stellen und

meinem Vater für seine finanzielle und moralische Unterstützung während meines gesamten Studiums.

## Kurzfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und die Charakterisierung von Photokatalysatoren. In dieser Arbeit wird die Synthese und Charakterisierung der Reihen von Photokatalysatoren  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_{4-x/2}$  ( $x = 0 - 0.2$ ) und  $\text{M}^{\text{II}}_{10-x}\text{M}^{\text{I}}_x(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_{2-x}$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{Ag}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  und  $x = 0 - 0.5$ ) beschrieben.  $\text{InTaO}_4$  wird über zwei Methoden hergestellt. Die erste Methode ist eine Festkörperreaktion. Als zweiter Syntheseweg wird erstmals eine Sol-Gel-Reaktion zur Herstellung von nanokristallinem  $\text{InTaO}_4$  verwendet. Die Produkte beider Synthesemethoden werden röntgenografisch bezüglich Phasenreinheit, Realbau und Kristallstruktur charakterisiert. Die Untersuchungen der Kristallstruktur der Apatit-Verbindungen zeigen für  $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$  eine diffuse Verteilung des Cl entlang der c-Achse, für  $\text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$  und  $\text{Ba}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$  dagegen eine hohe Lokalisierung des Cl.

Die beiden Reihen von Photokatalysatoren entwickeln Sauerstoff und Wasserstoff unter UV-Licht-Bestrahlung. Die katalytische Aktivität von  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_{4-x/2}$  nimmt sowohl mit der Dotierung mit Nickeloxid als auch mit der Oberflächenbelegung mit Ni- oder Ag-Oxid als Co-Katalysator ab. Auch die Apatit-Verbindungen  $\text{M}^{\text{II}}_{10-x}\text{M}^{\text{I}}_x(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_{2-x}$  zeigen eine hohe photokatalytische Aktivität unter UV-Licht-Bestrahlung. Eine Modifizierung von  $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$  durch Dotierung auf den Ca-Positionen erhöht die photokatalytische Aktivität, die aber nicht an die  $\text{H}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Entwicklungsraten von  $\text{InTaO}_4$  heranreicht. Ein Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten aller untersuchter Proben mit deren Realbaueigenschaften legt nahe, dass Teilchengröße (Kristallitgröße) bei diesen nur relativ wenig zur Steigerung der Aktivität beitragen, innere Spannungen (Mikroverzerrungen) diese aber deutlich absenken.

**Abstract**

The subject of this work is the synthesis and the characterisation of photocatalysts. The synthesis and characterisation of the series of water splitting solid photocatalysts  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_{4-x/2}$  ( $x = 0-0.2$ ) and  $\text{M}^{\text{II}}_{10-x}\text{M}^{\text{I}}_x(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_{2-x}$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, Ag}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Ba}$  and  $x = 0-0.5$ ) is described.  $\text{InTaO}_4$  is synthesized by two methods. The first method is a solid state reaction, the second method is a new synthesis route by a sol-gel process enabling production of  $\text{InTaO}_4$  at the nanoscale. This is the first sol-gel process, which is hitherto known to yield  $\text{InTaO}_4$ . The products of both routes are characterized by XRD to determine purity, microstructure and crystallographic structure. The investigations of the crystal structure of the apatite compounds show a diffuse distribution of the Cl along the c-axis for  $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ , a high localization of the Cl for  $\text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$  and  $\text{Ba}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ .

The two series of photocatalysts develop oxygen and hydrogen under UV light irradiation. The photocatalytic activity of  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_{4-x/2}$  decreases after doping by nickel oxide and after surface modification by Ni-oxide or Ag-oxide as co-catalyst. Also the apatite compounds  $\text{M}^{\text{II}}_{10-x}\text{M}^{\text{I}}_x(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_{2-x}$  show a high photocatalytic activity under UV-light irradiation. Doping of  $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$  at the Ca-positions increases the photocatalytic activity. Nevertheless the rates of formation of  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  are lower than in the case of  $\text{InTaO}_4$ . Comparing the photocatalytic activity and the microstructure of the materials used for this work a slight increase of activity for smaller particles (crystallites) may be assumed. Internal stress (microstrain), however, causes a significant decrease of activity.

---

**Inhaltsverzeichnis**

<b>Danksagung</b>	2
<b>Kurzfassung</b>	4
<b>Abstract</b>	5
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	6
<b>Kapitel 1: Einleitung</b>	
1.1 Einleitung	10
1.2 Ziel der Arbeit	12
<b>Kapitel 2: Theoretischer Teil</b>	
2.1 Definition, Grundlagen und Anwendung von Photokatalysatoren	13
2.1.1 Definition der Heterogenen Photokatalyse	13
2.1.2 Funktionsweise eines Photokatalysators	14
2.1.3 Der Katalysator	17
2.1.4 Faktoren, die die Aktivität der heterogenen Photokatalyse beeinflussen	17
2.1.4.1 Einfluss von Wasserstoffperoxid (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	17
2.1.4.2 Einfluss der Katalysatorkonzentration	18
2.1.4.3 Einfluss der Kristallinität des Katalysators	18
2.1.4.4 Einfluss der Oberflächendefekte	19
2.1.4.5 Einfluss von Dotierungen	19
2.1.5 Anwendungen der Photokatalyse	19
2.1.5.1 Anwendung in der Selbstreinigungen von Oberflächen (Glas, Metalle, Beton, ...)20	

---

2.1.5.2 Weitere Beispiele der Anwendung der Photokatalyse	20
2.2 Die Photokatalysatoren, die in dieser Arbeit verwendet wurden	21
2.2.1 Der Photokatalysator InTaO <sub>4</sub>	21
2.2.1.1 Physikalische und chemische Eigenschaften von InTaO <sub>4</sub>	21
2.2.1.2 Darstellung	22
2.2.2 Der Photokatalysator Apatit	23
2.2.2.1 Vorkommen von Apatit, Darstellung und Verwendung von Apatit	23
2.2.2.2 Chemische Eigenschaften und Struktur von Apatit	25
<b>Kapitel 3: Charakterisierungsmethoden und Aufbau des Reaktors</b>	
3.1 Charakterisierungsmethoden	27
3.1.1 Röntgenografische Charakterisierung	27
3.1.1.1 Phasenanalyse	30
3.1.1.2 Bestimmung der Realbauparameter	31
3.1.2 Thermogravimetrie und Differenz Thermoanalyse (TG / DTA)	32
3.1.3 UV/Vis-Spektroskopie	33
3.2 Aufbau des Reaktors und der Analyseneinheit	34
3.2.1 Beschreibung der Versuchsanlage mit Photoreaktor	34
3.2.2 Reaktor	36
3.2.3 Gaschromatographie	38
3.2.3.1 Kalibration der Gaschromatographie	38

**Kapitel 4: Synthese und Charakterisierungen von reinem und dotiertem InTaO<sub>4</sub>**

4.1 Synthese und Charakterisierungen der Produkte der Sol-Gel-Synthese	42
4.1.1 Sol-Gel-Synthese (InTaO <sub>4</sub> -sg)	42
4.1.1.1 Kalzination im Kammerofen	43
4.1.2 Charakterisierungen der Produkte der Sol-Gel-Synthese	44
4.1.2.1 Röntgenographische Phasenanalyse und Metrik der Produkte aus der Sol-Gel-Synthese (sg)	44
4.1.2.2 Realbauanalyse	48
4.1.2.3 Thermischer Abbau: TG und DTA-Messungen	50
4.2 Synthese und Charakterisierungen der Produkte der Festkörper-Synthese	52
4.2.1 Festkörper-Synthese (InTaO <sub>4</sub> -ssr)	52
4.2.2 Charakterisierungen der Produkte der Festkörper-Synthese	52
4.2.2.1 Röntgenographische Charakterisierung der Produkte der Festkörper-Synthese	52
4.2.2.2 Prozentzahlen der Fraktionen nach Topas	55
4.2.2.3 Realbauanalyse von Produkten der Reihe Ni%-InTaO <sub>4</sub> -ssr, InTaO <sub>4</sub> -6hg und InTaO <sub>4</sub> -12hg	56
4. 3 Vergleich der beiden Herstellungsverfahren von InTaO <sub>4</sub>	60

**Kapitel 5: Optische Eigenschaften**

5.1 UV-Vis Spektroskopie von InTaO <sub>4</sub> -ssr und der mit Ni dotierte Probe	63
5.2 UV-Vis Spektroskopie von InTaO <sub>4</sub> -ssr, InTaO <sub>4</sub> -6hg, InTaO <sub>4</sub> -12hg und InTaO <sub>4</sub> -sg	65

**Kapitel 6: Photokatalytische Aktivität verschiedener Sorten des InTaO<sub>4</sub>**

6.1 Photokatalytische Aktivitäten von InTaO <sub>4</sub> -ssr und der mit Nickel dotierten Proben	67
6.2 XRD-Analyse von InTaO <sub>4</sub> -ssr und den mit Ni dotierten Proben vor und nach UV-Bestrahlung	74

---

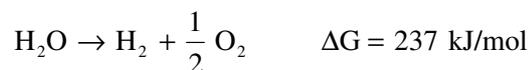
6.3 Beladung von Ni-InTaO <sub>4</sub> -ssr mit Nickeloxid Co-Katalysator	74
6.4 Beladung von Ni-InTaO <sub>4</sub> -ssr mit Silberoxid Co-Katalysator	80
6.5 Photokatalytische Aktivitäten von InTaO <sub>4</sub> im Vergleich zwischen InTaO <sub>4</sub> -6hg, InTaO <sub>4</sub> -12hg und InTaO <sub>4</sub> -sg	84
6.6 Zusammenfassung	89
<b>Kapitel 7: Synthese und Charakterisierung von Vanadato-Apatit</b>	
7.1 Synthese von Apatit	91
7.2 Röntgenografische Charakterisierung von reinen und dotierten Apatiten	92
7.2.1. Röntgenografische Charakterisierung von CCV, SCV, BCV	92
7.2.2. Röntgenografische Charakterisierung von Na-CCV bzw. Ag-CCV und Vergleich zum CCV	101
<b>Kapitel 8: Optische Eigenschaften</b>	
8.1. UV-Vis Spektroskopie	108
<b>Kapitel 9: Photokatalytische Aktivität von Apatit</b>	
9.1. Photokatalytische Aktivitäten von CCV, SCV, BCV	110
9.2 Photokatalytische Aktivitäten von Na-CCV, Ag-CCV	113
9.2.1 Photokatalytische Aktivitäten von Ag-CCV	113
9.2.2 Photokatalytische Aktivitäten von Na-CCV	117
9.3 Zusammenfassung	120
<b>Kapitel 10: Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten von InTaO<sub>4</sub> und den Apatiten</b>	
	122
<b>Kapitel 11: Zusammenfassung</b>	
	127
<b>Verwendete Chemikalien</b>	131
<b>Literaturverzeichnis</b>	132

## Kapitel 1: Einleitung

### 1.1 Einleitung

Die Spaltung von Wasser mit Halbleiterphotokatalysatoren ist eine effiziente Methode, um Wasserstoff mit Solarenergie herzustellen. Seit Honda und Fuscichima 1972 erstmals über die Erzeugung von H<sub>2</sub> aus Wasser mit UV-Licht durch Photokatalyse mit TiO<sub>2</sub> berichteten, wurden viele Studien durchgeführt, in denen Oxidhalbleiter als Photokatalysatoren für die Spaltung von Wasser untersucht wurden.

Wasserstoff sollte im Idealfall aus Wasser unter Verwendung von natürlichen Energien wie Sonnenlicht hergestellt werden. Die Photonenergie wird in chemische Energie umgewandelt, zusammen mit einer hohen positiven Veränderung der freien Gibbs-Entalpie durch die Spaltung von Wasser



wobei  $\Delta G$ : Gibbs Energie, die die energetische Triebkraft für den Prozess darstellt.

Die photokatalytische Spaltung von Wasser wird als künstliche Photosynthese betrachtet. In diesem Sinne könnte die Spaltung von Wasser durch einen Photokatalysator eine endgültig die Reaktion sein, um die Probleme der Energiegewinnung und Umweltverschmutzung zu lösen. Die Suche nach hocheffektiven Stoffen, die Sonnenlichtenergie ernten können, indem sie zu einer Ladungstrennung durch Photonen führen und eine Redoxreaktion auf der Oberfläche verursachen können, ist die Hauptaufgabe bei der Erforschung von Photokatalysatoren.

Ein effizienter Stoff für die Spaltung von Wasser in H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht wurde jedoch bis heute noch nicht entdeckt. Somit wurde die Umwandlung der Photonenergie zur Spaltung von Wasser mit Photokatalysatoren pessimistisch beurteilt, und die Forschungsarbeit hierzu war bis jetzt schleppend. Derzeit sind Anwendungen zur Energie Entwicklung, zur Selbstreinigung und im Umweltschutz hauptsächliche Anwendungsgebiete bei der Vermarktung von TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren. Es wurden kürzlich

jedoch neue Photokatalysatorstoffe für die Spaltung von Wasser entdeckt, und die Forschung im Bereich der photokatalytischen Spaltung von Wasser scheint voranzuschreiten. Die photokatalytische Spaltung von Wasser wird ein wichtiges Projekt auf Dauer sein. Die photokatalytische Forschung wurde hauptsächlich in den Bereichen der Elektrochemie, Katalysatorchemie und Photochemie durchgeführt. Es besteht kein Zweifel darüber, dass die Keramikwissenschaft durch die Entwicklung photokatalytischer Stoffe für die Spaltung von Wasser viel zur globalen Energie und zur Lösung von Umweltfragen beitragen wird.

Bei der Spaltung von Wasser durch Halbleiter als Photokatalysatoren ist es notwendig, dass die Niveaus ihrer Leitungsbander negativer sind als das Reduktionspotential von  $\text{H}_2\text{O}$  zur Herstellung von  $\text{H}_2$  und dass die Niveaus ihrer Valenzbander positiver sind als das Oxydationspotential von  $\text{H}_2\text{O}$  zur Herstellung von  $\text{O}_2$ . Jedoch ist das Potential dieser Bänder nur eines der thermodynamischen Erfordernisse. Andere wichtige Faktoren müssen bei der photokatalytischen Spaltung von Wasser erfüllt werden. Die effiziente Ladungstrennung und die Behinderung der Rekombination von photoentwickelten Elektronen und Löchern sind wichtige Faktoren für die effiziente photokatalytische Spaltung von Wasser. Außerdem sind auch die Herstellung und die Trennung von aktiven Stellen für die Entwicklung von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  wichtig. Die Beladung mit Co-Katalysatoren wie beispielsweise NiO ist für viele Photokatalysatorstoffe notwendig, um die aktiven Stellen für die  $\text{H}_2$ -Bildung einzuführen. Für die schwierige Reaktion zur Spaltung von Wasser ist es besonders wichtig, die Rückreaktion zwischen  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  und mögliche Zwischenstufen zur Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  zu vermeiden.

Die Potentiale für die Spaltung von Wasser, denen die Bandstruktur gerecht werden sollte, sind bloß thermodynamisch notwendige Bedingungen, sie reichen aber nicht aus. Komplizierte Faktoren stehen mit den photokatalytischen Eigenschaften in Zusammenhang. Die photokatalytischen Eigenschaften werden z.B. stark beeinflusst durch weitere Eigenschaften wie beispielsweise die Kristallinität. Je besser die Kristallinität ist, desto weniger Defekte gibt es, die oftmals als Rekombinationsstellen zwischen photoentwickelten Elektronen und Löchern dienen, was zur Erhöhung der Lebensdauer und der Mobilität der Ladungsträger führt. Wegen des Problems der Rekombination beschäftigen sich viele Arbeiten über die Energieumwandlung durch sichtbares Licht mit Systemen, bei denen nur einer der oben genannten Schritte photochemisch mit Wasser abläuft und statt dessen andere teure Elektronendonoren oder -akzeptoren verwendet werden, um die Rekombination der Ladung durch die Reaktion des Agens zu verhindern. Solche Modellreaktionen zur photochemischen Umwandlung sollten in Zukunft zu einem echten System zur Umwandlung

der Photoenergie erweitert werden

Es besteht für die effizientere Verwendung von Solarenergie ein dringender Bedarf an Photokatalysatoren, die Wasserstoff mit sichtbarem Licht aus Wasser erzeugen können. Kürzlich wurde berichtet, dass mit Ni dotiertes  $\text{InTaO}_4$  Wasserstoff aus reinem Wasser unter sichtbarem Licht erzeugen kann, wenn auch mit sehr geringer Aktivität [1].

## **1.2 Ziel der Arbeit**

In dieser Arbeit sollen neue heterogene Photokatalysatoren synthetisiert, und danach bezüglich ihrer Eigenschaften untersucht werden.

Die ausgewählten Photokatalysatoren waren zunächst  $\text{InTaO}_4$  und dann Chlorovanadato-Apatit.

$\text{InTaO}_4$  sollte mit zwei Methoden synthetisiert werden. Die erste Methode ist die bekannte Festkörperreaktion, die zweite Methode ist die Synthese durch Sol-Gel-Reaktion. Es sollten die Produkte beider Syntheserouten durch röntgenographische Analysen hinsichtlich ihres Realbaus charakterisiert werden. Die katalytische Leistung der Festkörperverbindungen durch Bestrahlung sollte ermittelt werden, und sie sollten anschließend auf mögliche Veränderungen ihrer makroskopischen Strukturparameter hin untersucht werden. Des Weiteren galt es, mögliche photokatalytische Aktivitäten von Verbindungen aus der Klasse der Apatite aufzufinden, wobei der Einfluss einer Modifizierung einfacher Chlorovanadato-Apatite durch Dotierung auf den Kationenpositionen zu untersuchen war.

## Kapitel 2: Theoretischer Teil

### 2.1 Definition, Grundlagen und Anwendung von Photokatalysatoren

#### 2.1.1 Definition der Heterogenen Photokatalyse

Der Begriff der Photokatalyse ist umstritten und der Terminus wird auf vielfältige und leider nicht eindeutige Art benutzt. Seit etwa 30 Jahren wird viel Forschung auf dem Gebiet durchgeführt.

Ab 1980 setzte sich langsam die Auffassung durch, dass nicht das bei einer Reaktion eingesetzte Licht, sondern ein Stoffsystem als Photokatalysator bezeichnet wird [2]. Diese Definition steht auch im Einklang mit der kinetischen Betrachtungsweise von Ostwald, wonach ein Katalysator ein Stoff ist, der die Aktivierungsenergie bei einer Reaktion herabsetzt. Die Reaktion erfolgt dabei nach einem anderen Mechanismus [3,4].

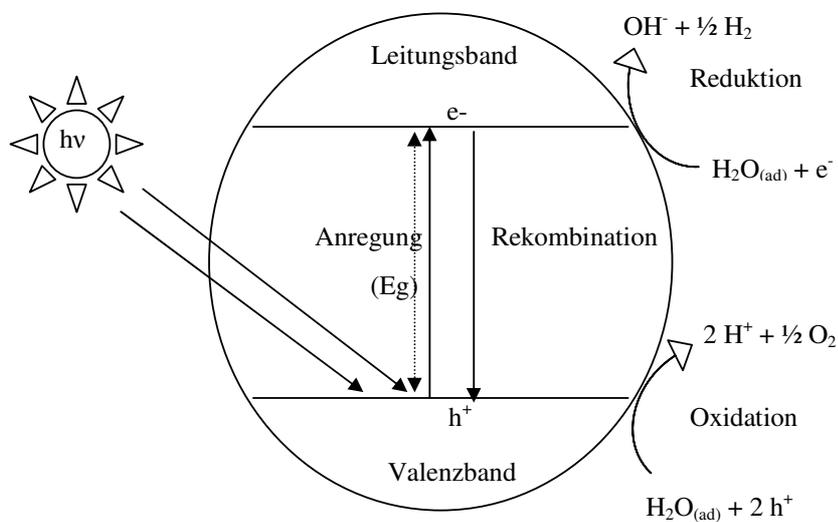
Man versteht nun unter dem Begriff „Photokatalyse“, dass die Beschleunigung einer Photoreaktion in Anwesenheit eines Katalysators stattfindet [3], wobei der Katalysator durch Interaktion mit dem Substrat im Grund- oder angeregten Zustand und/oder mit einem primären Photoprodukt in die Photoreaktion eingreift.

Photokatalysatoren lassen sich nach folgenden vier Kriterien einteilen [2]:

- Substrate müssen an der Oberfläche adsorbiert werden,
- Die Halbleiteroberfläche muss Licht absorbieren und es in redoxaktive Oberflächenzentren umwandeln,
- Interfacialer Elektronenaustausch (Festkörper/Lösung oder Festkörper/Gasphase) muss möglich sein,
- Gebildete primäre Redoxintermediate müssen in Endprodukte umgewandelt werden.

### 2.1.2 Funktionsweise eines Photokatalysators

In dieser Verfahrensweise absorbiert ein Halbleiter das Licht und konvertiert die Photonenergie in chemische Energie durch ein Redox-System (vgl. Abbildung 2.1). Dabei können sowohl Oxidations- als auch Reduktionsprozesse katalysiert werden, je nach Lage der Valenzband- und Leitungsband-Energieniveaus und je nach den Redoxpotentialen der Adsorbate.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Wirkungsweise des Photohalbleiters als Redox-Katalysator

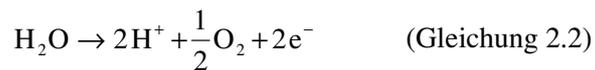
Ein Elektron geht vom Valenzband zum Leitungsband, wobei sich ein Oxidationszentrum (ein Loch  $h^+$ ) und ein Reduktionszentrum (ein Elektron  $e^-$ ) bilden [5]:



(Die Indizes LB, VB und ads bedeuten hier und im Folgenden: Leitungsband, Valenzband und adsorbiertes Ion).

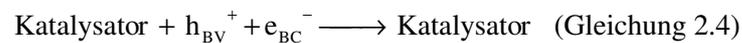
Die Löcher  $h^+$  reagieren mit Elektronendonatoren, im unseren Fall sind dies die an der Oberfläche des Halbleiters adsorbierten Anionen  $OH^-$  (Gleichung 2.3), und bilden so Hydroxyl-Radikale [6]:

Aus thermodynamischen Gründen muss bei Oxidationsprozessen



sich das entsprechende Potentialniveau des Acceptors, wie z.B. Sauerstoff, unterhalb des Leitungsbandpotentials aber oberhalb des Valenzbandpotentials des Halbleiters befinden (d.h. positiver sein). Die Elektronen des Hydroxyl-Ions reagieren mit den Akzeptorstellen, um Hydroxyl-Radikale zu bilden. Diese Reaktion verhindert die Rekombination den Ladungen.

In Abwesenheit von Reaktanden für die Elektronen kann man die Loch/Elektron Rekombination teilweise vernachlässigen (eine schnellere Reaktion als Rekombination) (Gleichung 2.4) [7]:



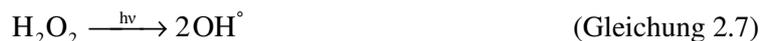
Kompetitiv kommt es zu einer Rekombination der Elektron-Loch-Paare. Die frei werdende Energie wird in Form von Wärme oder Fluoreszenz-/Phosphoreszenz-Strahlung abgegeben [8].

Des Weiteren kann Photokorrosion eintreten, bei der die reaktiven Ladungsträger mit der Halbleiteroberfläche selbst reagieren, wodurch die photokatalytisch aktive Oberfläche zerstört wird [9].

Es gibt mehrere Lösungen, um die photokatalytische Wirksamkeit zu erhöhen, als Beispiel die Dotierung des Halbleiters durch andere Metalle [10] (um den Absorptionsbereich für sichtbares Licht zu erweitern). Der Zusatz von Elektronenempfängern (z.B. Ozon, Wasserstoffperoxid,  $Fe^{3+}$ ...) [11,12] behindert die Rekombination der Ladungen.

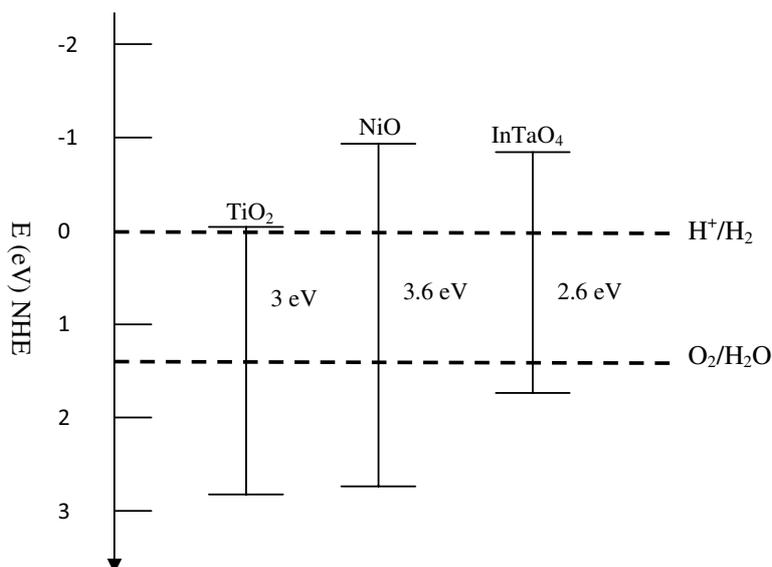


Das Wasserstoffperoxid hat den doppelten Vorteil, dass es UV-Licht absorbiert, und dass die Reaktion zur Bildung neuer Hydroxyl-Radikale führt:



Leider ist der molare Absorptionskoeffizient zwischen 300 nm und 400 nm klein. Es wäre dann notwendig, eine sehr starke Wasserstoffperoxydkonzentration zu benutzen, um die wirksame Oxydation der Produkte zu verursachen [13].

Wichtig für die Photokatalyse ist die Energielage der Leitungs- und Valenzbandkante an der Halbleiter/Elektrolytgrenzfläche (vgl. Abbildung 2.2)



**Abbildung 2.2:** Bandlücken und Lagen der Bandkanten verschiedener Halbleiter in wässriger Lösung. TiO<sub>2</sub> aus [14] NiO aus [15] InTaO<sub>4</sub> aus [16], PH = 0.

Die Größe der Oberfläche eines pulverförmigen Photokatalysators beeinflusst seine photokatalytische Aktivität erheblich. Eine große Oberfläche führt zu einer effizienten

Lichtabsorption. Dadurch werden viele Elektron-Loch-Paare generiert, die die Redoxreaktionsrate erhöhen können [17].

Die Partikelgröße kann die Chemoselektivität eines Photokatalysators beeinflussen. H. Kisch et al. stellten fest, dass sie darüber entscheidet, ob ein oder mehrere Elektronen vom adsorbierten Substrat-Molekül auf die Halbleiter-Partikel übertragen werden können [17].

Schließlich hängt die Aktivität eines Photokatalysators allgemein auch von der Reinheit der Oberfläche, d.h. von daran adsorbierten Substanzen und vom Lösungsmittel ab [17].

### **2.1.3 Der Katalysator**

Ein Katalysator ist ein Stoff, der eine chemische Reaktion, die thermodynamisch möglich ist, hervorruft und/oder beschleunigt, ohne selbst daran teilzunehmen. Der Katalysator sollte im Prinzip am Ende einer Reaktion unverändert sein. Der Katalysator kann auch aktive Vermittler anderer Art erzeugen, um z.B. auch die Adsorption von Reagenz an seiner Oberfläche zu ermöglichen. Die heterogene Katalyse ist hauptsächlich ein Oberflächenphänomen [18].

### **2.1.4 Faktoren, die die Aktivität der heterogenen Photokatalyse beeinflussen**

Die heterogene Photokatalyse beruht auf der Anregung eines Halbleiters. Sie wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Im Folgenden werden nur einige allgemeine Faktoren vorgestellt, die die in unserer Arbeit verwendeten Photokatalysatoren  $\text{InTaO}_4$  bzw. die Apatite beeinflussen könnten.

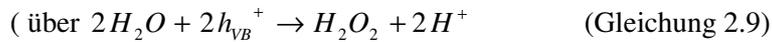
#### **2.1.4.1 Einfluss von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**

Bei der Behandlung mit UV-Licht zersetzt der Photokatalysator Wasser zu  $\text{OH}^\circ$ -Radikalen und bildet mit Hilfe von  $\text{O}_2$  Wasserstoffperoxid.

Dabei werden hochreaktive Hydroxylradikale  $\text{OH}^\circ$  gebildet, die alle organischen und viele anorganische Verbindungen zu oxidieren vermögen. Sie können auch aus adsorbierten Wassermolekülen gemäß nachstehender Gleichung gebildet werden [19]



(K bedeutet Photokatalysator)



In Abwesenheit von organischen und anorganischen Verbindungen im Reaktionsmedium kann die Bildung von Wasserstoffperoxid wiederum auch durch Leitungsbandelektronen induziert werden [19]



Die letztgenannte Reaktion ist die wahrscheinlichste bei der Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , da die Abhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration vom  $\text{O}_2$ -Partialdruck nachgewiesen werden konnte. [20,21]

#### 2.1.4.2 Einfluss der Katalysatorkonzentration

In einem Photoreaktor ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit direkt proportional zur eingesetzten Katalysatormenge. Das bedeutet, dass das katalytische System wirklich heterogen ist. Jedoch ab einem gewissen Wert der Katalysatorkonzentration wird die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Menge an Katalysator [22, 23]. Diese Grenze hängt von der Geometrie und von den Arbeitsbedingungen des Photoreaktors ab. Wenn die Katalysatorkonzentration sehr groß ist, erreicht die Strahlung nicht das Innere des Reaktors. Der Katalysator wird nicht ganz vom Licht bestrahlt.

Der Strahlungsverlauf im Photoreaktor und der optische Weg sind fundamental, um die optimale Katalysatorkonzentration zu bestimmen. Außerdem ist seine Wirkung von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig [24].

#### 2.1.4.3 Einfluss der Kristallinität des Katalysators

Die Geschwindigkeit einer photokatalytischen Reaktionen hängt stark von der Methode der Herstellung des Photokatalysators und den experimentellen Bedingungen ab [25]. Es ist

möglich, die Photoaktivität verschiedener Pulver zu vergleichen, und man versucht zu begreifen, weswegen identische Katalysatoren verschiedene photokatalytische Aktivitäten haben?

Für  $\text{InTaO}_4$  wurden zwei Herstellungsmethoden verwendet, die Festkörpersynthese und die Sol-Gel-Synthese.

#### **2.1.4.4 Einfluss der Oberflächendefekte**

Durch das Entstehen von Fehlstellen im Kristallgitter erhält ein Halbleiter viele seiner interessanten und technisch wichtigen Eigenschaften. So kann man durch gezieltes Dotieren Volumendefekte auslösen. Diese Fehlstellen breiten sich durch Diffusion und Platzwechselfvorgänge relativ gleichmäßig im gesamten Kristall aus. Fehlstellen, die durch Einbau von Fremdatomen anderer Wertigkeit als die im entsprechenden Teilgitter entstehen, werden als extrinsische Defekte bezeichnet [26].

#### **2.1.4.5 Einfluss von Dotierungen**

Durch Dotierung kann die Bandkante verschoben und so die Ausbeute und die Aktivität bei Anregung erhöht werden. Wird in einem Halbleiter ein geringer Teil der regulären Atome durch Fremdatome ersetzt, so liegen innerhalb der Bandlücke diskrete Energieniveaus der Akzeptoren bzw. der Donatoren vor. Scheller [27] berichtete, dass sich mit zunehmender Konzentration das Fermi-niveau dem Leitungs-, bzw. Valenzband annähert.

#### **2.1.5 Anwendungen der Photokatalyse**

Eine Anwendung ist grundsätzlich in allen Bereichen möglich. Energie- und Chemikalienkosten sind gegenüber herkömmlichen Verfahren gering. Durch den Einsatz von Sonnenenergie können die Energiekosten erheblich gesenkt werden.

Im Folgenden sind verschiedene Anwendungen, die für die Photokatalyse spezifisch sind, aufgeführt:

### **2.1.5.1 Anwendung in der Selbstreinigungen von Oberflächen (Glas, Metalle, Beton, Zement...)**

Photokatalytische Selbstreinigung entsteht bei Oberflächen, die mit Nanopartikeln aus Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) beschichtet wurden. Durch Bestrahlung mit Sonnenlicht werden organische Materialien auf der Oberfläche zersetzt. Die Oberflächen bleiben sauber, desweiteren wirkt eine solche Beschichtung antimikrobiell. Bei manchen dieser Oberflächen bildet Wasser keine Tröpfchen sondern eine dünne Schicht, sodass mit dem Auge kein Beschlagen dieser Oberflächen zu erkennen ist ("superhydrophile Oberfläche"). Die superhydrophilen Eigenschaften der Oberflächen kommen durch Sauerstoff-Leerstellen an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche zustande. An diesen Stellen werden OH-Gruppen gebunden, die zur guten Benetzung mit Wasser führen.

### **2.1.5.2 Weitere Beispiele der Anwendung der Photokatalyse**

Die Anwendungsmöglichkeiten der Photokatalyse zum Abbau von Schad- und Schmutzstoffen sind weit gefächert. Die Hauptbereiche sind der photokatalytische antibakterielle Effekt, selbststerilisierende Materialien und photokatalytische Luft- und Wasserreinigung. Neue Applikationen umfassen u.a. selbstreinigende Lampenscheiben, photokatalytische Filterelemente zur Luftreinigung, dünne Beschichtungen der Außenspiegel beim Automobil und photokatalytische Wasserreinigung.

## 2.2 Die Photokatalysatoren, die in dieser Arbeit verwendet wurden

### 2.2.1 Der Photokatalysator InTaO<sub>4</sub>

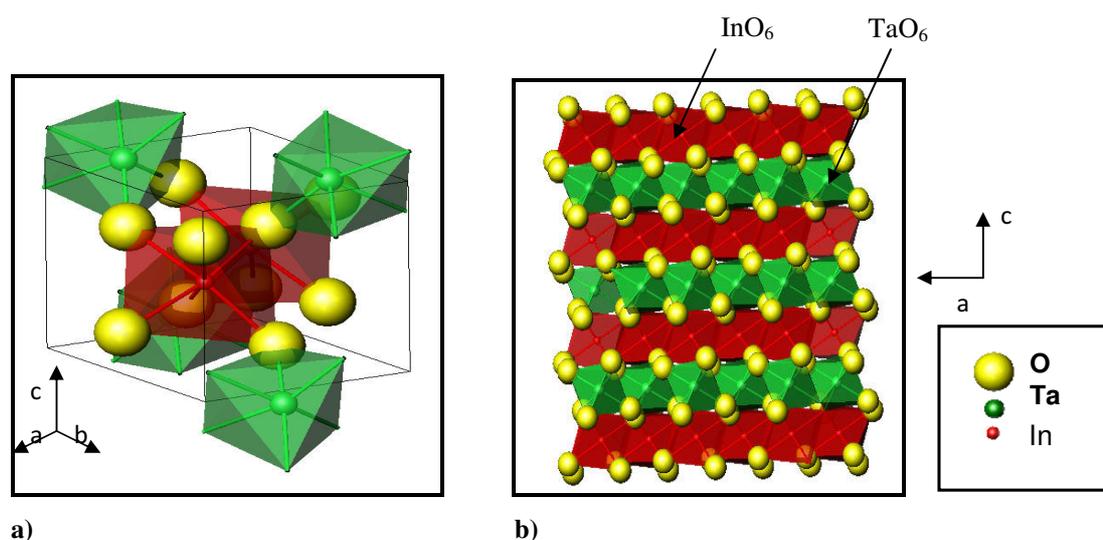
#### 2.2.1.1 Physikalische und chemische Eigenschaften von InTaO<sub>4</sub>

InTaO<sub>4</sub> ist chemisch relativ inert. Es ist wie Tantaloxid in Alkalien und Säuren schwer löslich, und wird von HF angegriffen.

InTaO<sub>4</sub> kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2/a im Wolframit-Typ [28]

Der Strukturtyp der Wolframite [29] entsteht unter den vielen Möglichkeiten von ternären Oxiden des ABO<sub>4</sub>-Typs durch Kombination von mittelgroßen mit relativ kleineren Kationen. Die Wolframit-Struktur besteht aus AO<sub>6</sub>- und BO<sub>6</sub>-Oktaedern, wobei die Anordnung der Sauerstoff-Ionen um die Kationen nicht vollständig einem regelmäßigen Oktaeder entspricht. Parallel zur b-c-Ebene bilden die Koordinationspolyeder abwechselnde AO<sub>6</sub>- und BO<sub>6</sub>-Schichten. Innerhalb jeder Schicht sind die Oktaeder abwechselnd über zwei verschiedene Kanten verknüpft, so dass gewinkelte Ketten entstehen, die die Struktur parallel c in der b-c-Ebene durchziehen. Die einzelnen Ketten der verschiedenen Schichten sind miteinander verknüpft, indem sich die Oktaeder an den Ecken berühren.

InTaO<sub>4</sub> mit Wolframitstruktur enthält TaO<sub>6</sub> und InO<sub>6</sub>-Oktaeder in der Einheitszelle (siehe Abbildung 2.3 a und b). Die Struktur enthält zwei Sorten von Sauerstoff: O(1), welches mit zwei In und einem Ta koordiniert ist; O(2), welches mit zwei Ta und einem In koordiniert ist. InO<sub>6</sub>-Oktaeder teilen Kanten, um Zickzack-Ketten entlang der [100]-Richtung zu bilden, die von TaO<sub>6</sub>-Oktaedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden werden. Das Volumen der InO<sub>6</sub>- und der TaO<sub>6</sub>-Baugruppe beträgt in InTaO<sub>4</sub> 13.601 bzw. 10.648 Å<sup>3</sup> [1]. Da der ionische Radius von Ni<sup>2+</sup> (0.69Å; Koordinationszahl = VI [30]) viel kleiner als der von In<sup>3+</sup> (0.8Å; Koordinationszahl = VI [30]) ist, wird ein Ersatz von In<sup>3+</sup> durch Ni<sup>2+</sup> das Volumen der InO<sub>6</sub>-Oktaeder reduzieren, und somit das Zellvolumen in InTaO<sub>4</sub> (vgl. Kapitel 4.2.2.1). Das sollte wiederum infolge der verkürzten In-In-Abstände in einer Veränderung der Elektroneigenschaften der Verbindungen resultieren [31].



**Abbildung 2.3:** Schematische Struktur von InTaO<sub>4</sub>, Wolframit-Typ.

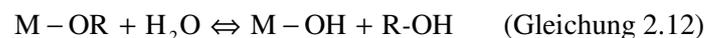
Diese Wolframit-Struktur ist bekanntermaßen [28] eine Ordnungsvariante des PbO<sub>2</sub> Typs. Dieser Aspekt wird bei der Diskussion eine neue Synthese Methode mehr erklärt (Sich Kapitel 4.1.2.1)

### 2.2.1.2 Darstellung

Eine häufig angewandte Methode zur Darstellung von InTaO<sub>4</sub>-Photokatalysatoren ist die Festkörperreaktion. Es wurde in dieser Arbeit nach der Methode von Liebertz [32] gearbeitet (siehe Kapitel 4.2.1).

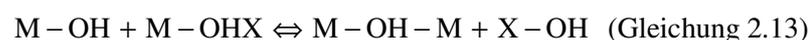
Eine neue Darstellungsmethode von InTaO<sub>4</sub> ist die nach der Sol-Gel-Methode. Da die photokatalytische Aktivität eines Photokatalysators im Wesentlichen durch seine Phasenzusammensetzung, seine Partikelgröße, seine spezifische Oberfläche, sowie die Porosität bestimmt wird, sind diese Parameter bei der Darstellung zu berücksichtigen [33, 34]. Während der langsamen Fällung werden Hydrosolle gebildet, die sich langsam durch das gesamte Volumen vernetzen und ein Hydrogel bilden. Um zu verhindern, dass die gebildeten Strukturen zusammenfallen, d.h. die Poren des Materials schrumpfen, was zu einer Verringerung der Oberfläche und damit der aktiven Katalysatorplätze führt, setzten Nicolaon und Teichner [35] 1968 erstmals Metallalkoxide in alkoholischer Lösung ein. Die zur Hydrolyse notwendige Wassermenge kann dabei kontrolliert werden. Der Prozess verläuft dann über folgende Reaktionsschritte [36]:

Hydrolyse (Hydroxylierung des Metallalkoxids)



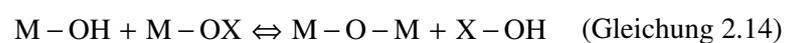
(M = Metall oder Si; R= Alkyl)

Olation (Kondensation unter Bildung von Hydroxybrücken)



(X=H oder R)

Oxlolation (Kondensation unter Bildung von Sauerstoffbrücken)



(X= H oder R)

Die Entfernung von Wasser und Alkohol geschieht durch Tempern unter moderaten Bedingungen. Beim Tempern der Proben dürfen keine organischen oder anorganischen Verbindungen zurückbleiben, die den photokatalytischen Prozess behindern würden.

Die Reinphase mit  $\text{InTaO}_4$  Struktur wurde ab  $900^\circ\text{C}$  erreicht (siehe Kapitel 4.1.2.1). Die Aktivität des Photokatalysators wird im Vergleich mit den durch Festkörper-Reaktion hergestellten Produkten, stark verringert (siehe Kapitel 6.5).

## 2.2.2 Der Photokatalysator Apatit

### 2.2.2.1 Vorkommen von Apatit, Darstellung und Verwendung von Apatit

Der Name Apatit wurde vor mehr als 150 Jahren für eine Reihe von Mineralien gewählt. Als natürliche Biomineralien besitzen Apatite eine besondere Charakteristik in Bezug auf ihre Kristallmorphologie und Materialeigenschaften. Es ist eine Sammelbezeichnung für die Minerale Fluorapatit, Chlorapatit, Hydroxylapatit mit frei variabler Konzentration von einfach negativen Fluor-, Chlor- beziehungsweise Hydroxyl-Ionen. Die in der Natur vorkommenden Apatit-Mineralien sind meistens transparent (siehe Abbildung 2.4), grün, braun oder weiß.



**Abbildung 2.4:** Beispiel des Minerals Apatit.

Apatite sind seit Jahren von besonderem Interesse für Materialwissenschaftler, Chemiker und Mediziner [37]. Apatite sind für die Anwendung in der Industrie interessante Materialien z.B. als Adsorbentien, Ionenaustauscher und Biokeramiken.

Der biomineralische Hauptbestandteil des menschlichen kalzinierten Körpers (z.B. Knochen, Zähne) ist Apatit. Zahnschmelz besteht zu 95 Gew% aus Apatit und ist damit die härteste Substanz im menschlichen Körper [38]. Natürlicher Knochen besteht aus Nanokristalliten (130 x 30 nm für Zahnschmelz, 20 x 4 nm für Dentin und 25 x 3 nm für Knochen) [39].

Im Rahmen einer neueren Verwendung wurde Apatit in dieser Arbeit als Photokatalysator eingesetzt.

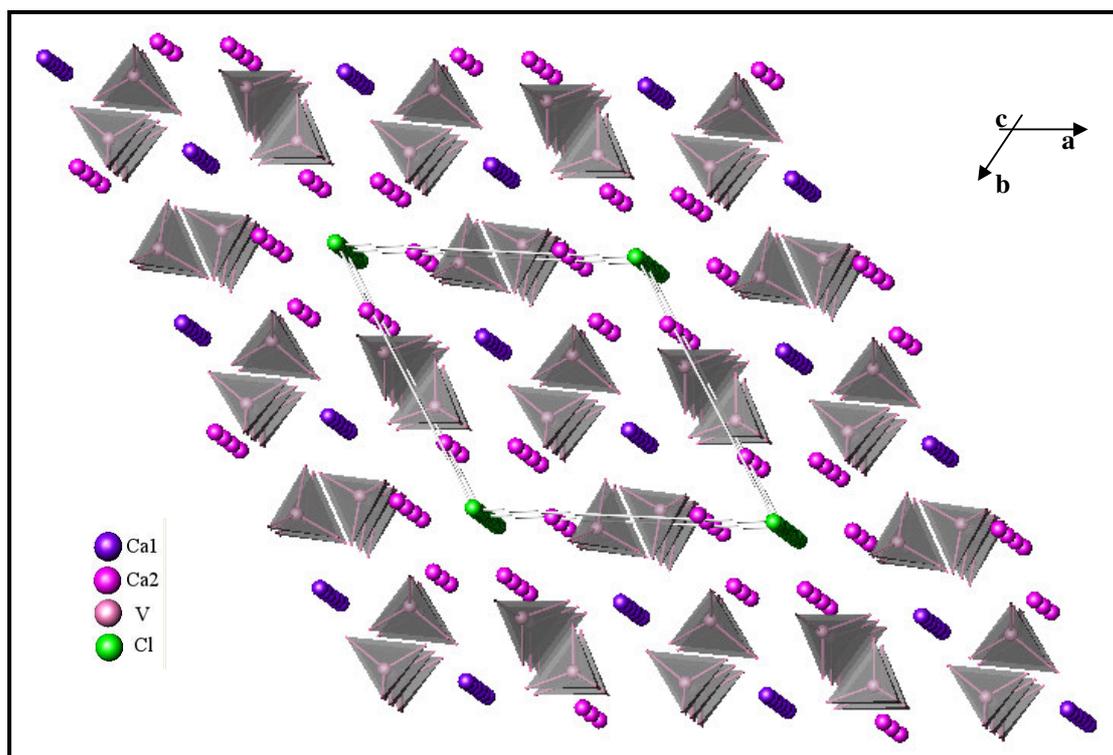
### 2.2.2.2 Chemische Eigenschaften und Struktur von Apatit

Die meisten Apatite lassen sich in Säuren lösen.

Die Apatite gehören einem sehr verbreiteten Strukturtyp an, dessen Substitutionsmöglichkeiten sehr zahlreich und verschiedenartig sind. Folgende Ionen können der Literatur zufolge eingeführt werden, ohne dass sich der Strukturtyp  $Me_{10}^{2+}(X^{5+}O_4)_6^{3-}Y_2^{-}$  ändert, wobei  $Me^{2+}$ : Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Mn...



In dieser Arbeit wurde  $Ca_{10}(VO_4)_6Cl_2$  (bezeichnet als CCV),  $Ba_{10}(VO_4)_6Cl_2$  (bezeichnet als BCV) und  $Sr_{10}(VO_4)_6Cl_2$  (bezeichnet als SCV) hergestellt und charakterisiert. Das CCV wurde außerdem mit Natrium (Na-CCV) und Silber (Ag-CCV) dotiert.



**Abbildung 2.5:** Kristallstruktur von Apatit. Blick auf die Kanäle entlang der c-Achse, die von Ca2 Atomen im formen von Dreiecken umgeben sind. Diese Dreiecke sind derart gegeneinander verdreht, dass in der Aufsicht der Eindruck eines sechseckigen Kanals entsteht.

Außerdem sind die gerüstaufbauenden Vanadat-Tetraeder und die verbrückenden Ca1 sichtbar.

Alle hergestellte Apatiten kristallisieren hexagonal in der Raumgruppe  $P6_3/m$  ( $Z=2$ ). Als Beispiel beschreiben wir die Struktur von CCV.

Die Struktur enthält zwei kristallographisch unterschiedliche  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen Ca1 und Ca2, wobei diejenigen der Lage Ca1 mit einer Koordinationszahl von neun in Form eines dreifachüberkappten trigonalen Prismas ausschließlich von Oxid-Anionen umgeben sind, während jene auf der Position Ca2 eine Koordinationszahl von 5+2, bestehend aus zwei Sorten  $\text{Cl}^-$  und fünf  $\text{O}^{2-}$ -Anionen, aufweisen. Die tetraedrischen ortho-Oxovanadat Anionen  $[\text{VO}_4]^{3-}$  sind mit den dreifach überkappten trigonalen Prismen von Ca1 auf der einen Seite kantenverknüpft, auf der anderen Seite eckenverknüpft. Auf der Wyckoff-Position 4e besetzen die Chlor-Anionen die trigonal-antiprismatischen (bzw. oktaedrischen) Lücken (CN= 6) des aus Ca2-Kationen aufgebauten Kanals entlang [001].

## Kapitel 3: Charakterisierungsmethoden und Aufbau des Reaktors

### 3.1 Charakterisierungsmethoden

#### 3.1.1 Röntgenografische Charakterisierung

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, deren Wellenlänge im Bereich von  $\lambda = 10^{-8}$  bis  $10^{-13}$  m liegt. Ihre Entdeckung durch Wilhelm Conrad Röntgen geht auf das Jahr 1895 zurück. Heute werden Röntgenstrahlen vor allem zu medizinischen Untersuchungen und zur Untersuchung der Struktur von kondensierten Stoffen verwendet.

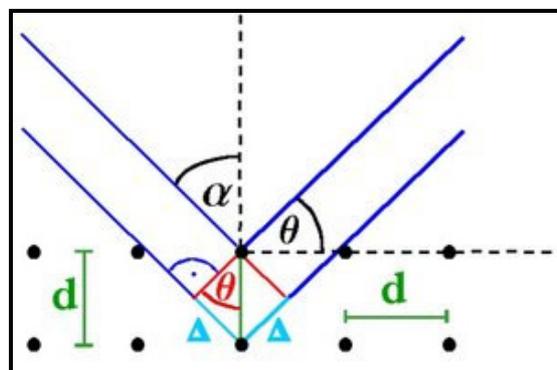
Röntgenstrahlen entstehen bei zwei verschiedenen physikalischen Vorgängen im Atom. Zum einen entsteht das kontinuierliche Spektrum, wenn ein schnell fliegendes Elektron in der Nähe eines Atomkerns von dessen elektrischem Feld abgelenkt bzw. abgebremst wird und dabei Röntgenstrahlen abgibt. Aus diesem Grund wird das Spektrum auch Bremspektrum genannt. Auf der anderen Seite gibt es die charakteristische Röntgenstrahlung. Sie ist so benannt, da sie für jedes Element unterschiedliche charakteristische Wellenlängen besitzt. Wenn ein beschleunigtes Elektron einen Teil seiner Energie an ein gebundenes Elektron abgibt und das Atom anregt bzw. ionisiert, so entsteht bei der Relaxierung die charakteristische Röntgenstrahlung. Bei einer Röntgenröhre wird häufig die Strahlung genutzt, die bei dem Übergang von der L- zur K-Schale entsteht, da diese Strahlung die höchste Intensität besitzt [40]. Die Übergänge werden gesplittet, z. B. in  $K_{\alpha 1}$  oder  $K_{\alpha 2}$ . Die Intensitäten  $I$  verhalten sich bei ausreichend hoher Ordnungszahl ungefähr wie  $I_{\alpha 1}:I_{\alpha 2}:I_{\beta} = 100: 50: 20$ . Jedes Element hat dabei ein anderes charakteristisches Spektrum [41].

Die fundamentale Gleichung der Diffraktometrie an kristallinen Stoffen ist die Bragg-Gleichung (Siehe Gleichung 3.1)

$$2\Delta = n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (\text{Gleichung 3.1})$$

Wobei  $2\Delta$  der gesamte Wegunterschied ist,  $\lambda$  für die Wellenlänge der Strahlung (in dieser Arbeit meist Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung: 1.54056 Å),  $d$  für den Netzebenenabstand und  $\theta$  für den Beugungswinkel stehen, d.h. der Winkel zwischen einfallendem und abgebeugtem Strahl mit den Netzebenen (Siehe Abbildung 3.1). Wichtig für die gängigen Messvarianten ist, dass ein monochromatischer Röntgenstrahl auf die Probe trifft, d. h. man möchte nur mit der  $K_{\alpha 1}$ -

Strahlung eines Elements (z. B. Cu) arbeiten. Ein  $\alpha_2$ -Anteil wird aus Gründen der hohen Intensität des Primärstrahls oft in Kauf genommen.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung zur Herleitung der Bragg-Gleichung

Monochromatisierung ist auf drei Arten möglich, indem man entweder ein geeignetes Filtermaterial oder einen Einkristall-Monochromator (im Guinier-Verfahren) oder einen Diskriminator (bei der Zählrohrmethode) wählt. Die Filtermethode macht Gebrauch davon, dass der lineare Absorptionskoeffizient  $\mu$  eines Elements keine stetige Funktion von  $\lambda$  ist, sondern Unstetigkeiten, sogenannte Absorptionskanten, aufweist. Für weitere Röntgenbeugungstheorie wird auf ein entsprechendes Lehrbuch verwiesen [42]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Röntgendiffraktometer benutzt, das erste ist ein Pulverdiffraktometer Typ D5000 der Firma Siemens und verfügt über die Methode der Einkristall-Monochromatisierung. Der hier verwendete Quarzmonochromator vom Typ Johannson ist so justiert, dass seine stärkste Linie in Reflexionsstellung ist. Diese abgebeugte Linie dient als Primärstrahl für die Beugung am Präparat, das hier als Reflexionsplanpräparat in fokussierender Bragg-Brentano-Geometrie vermessen wird. Je nach Justage des Monochromators können verschiedene Beugungsbedingungen eingestellt werden. Für  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung erlaubt dieser Monochromator eine Monochromatisierung auf fast reine  $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung. Das Gerät verfügt über eine Röhre vom Typ FK60-04Cu mit einem Feinfokus von  $8.0 \times 0.4 \text{ mm}^2$ , Abnahmewinkel  $6^\circ$ . Um einen niedrigen Streuanteil der Luft und des Probenträgers zu gewährleisten sowie relativ schmale Reflexe zu erreichen, wird neben schmalen primärseitigen Divergenzblenden noch ein Schneidblendensystem oberhalb der

Probe verwendet. Neben weiteren sekundärseitigen Blenden sind zur Verminderung der Höhendivergenz noch Sollerblenden vor dem ortsauflösenden Proportionaldetektor OED angebracht. Das D5000 ist komplett rechnergesteuert und mit dem Software-Paket Diffrac Plus der Firma Bruker ausgestattet, das teilweise zu Auswertungszwecken der gewonnenen Beugungsdaten verwendet wird.

Die nach dem Kalzinieren fein vermörsterten Pulverproben werden auf Glasprobenträger mit eingefräster Vertiefung glatt eingestrichen. Die bestrahlte Fläche hat ungefähr die Maße 10\*25mm. Allerdings mussten teilweise Träger mit kleineren flächenartigen Vertiefungen gewählt werden, wenn die Probenmenge nicht ausreichte. Jedoch haben diese Träger den Nachteil, dass der Anteil an amorpher Streuung bedingt durch das Glas im Diffraktogramm erheblich stärker und eine optimale quantitative Auswertung negativ beeinflusst wird. Die meist für die Messungen verwendete Hochspannung der Röntgenröhre liegt bei 40 kV und bei 25 mA Stromstärke. Die Standardmessdauer für die Proben beläuft sich auf zwei Stunden, was für eine qualitative wie quantitative Charakterisierung ausreicht. Die Messdaten (. RAW) sind gezählte Impulse zu äquidistanten  $2\theta$ -Werten. Diese Files werden in entsprechende Auswertprogramme importiert (Kapitel 3.1.1.2)

Das zweite Röntgendiffraktometer, das in dieser Arbeit verwendet wurde, ist ein Guinier-Pulverdiffraktometer mit imaging plate-Detektor (G 670, Fa. Huber, Rimsting). Der Guinier-Stand (Typ 621, Fa. Huber, Rimsting) verfügt über eine Kupfer-Feinfokusröhre (Typ FK61-04CU) mit 8.0 mm 0.4 mm Brennfleck. Die Guinier-Kamera ist die gebräuchlichste, fokussierende Film-Kamera. Das Prinzip lässt mit dem des Pulverdiffraktometer Typ D5000 vergleichen. Dabei muss die Probe durchstrahlt werden. Dazu wird eine dünne Schicht ( $< 0.1$  mm) des zu untersuchenden Pulvers mit etwas Bindemittel in einem etwa 1 mm breiten Streifen auf eine Folie aufgebracht. Dieses Präparat soll nicht gekrümmt sein, sondern eben und liegt tangential an den Fokussierungskreis an.

Der Film und ebenfalls der Fokus des gebogenen Monochromators befinden sich auf dem Fokussierungskreis, so dass die Filmkameras wieder zylinderförmig sind. Bei geringer Mosaikbreite des Monochromatorkristalls gelingt es,  $K_{\alpha 1}$ -  $K_{\alpha 2}$ -Strahlung zu trennen und nur die  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung auf die Probe fallen zu lassen [42].

### 3.1.1.1 Phasenanalyse

Mit Hilfe der Daten aus Röntgenbeugungsdiagrammen lassen sich für kristalline Substanzen zahlreiche Informationen gewinnen.

Ein Beugungsdiagramm ist für jede Substanz charakteristisch. Dafür wurde eine spezielle elektronische Datenbanken eingesetzt. Für diese Arbeit stand die Datenbank PDF2-51 bis Satz 45 der JCPDS (Datenbank des Joint Committee on Powder Diffraction Standards) zur Verfügung. Diese Powder-Diffraction-Files sind auch als elektronische Datenbank zugänglich, die mittlerweile mehr als 130000 Einträge enthalten und zahlreiche kristallografische, physikalische und chemische Informationen sowie Autorenangaben. Für diese Arbeit wurden die benötigten Datenblätter mit dem Programm PDFIND (Paket Erlray [43]) exportiert. Diese Exportfiles können als Vergleichsdaten in die Auswertprogramme Graph2D, FormFit [43] oder EVA (Diffrac Plus, Fa. Bruker) eingelesen und im gemessenen Beugungsdiagramm dargestellt werden. Durch die Zuhilfenahme der PDF-Datenbank kann man Nebenphasen und Zielphase in der Pulverprobe möglicherweise erkennen.

Zusätzlich lassen sich mit dem Programm FormFit Mischkristalle, polymorphe und isotype Substanzen sowie der Realbau (z. B. Kristallitgröße  $L_V$ , Mikroverzerrung  $\epsilon_0$ ) untersuchen.

Es wurde für diese Arbeit neben Kristallitgröße und Mikroverzerrung die quantitative Bestimmung von Phasen und auch Nebenphasen durchgeführt. Wenn eine oder mehrere Substanzen in einer Probe nebeneinander vorliegen und diese mit Röntgenstrahlung vermessen wird, erscheinen die Interferenzen der einzelnen Phasen nebeneinander im Diffraktogramm.

Die Phasenanalyse wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einer speziellen Software durchgeführt, die auf der „Pattern-Decomposition“- und Rietveld-Methode basiert. Das Computerprogramm Topas (Fa. Bruker) [44] wurde für diese Phasenanalyse verwendet. Über importierte Strukturdaten, die ein für Topas lesbares Format haben müssen (z. B. CIF-Files aus der ICSD-Datenbank), wird über eine Peakanpassung und die relativen Phasenverhältnisse zueinander der Anteil jeder Phase sowie der amorphe Anteil und die Textur quantitativ bestimmt.

Es wurde in dieser Arbeit eine weitere Möglichkeit der quantitativen Phasenanalyse verwendet, bei der mehrere Fraktionen und Splitpositionen angenommen werden und mit

einem Standard gearbeitet wird, um die Realbauparameter einer Messung zu verbessern und eine optimale Verfeinerung zu erreichen. Auf diesen Punkt wird bei der Charakterisierung von  $\text{InTaO}_4$  im Kapitel 4 detailliert eingegangen und im Kapitel 7 für die von Apatit.

### 3.1.1.2 Bestimmung der Realbauparameter

Die Bestimmung der Realbauparameter war für einige Proben im dieser Arbeit bedeutend. Die wichtigen Auswertungen der Proben waren die Kristallitgröße ( $L_v$ ) und die Mikroverzerrungen ( $\epsilon_0$ ). Dazu entfaltet das Programm die gemessenen Werte für die Halbwertsbreiten, die Mischungsterme und die Reflexasymmetrien mit den jeweiligen winkelabhängig ermittelten apparativen Werten und bestimmt so die physikalischen Werte.

Die Winkelabhängigkeit der Halbwertsbreiten liefert dabei zwei verschiedene Größen: die mittlere Säulenhöhe und die mittleren Mikroverzerrungen. Die mittlere Säulenhöhe  $L_v$  wird mittels der Scherrer-Gleichung bestimmt

$$\beta_s = \frac{k \cdot \lambda}{L_v \cdot \cos\theta_0} \quad (\text{Gleichung 3.2})$$

$\beta_s$  ist dabei die größenabhängige Verbreiterung des Reflexes,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $\theta_0$  der Theta-Wert der Maximumsintensität des Reflexes und  $k$  die Scherrerkonstante. Für kubische Kristallite gleicher Größe, die in (h00) beugen, ist  $k = 0.89$ . Für die üblicherweise mehr oder weniger sphärisch vorliegenden Kristallite wäre dann die relevante mittlere volumengewichtete Kristallitgröße  $D_v$ , die in dieser Arbeit verwendet werden wird.

Im Verlauf der Arbeit gibt die Verfeinerung der Kristallitgröße einiger Proben, wie z. B. Apatit, Werte größer als 500 nm und zu niedrige Mischungsterme. Solche Ergebnisse wurden dann nicht berücksichtigt.

FormFit berechnet aus dem Mischungsterm die Verteilungsbreite  $\sigma$  der Verteilung: für sphärische Kristallite mit verschiedenen Größenverteilungsbreiten wurden Reflexe simuliert, deren Mischungsterm bestimmt und ein empirischer Zusammenhang in Form eines Polynoms gefunden. Dieses Polynom liefert für Mischungsterme  $\eta$ -Werte zwischen 0.25 und 1.2, also für  $1 < \sigma < 2$ , eine gute Näherung. Liegt  $\eta$  dagegen oberhalb 1.2, treten zwei Schwierigkeiten auf: erstens kommt es zu unerwünschten Nebenmaxima bei der Subtraktion des

entsprechenden Gaußanteils von der Cauchyfunktion, zweitens wird der Gültigkeitsbereich des Polynoms verlassen. Durch Verwendung einer Pearson-VII-Funktion als analytische Funktion zur Beschreibung der Reflexformen lässt sich ersteres umgehen, für die Verteilungsbreite kann auch dann allerdings kein zuverlässiger Wert mehr angegeben werden [45]

Einen verbreitenden Einfluss auf die Reflexhalbwertsbreiten mit allerdings anderer Winkelabhängigkeit besitzen die Mikroverzerrungen. Darunter versteht man Verrückungen von Atomen aus ihrer Idealposition, die sich dabei ändernden Netzebenenabstände verbreitern den Beugungsreflex:

$$\beta_v = 4 \cdot \varepsilon_0 \cdot \tan\theta \quad (\text{Gleichung 3.3})$$

Diese Mikroverzerrungen besitzen eine Verteilungsbreite hinsichtlich Stärke und Reichweite ihrer Auswirkung. Eine Bestimmung der Verteilungsfunktion dieser Mikroverzerrungen ist jedoch äußerst schwierig, so dass nur der Mittelwert  $\varepsilon_0$  angegeben wird. Zwar liefert FormFit auch Werte, aus denen sich zumindest in qualitativer Hinsicht weitergehende Aussagen über die auftretenden Mikroverzerrungen ableiten lassen; Diese Werte waren jedoch für einige der im Rahmen der Arbeit hergestellten Probe bedeutender als  $D_v$ -Werte, vor allem bei Ni-dotiertem  $\text{InTaO}_4$  (siehe Kapitel 4.2.2.3 ).

Zum Abschluss seien noch einige Angaben zu Art und Weise der Darstellung des verfeinerten Werts im Rahmen der Arbeit gegeben. So werden in den Ergebnisteilen nur die jeweils relevanten Werte aufgeführt. Es wurde sogar nur die Kristallitgröße und Mikroverzerrung von verschiedenen Proben von  $\text{InTaO}_4$  analysiert. Es ist schwer für Apatit Proben einen vernünftige Realbau zu verfeinern.

### 3.1.2 Thermogravimetrie und Differenz Thermoanalyse (TG / DTA)

Die Untersuchung der Ansätze mit der simultanen Thermogravimetrie (TG) und Differenz-Thermoanalyse (DTA) sollte demonstrieren, bis zu welcher Temperatur die kristalline Phase stabil bleibt bzw. ob dabei Reaktionen zu beobachten sind.

Bei der TG wird die Masse oder die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit (isotherm) gemessen. Damit auch die Schritte einer Reaktion,

welche ohne Massenänderung ablaufen, jedoch mit einer Wärmetönung verbunden sind, thermisch untersucht werden können, wird die Thermogravimetrie meist mit der DTA gekoppelt. Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer Vergleichsprobe gemessen, während beide einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm unterworfen werden. Die thermischen Messungen wurden mit einem STA 490 Fa. Netzsch TG/DTA-Meßgerät durchgeführt.

### 3.1.3 UV/Vis-Spektroskopie

Es wurde für diese Arbeit ein UV-VIS-NIR-Spektrometer Lambda 19 der Firma Perkin Elmer, Messbereich 175 nm bis 3200 nm, verwendet. Der Auswertungsbereich von in dieser Arbeit beschriebenen Proben ist zwischen 200 nm und 500 nm, der Messbereich oberhalb 500 nm bringt nicht viel weitere Information und wurde deshalb abgeschnitten.

Es wird zur Bestimmung der absoluten Reflektivität eine Probe von MgO simultan als Standardverbindungen vermessen. MgO dient auch als Verdünnungsmittel für die Proben, da eine zu starke Eigenabsorption der Probe die Messung der absoluten Reflektivität verfälschen würde. Die Vorbereitung der Proben ist folgende: 0.1g Probe wird mit 0.2 g MgO verdünnt. Um eine diffuse Streuung aufnehmen zu können, ist eine sehr feinkörnige Probe notwendig. Dies bedeutet, dass die Proben oft mehrere Stunden in der Kugelmühle gemahlen wurden. Als Dispersionsmedium ist für unsere Probe Ether geeignet. Das feinkörnige Pulver wird anschließend zu Tabletten verpresst.

Bei der Messung von Pulverproben in Transmission sind die Intensitätsverluste des Messstrahls aufgrund diffuser Streuung nicht akzeptabel [46]. Stattdessen kann man die diffuse Reflektionsspektroskopie verwenden. Trifft ein Lichtstrahl der Wellenlänge  $\lambda$  auf eine absorbierende Pulverprobe, kommt es dabei zu Streuung in allen Raumrichtungen, sofern die Partikelgrößen mit  $\lambda$  vergleichbar sind. Bevor die Strahlung an der Oberfläche, an der sie eingetreten ist, wieder austritt, hat sie viel UV-Licht absorbiert. Man erhält demzufolge ein Spektrum, welches von einem Absorptions- und einem Streukoeffizienten abhängig ist. Eine Theorie, die diesen Sachverhalt beschreibt, wurde von Kubelka und Munk abgeleitet [47]. Daher werden die geeigneten Messdaten mit Hilfe eines bestimmten Programms (Arithmetik [48]) zu einer sog. Kubelka-Munk-Funktion (siehe Gleichung 3.4) ausgewertet. Der Bereich, in dem die Kubelka-Munk-Funktion vertrauenswürdige Werte liefert, liegt etwa zwischen 0.01 und 3. In diesem Bereich verhält sich der Absorptionskoeffizient annähernd proportional

zu  $F(R_\infty)$ . Liegen die gemessenen Werte außerhalb des Vertrauensbereichs, muss die Probe verdünnt werden [49]

Für lichtundurchlässige Schichten ergibt sich die sogenannte Kubelka Munk Funktion:

$$F(R_\infty) \equiv \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (\text{Gleichung 3.4})$$

S: Streukoeffizient, als wellenlängenunabhängig angenommen

K: Absorptionskoeffizient des betreffenden Stoffes.

$R_\infty$ : das Remissionsvermögen (oder Rückstreuvermögen) bei unendliche Proben Disken

Im Grenzfall eines nichtabsorbierenden Mediums, d.h. für  $K = 0$  ergibt sich nach (Gleichung 3.4)

$$F(R_\infty) = 0 \rightarrow R_\infty = 1$$

d.h. ein nichtabsorbierendes, disperses Material streut das einfallende Licht vollständig zurück, ist also ein idealer Weißstandard.

Für  $S = 0$  d.h. bei vollständiger Unterdrückung der Streuung liefert Gleichung 3.4

$$F(R_\infty) = 1 \rightarrow R_\infty = 0$$

d.h. ein optisch homogenes Medium hat ein verschwindendes diffuses Reflexionsvermögen [49]

Die Auswertungen von entsprechenden Messungen von Photokatalysatoren sind im Kapitel 4 für  $\text{InTaO}_4$  und im Kapitel 7 für die Apatite aufgelistet.

## 3.2 Aufbau des Reaktors und der Analyseneinheit

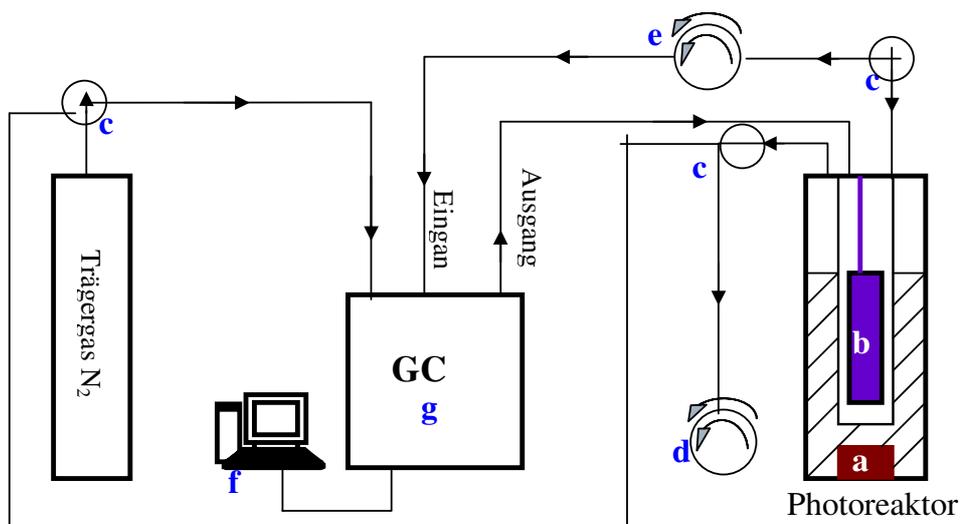
### 3.2.1 Beschreibung der Versuchsanlage mit Photoreaktor

Hinsichtlich einer technischen Anwendung wurde eine Versuchsanlage (siehe Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3) entwickelt, die zur Durchführung von Gasanalysen im geschlossenen Kreislauf geeignet ist. Außerhalb des Photoreaktors am oberen Ablauf befinden sich zwei Pumpen. Von der ersten Pumpe (Pumpe 1) (siehe Abbildung 3.3) wurde die Luft, die im Reaktor steht, abgesaugt. Obwohl man die ganze Luft vor Beginn der Reaktion auszusaugen versucht, bleibt immer ein wenig Sauerstoff, der im destillierten Wasser gelöst war, in der Apparatur. Die zweite Pumpe (Pumpe 2) ist direkt mit der Gaschromatographie (GC) verbunden. Von dieser zweiten Pumpe wurde der Reaktor zuerst mit Stickstoff (Trägergas)

ausgespült. Der Gasvolumen des Reaktors wurde mehrere Male mit Stickstoff gespült bzw. durch Anlegen von Vakuum abgesaugt und dann beim letzten Mal einfach mit Stickstoff befüllt. Nach Absperren des Kreislaufs wird der Gaschromatograph dazu geschaltet. Die Messungen wurden automatisch mit dem Gasvolumen des Reaktors, welches von Pumpe 2 zu dem GC geführt wurde, durchgeführt und durch einen Computer ausgewertet. Die einzelnen Teile der Versuchsanlage sowie die Kalibration des Gaschromatographen werden im folgenden Abschnitt detailliert beschrieben.

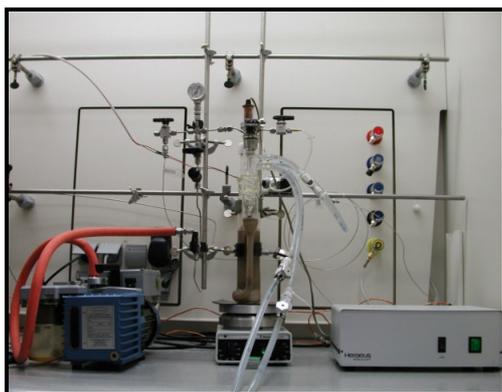


**Abbildung 3.2:** Reaktionsapparatur (links) mit Gaschromatograph (rechts)

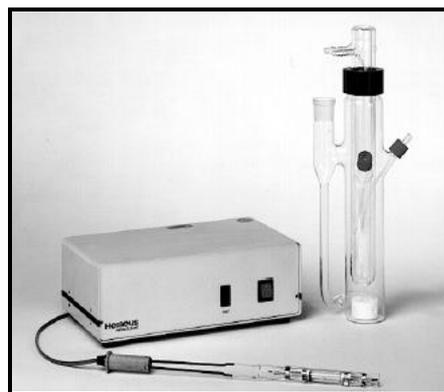


**Abbildung 3.3:** Aufbauschema der Versuchsanlage. **a:** Magnetumlaufpumpe, **b:** UV-Tauchlampe, **c:** Dreiwegehahn, **d:** Pumpe 1, **e:** Pumpe 2, **f:** Rechner, **g:** Gaschromatographie

### 3.2.2 Reaktor



(a)



(b)

**Abbildung 3.4:** Bestrahlungsapparatur

Die Untersuchungen wurden in einem herkömmlichen annularen Photoreaktor mit Tauchlampe (siehe Abbildung 3.4 (a), Abbildung 3.4 (b)) durchgeführt. Bei dieser Bauart ist die Strahlungsquelle vom Reaktionsmedium umgeschlossen. Hierdurch wird eine optimale Lichtausnutzung gewährleistet, Streu- und Reflexionsverluste sind fast vollständig ausgeschlossen.

Im Inneren des Reaktors befindet sich ein doppelwandiger Lampeneinsatz, welcher mit Wasser durchströmt wird, um die ebenfalls von der UV-Lampe abgegebene Wärme abzuführen. Zur Bestrahlung wurde hauptsächlich ein 700 W UV-Tauchstrahler TQ (Quecksilber-Mitteldruckstrahler) der Firma Heraeus eingesetzt. Der nutzbare Wellenlängenbereich kann mittels verschiedener Materialien des Lampeneinsatzes variiert werden. Besteht er aus Quarz, ist der gesamte Wellenlängenbereich verwertbar. Zur Anregung des  $\text{InTaO}_4$  bzw. Apatit wurde die gesamte Spektralverteilung der Hg-Strahlung verwendet.

In dem Photoreaktor wird die Reaktionslösung mittels Magnetrührer kontinuierlich gerührt, um das Sedimentieren der Feststoffpartikel am Boden des Reaktors zu verhindern.

### 3.2.3 Gaschromatographie

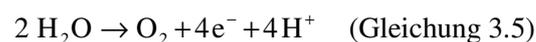
Die Gaschromatographie (GC) wurde hauptsächlich genutzt, um während der Reaktion in den Gemischen die Entwicklung von Gas und die Selektivität der Reaktion festzustellen. Die Gasproben wurden automatisch alle 15 min in den Injektor gespritzt. Für die Analyse der Gasmischung wurde eine Säule des Typs Molsieve 19095P-MS6 der Firma Agilent mit einem Innendurchmesser von 530  $\mu\text{m}$ , einer Länge von 30 m und einer Schichtdicke von 25  $\mu\text{m}$  WLD verwendet. Die GC-Säule wurde mit konstanter Ofentemperatur von 50°C erwärmt, die zur besten Trennung, d.h. zu den größten Abständen der Retentionszeiten führte. Der Injektor wurde auf 200°C, der Detektor auf 250°C temperiert. Die Signale des Detektors wurden über einen Verstärker direkt an einen Computer übergeben, der das Chromatogramm speicherte und automatisch mit einer vorher festgelegten Methode integrierte. Die Messung einer Probe dauerte 7 Stunden. Zur Auswertung der Peakflächenverhältnisse aus einer Messung wurde eine Kalibrierung durchgeführt. In Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7 wird der Zusammenhang zwischen Fläche- und Molengewicht des Wasserstoffes bzw. Sauerstoffes gezeigt.

#### 3.2.3.1 Kalibration der Gaschromatographie

Bevor mit der Messung begonnen werden kann, wird die Kalibration durch Messung von elektrochemisch abgeschiedenen Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff überprüft. Die Auswertungen der GC werden daraufhin anhand des Faradayschen Gesetzes umgerechnet, um die genaue Stoffmenge von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  zu bestimmen (vgl. Abbildung 3.6 und 3.7).

Die Elektrodenvorgänge können wie folgt beschrieben werden:

Anodenvorgang:



Kathodenvorgang:



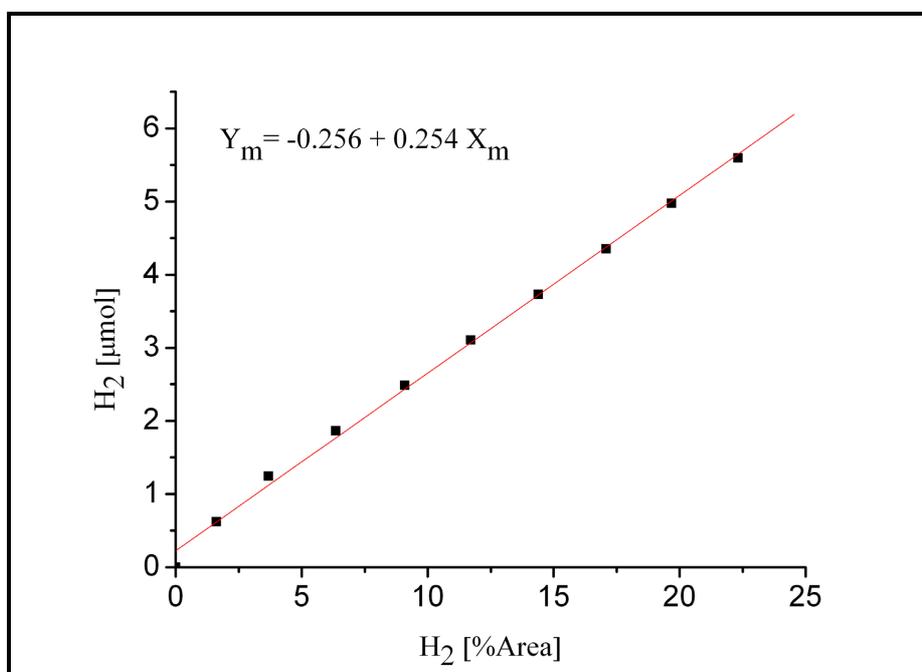
Das Faradaysche Gesetz beschreibt den quantitativen Zusammenhang zwischen elektrischer Ladung und der an einer Elektrode abgeschiedenen Stoffmenge. Man erhält die durch die Strommenge  $Q$  abgeschiedene Masse  $m$  des Stoffes mit der Molmasse  $M$  und der Ladung  $z$  nach:

$$\frac{m}{M} = \frac{Q}{z \cdot F} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \quad (\text{Gleichung 3.7})$$

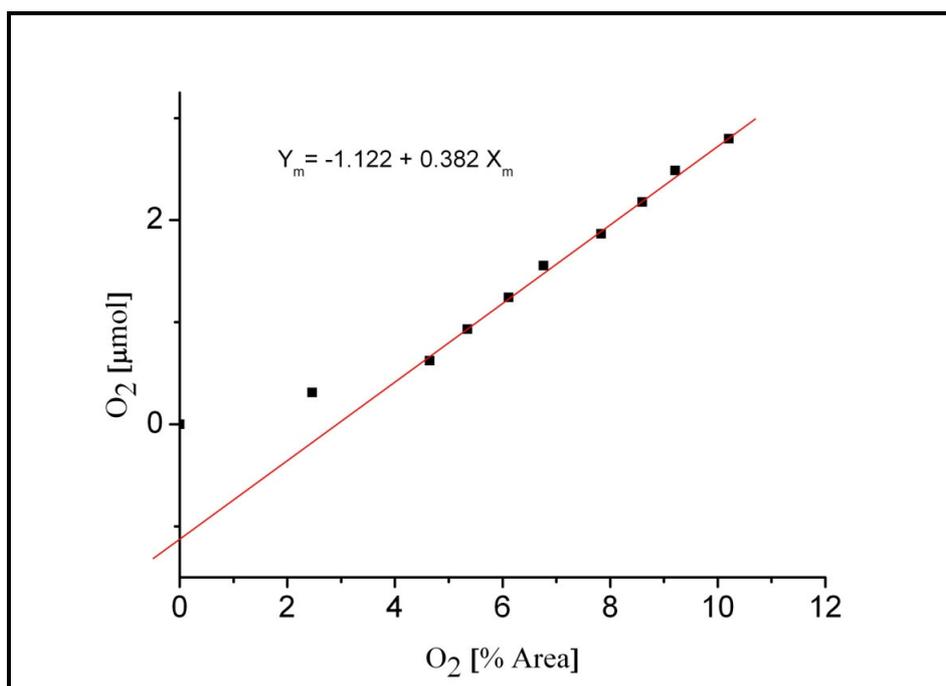
$I$ : elektrische Stromstärke: in diesem Arbeit wurde 0.2 mA verwendet

$t$ : Zeit (s)

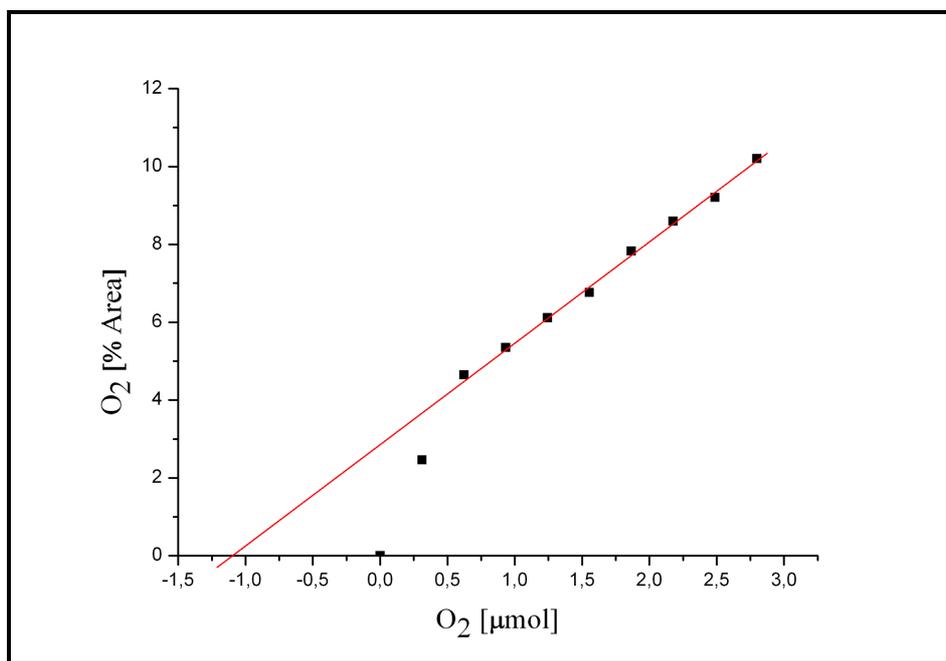
$F = 96490 \text{ As/mol (C/mol)}$ , Faraday-Konstante



**Abbildung 3.6 :** Kalibration von Wasserstoff



a)



b)

**Abbildung 3.7 : Kalibration von Sauerstoff**

Bei der Sauerstoffbestimmung lässt sich eigentlich ein linearer Zusammenhang mit der Zeit erwarten (Abbildung 3.7 a und b). Der ist hier auch zu sehen, wenn man den „Einschwingvorgang“ berücksichtigt, der sich durch die Löslichkeit der gasförmigen Produkte im Wasser ergibt.

Die Gleichung, die auf beiden Bildern abgebildet ist, stellt die Abhängigkeit der peak-Fläche (Area) von der Stoffmenge von Wasserstoff bzw. Sauerstoff umgerechnet anhand des Faradayschen Gesetzes dar.

Mit diesen Werten wurden alle folgenden Untersuchungen und Resultate kalibriert.

Die Tatsache, dass in Abbildung 3.7 a und b die Kalibrationsgerade nicht durch Ursprung geht, kann in Anlehnung an bekannte Diagramme nach der Standard Addition Methode (SAM) der Analytischen Bestimmung so gedeutet werden, dass zu Beginn des Prozesses bereits Sauerstoff in Wasser gelöst wird.

## Kapitel 4: Synthese und Charakterisierungen von reinem und dotiertem $\text{InTaO}_4$

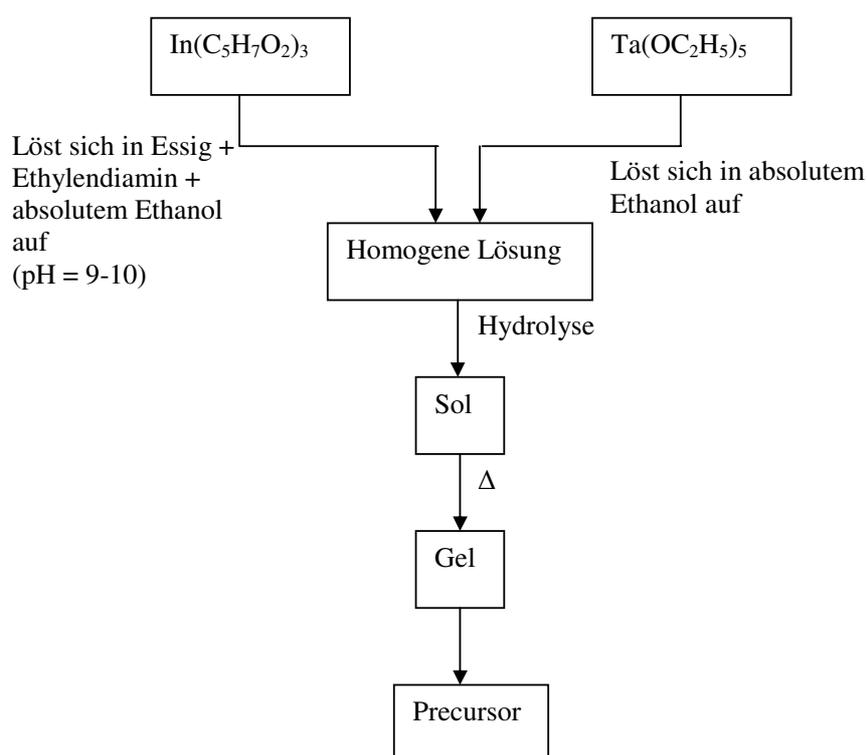
### 4.1 Synthese und Charakterisierungen der Produkte der Sol-Gel-Synthese

#### 4.1.1 Sol-Gel-Synthese ( $\text{InTaO}_4$ -sg)

Eine elegante Möglichkeit, nanokristalline Pulver herzustellen, bietet die Sol-Gel-Synthese. Zur Durchführung dieser Synthesen genügt ein Schlenkkolben, zwei Waschflaschen, ein Magnetrührer, einige Bechergläser, ein Rotationsverdampfer, eine Zentrifuge und ein Ofen für die Kalzination.

Zur Herstellung von  $\text{InTaO}_4$  wurde für ein Gramm Produkt 0,9789g ( $2,78 \cdot 10^{-3}$  mol,  $M = 411,964$  g/mol) Indium(III)acetylacetonat in einem Rundkolben in ca. 100 ml absolutem Ethanol gelöst. Man erhält eine dunkelbraun gefärbte Suspension, die nach dem Zusatz von einigen Tropfen absoluter Essigsäure mit absolutem Ethylendiamin auf ca.  $\text{pH} = 9-10$  eingestellt wird, wobei sich eine klare Lösung ergibt. Zu dieser Lösung wird unter Stickstoff als Schutzgas und unter Rühren eine Lösung von 0,721ml (1,1286g,  $M = 406,045$  g/mol,  $\rho = 1,566$  g/mol) Tantalothoxid in 100 ml absolutem Ethanol mit einem Tropftrichter zugegeben. Die klare Lösung lässt man noch ca. zwei Stunden bei Raumtemperatur weiter rühren. Für die Hydrolyse und um den Gelierungsprozess einzuleiten genügen 20 ml destilliertes Wasser, und man erhält ein weiches, festes Gel. Dieses wird mit Wasser mehrere Male gewaschen und dann zentrifugiert. Diese klare Substanz, die dabei entsteht, wird im Rotationsverdampfer durch Abzug des Wassers bei ca.  $40^\circ\text{C}$  in ein feines hellbraunes Pulver überführt. Danach folgt die Kalzination im Kammerofen. Man erhält ein feines weißes Pulver. Es wurde nur undotiertes Indiumtantaloxyd durch Sol-Gel-Synthese hergestellt.

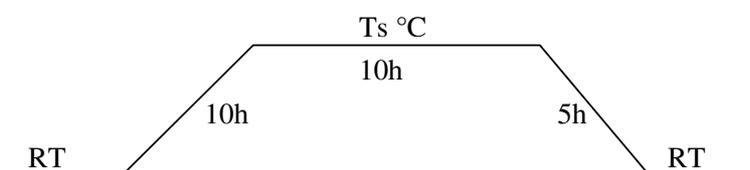
Die Hydroxyd- und die Alkoholat-Methode lassen sich im folgendem Schema zusammenfassen



**Schema 4.1:** Schema der Sol-Gel Synthese

#### 4.1.1.1 Kalzination im Kammerofen

Die durch die Sol-Gel-Synthesen erhaltenen Precursoren werden in einem Platintiegel im Kammerofen kalziniert. Die gewünschte Temperatur wird vorgegeben, dann werden die Substanzen in den Ofen geschoben, damit sie mit dem Ofen aufgewärmt werden, und zehn Stunden kalziniert. Standardtemperaturen ( $T_s$ ) sind 300°C; 400°C; 500°C; 600°C; 700°C; 800°C und 900°C. Das Temperaturprofil wurde im folgenden Schema erfasst.



**Schema 4. 2:** Temperaturprofil zur Synthese von  $\text{InTaO}_4$ -sg.

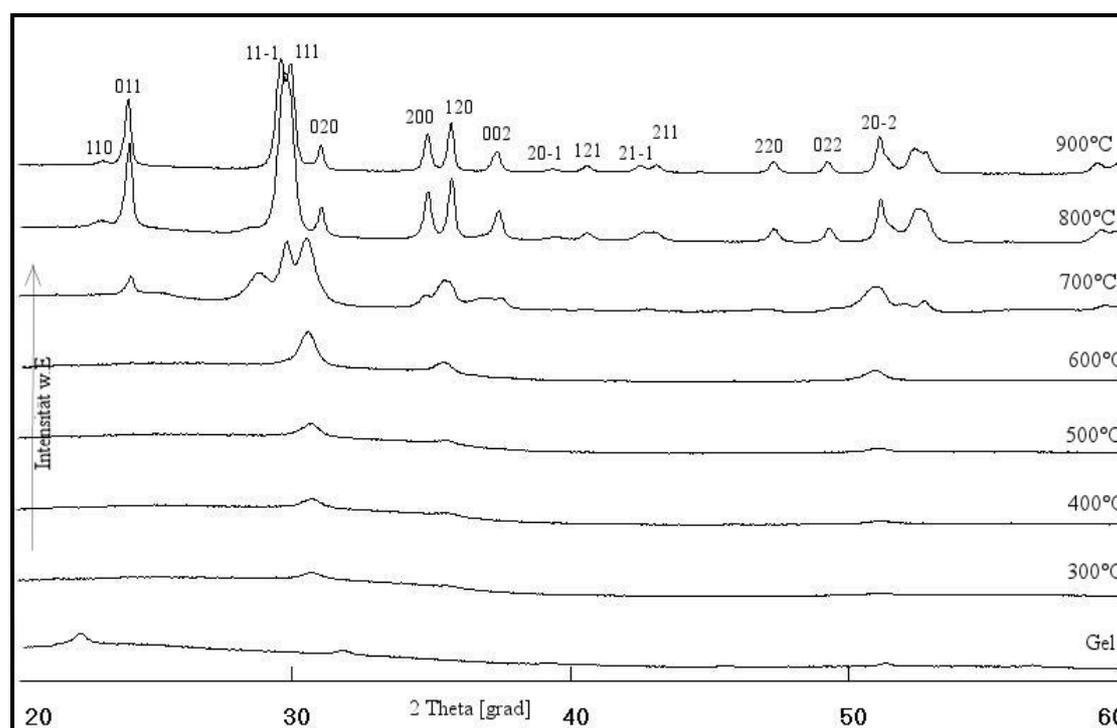
$T_s$ : Standardtemperaturen, RT: Raumtemperatur.

## **4.1.2 Charakterisierungen der Produkte der Sol-Gel-Synthese (sg)**

### **4.1.2.1 Röntgenographische Phasenanalyse und Metrik der Produkte aus der Sol-Gel-Synthese (sg)**

Es wurde nach ein Prinzip der Sol-Gel Methode die Verbindung InTaO<sub>4</sub> hergestellt, deswegen wurde in dieser Arbeit von Sol-Gel-Synthese gesprochen und die Produkte als InTaO<sub>4</sub>-sg gekennzeichnet.

Eine röntgenographische Charakterisierung der Precursoren und der getemperten Produkte gibt weitere Aufschlüsse über die Phasenzusammensetzung und kann somit die thermische Analyse in einer geeigneten Weise ergänzen. Weiter können mit den Daten der Röntgenbeugung Gitter- und Realbauparameter ermittelt werden. Als wichtige Realbauparameter sind hier z.B. die mittlere Kristallitgröße, sowie mittlere Mikroverzerrungen und andere Verzerrungsparameter zu nennen, die weitere Erkenntnisse über die Produkte liefern. Gemessen wurde ausschließlich bei Raumtemperatur, die kalzinierten Proben wurden vorher abgekühlt.



**Abbildung 4.1:** XRD-Diagramme der nach der  $\text{InTaO}_4$ -Sol-Gel-Methode nach unterschiedlichen Kalzinationstemperaturen gebildeten Proben und Reflexindizierungen für die Zielphase  $\text{InTaO}_4$ .

In Abbildung 4.1 wird der thermische Abbau eines  $\text{InTaO}_4$ -Precursors aufgezeigt, der gemäß der Sol-Gel-Methode synthetisiert wurde. Die entsprechenden Röntgenbeugungsdiagramme wurden mit der Guinier-Kamera (G670) aufgenommen. Untersucht man die Röntgendiagramme, so bemerkt man schon bei dem Rohprodukteinige Reflexe einer kristallinen Phase die nach Referenz-Übereinstimmung als kubisches  $\text{In}(\text{OH})_3$  erkannt wurde.  $\text{Ta}(\text{OH})_5$  bleibt wahrscheinlich amorph

Ab  $300^\circ\text{C}$  sind einige schwache Reflexe von Indiumoxid zu erkennen. Bis zu  $600^\circ\text{C}$  steigt die Intensität von den Indiumoxid Peaks an. Ab  $700^\circ\text{C}$  sieht man die Peaks der Zielphase  $\text{InTaO}_4$ , sowie Reflexe einer weiteren Phase, die Ähnlichkeiten mit  $\text{TaO}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  aufweist. Für die Anpassung mit Formfit wurde für diese Phase in Anlehnung an  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  eine orthorhombische Zelle gewählt, die aber Abweichungen gegenüber den beobachteten Reflexen bedingt. Die mittlere Mikroverzerrung und die anderen Realbauparameter können nicht zuverlässig bestimmt werden, da man neben der Zielphase mindestens zwei andere Phasen wie z.B.  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , verfeinern muss. Ab  $800^\circ\text{C}$  ist  $\text{InTaO}_4$  zumindest die Hauptphase. Nach der Kalzination bei  $800^\circ\text{C}$  ist als Nebenphase die Tantaloxid-ähnliche Phase noch zu erkennen.

$\text{InTaO}_4$  wurde als monokline Phase parametrisiert. Jedoch wurde für die Messung nach  $700^\circ\text{C}$  eine sehr geringe Aufspaltung der (11-1) und (111)-Reflexe bei etwa  $2\theta = 30^\circ$  beobachtet und ein monokliner Winkel nahe  $90^\circ$  verfeinert, so dass hier auch eine orthorhombische Parametrisierung möglich wäre. Nach der Kalzination bei  $900^\circ\text{C}$  kann man die Aufspaltung der (11-1) und (111)-Reflexe deutlich sehen und das Kristallsystem wurde mit einem Winkel nahe  $91^\circ$  als sicher monoklin identifiziert. Die Nebenphasen verschwinden langsam mit der Steigerung der Kalzinationstemperatur. Bei  $900^\circ\text{C}$  findet sich nur die Zielphase  $\text{InTaO}_4$ .

Der Vergleich der Diagramme, die man nach der Temperung bei  $800^\circ\text{C}$  bzw.  $900^\circ\text{C}$  erhält, zeigt, dass im Verlaufe dieses Prozesses das  $\text{InTaO}_4$  zunächst in einer Modifikation entsteht, bei der die Kationen statistisch auf die Positionen einer Struktur verteilt sind, die man als  $\text{PbO}_2$ -Typ kennt. Die Symmetrie ist dann sogar höher, nämlich orthorhombisch mit der Raumgruppe  $\text{Pbcn}$ . Nach Kalzinierung bei höherer Temperatur findet schließlich die Ordnung auf verschiedene Positionen statt bei praktisch gleichen Zellabmessungen und gleichzeitig einer Erniedrigung der Symmetrie. Die Struktur ist nun in der Raumgruppe  $\text{P2/a}$  (bzw.  $\text{P2/c}$ ) zu beschreiben und als Wolframit-Typ bekannt.

In der vorliegenden Arbeit sieht man nach der Kalzination bei  $900^\circ\text{C}$  die Aufspaltung der (11-1) und (111)-Reflexe deutlich, was auf die Symmetrierniedrigung hinweist. Harneit et al.[28] haben dieses Phänomen, d.h. die geordnete Verteilung von  $\text{In}^{3+}$  und  $\text{Ta}^{5+}$  auf  $\text{MO}_6$ -Oktaeder mit unterschiedlicher Deformation bei  $1550^\circ\text{C}$  gefunden. In der vorliegenden Arbeit wurde sie schon bei  $900^\circ\text{C}$  entdeckt. Im Verlaufe des Syntheseprozesses entsteht das Tantalat also zunächst gemäß der Ostwaldt-schen Stufenregel in einer höher energetischen, metastabilen Form und wandelt sich dann in die Wolframit-Struktur um.

Da bereits die reine Zielphase vorlag wurde auf höhere Kalzinationstemperaturen verzichtet. Die bei  $700^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$  kalzinierten Proben wurden auch mit der Guinier-Kamera (G670) gemessen. Zur Bestimmung der Gitterparameter (siehe Tabelle 4.1 und 4.2) und der Realbauparameter (Kapitel 4.1.2.2) wurde das Programm FormFit eingesetzt, Zur Verfeinerung der Strukturdaten für die  $900^\circ\text{C}$ -Probe wurde dagegen das Programm Topas verwendet. Für das Programm FormFit wurde jeweils nur eine Fraktion an  $\text{InTaO}_4$ -ssr im Modell verwendet. Um eine noch bessere Anpassung der Linienprofile trotz des weniger flexiblen Realbau-Modells auch über das Programm Topas zu erhalten, wurden hier bis zu drei Fraktionen  $\text{InTaO}_4$  angenommen, für die unterschiedliche Gitterparameter zu verfeinern

sind. Hieraus ergeben sich etwas andere Gitterparameter. Um einen Vergleich mit den Daten in Tabelle 4.1 zu ermöglichen.

Die Notwendigkeit mehrere Fraktionen in der Strukturverfeinerung zu verwenden und Details der Auswertung mit FormFit weisen darauf hin, dass es eine metrische Verzerrung bei  $900^\circ\text{C}$ - $\text{InTaO}_4$ -sg gibt. Für alle drei Fraktionen wurden außer geeigneten Atomlagen, auch ein thermischer Parameter und Realbauparameter zur Beschreibung der Reflexprofile verwendet. Bei weiterer Kalzination von  $\text{InTaO}_4$ -sg bei höheren Temperaturen kann man annehmen, dass die metrische Verzerrung weniger und die Anpassungen an ein Multiphasenmodell unnötig würde, da die Reflexe schmaler werden könnten.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Nebenphasen
$\text{InTaO}_4$ -sg- $700^\circ\text{C}$	5.1668(4)	5.7611(4)	4.7993(3)	90,318(6)	$\text{Ta}_2\text{O}_5$ $\text{In}_2\text{O}_3$
$\text{InTaO}_4$ -sg- $800^\circ\text{C}$	5.1356(2)	5.7483(2)	4.7985(3)	90,729(1)	$\text{Ta}_2\text{O}_5$
$\text{InTaO}_4$ -sg- $900^\circ\text{C}$	5.1417(1)	5.756(1)	4.811(2)	90,956(1)	----

**Tabelle 4.1:** Gitterparameter von  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$   $\text{InTaO}_4$ -sg kalziniert, nach Verfeinerung mit dem Programm FormFit

Lage	Np	x	y	z	Atome	Occ	$B_{\text{eq}}$
In	2	0.25000	0.32098	0.50000	$\text{In}^{3+}$	1	-0.2848
Ta	2	0.25000	0.82767	0.00000	$\text{Ta}^{5+}$	1	-0.2848
O1	4	0.42315	0.10676	0.20682	$\text{O}^{2-}$	1	-0.2848
O2	4	0.89274	0.38473	0.27400	$\text{O}^{2-}$	1	-0.2848

**Tabelle 4.2:** Atomlagen von  $\text{InTaO}_4$ -sg, nach Verfeinerung mit dem Programm Topas. Np : Zähligkeit der Wyckoff Lage, xyz: Atomlage, Occ: Besetzungsfaktor,  $B_{\text{eq}}$ : eine Thermische Parameter.

Die Probe  $\text{InTaO}_4$ -sg wurde in fokussierender Bragg-Brentano-Geometrie als Planpräparat in Reflexionsstellung vermessen. Je rauer die Probenoberfläche ist, je höher der lineare

Absorptionskoeffizient ist, desto stärker werden die Beugungsreflexe bei dieser Anordnung geschwächt, insbesondere bei kleineren Beugungswinkeln.  $\text{InTaO}_4$  hat einen hohen linearen Absorptionskoeffizienten von etwa  $1300 \text{ cm}^{-1}$  für Cu-Strahlung und zeigt deshalb bei grobem Sekundärkorn eine solche Intensitätsschwächung gegenüber ideal planen Proben. Ein thermischer Parameter  $B_{\text{eq}}$  schwächt die Intensitäten besonders bei höheren Beugungswinkeln. Die Absorption vermindert somit für die Verfeinerung scheinbar die thermischen Parameter, soweit dies nicht anderweitig berücksichtigt wird. Hierdurch kam es bei der Rietveld-Analyse von  $\text{InTaO}_4$ -sg sogar zu einem scheinbar negativem  $B_{\text{eq}}$ -Wert (vgl. Tabelle 4.2), der physikalisch nicht sinnvoll wäre, falls er nur das Schwingungsverhalten widerspiegeln würde. Dieser störende Einfluss der Oberflächenrauigkeit wird auch in der Literatur [50, 51] beschrieben.

Ein Vergleich der Daten mit Atomlagen zu denen aus einer Probe aus Festkörperreaktionen und eine Diskussion der Daten ist in Kapitel 4.3 gegeben.

#### 4.1.2.2 Realbauanalyse

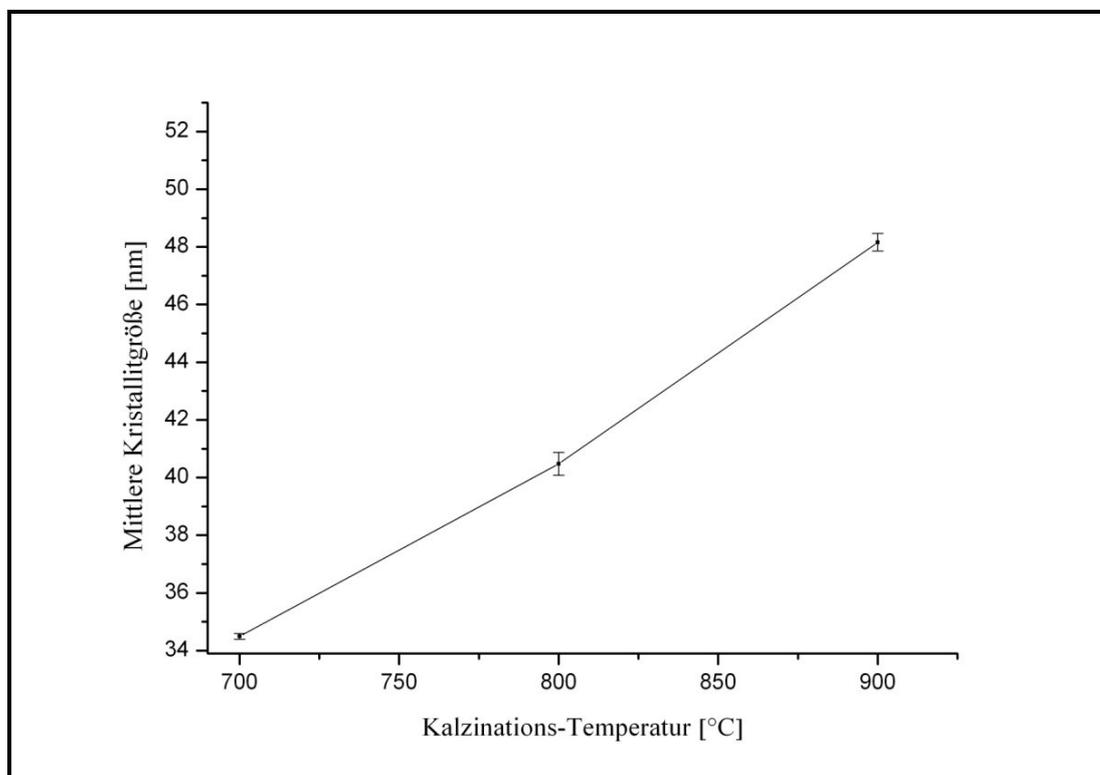
Neben der aufschlussreichen Phasenanalyse liefern die Daten der Röntgenbeugung erheblich mehr Informationen über die kristalline Substanz. Mit dem Programm FormFit wurden die Gitterparameter, die mittleren volumengewichteten Kristallitdurchmesser ( $D_{\text{vol}}$ ) und die mittlere Mikroverzerrung ( $\epsilon_0$ ) ermittelt. In der Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse der Realbauanalyse zu  $\text{InTaO}_4$  aufgelistet.

In Abbildung 4.2 werden die volumengewichteten mittleren Kristallitgrößen der  $\text{InTaO}_4$ -sg Produkte gegen die Kalzinationstemperatur aufgetragen.

Substanz	Kalzinationstemperatur	$D_{\text{vol}}$ [nm]	$\epsilon_0$ [%]
$\text{InTaO}_4$ -sg	700°C	34.50(1)	0.213(2)
	800°C	40.47(4)	0.180(6)
	900°C	47.5(3)	0.164(3)

**Tabelle 4.4:** Realbau-Ergebnisse aus FormFit für  $\text{InTaO}_4$  synthetisiert nach der Sol-Gel-Methode.

Der vorliegende Befund wird im Kapitel 6.5 im Zusammenhang mit photokatalytischen Eigenschaften des Produkts wieder diskutiert.



**Abbildung 4.2:** Mittlere Kristallitgröße in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur. Die Fehlerbalken zeigen die einfache Standardabweichung der Verfeinerung.

Die Kristallitgröße bei  $\text{InTaO}_4$ -sg ist langsam gestiegen. Bereits ab der Kalzinationstemperatur von  $700^\circ\text{C}$ , hat sich die Intensität des Wachstums nicht viel verändert, die mittleren Teilchengrößen stiegen nämlich nur von ca. 35 nm auf 48 nm. Dieses Wachstum ab  $700^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  steht eventuell im Zusammenhang mit dem Abbau der Kohlenstoffhaltigen Bestandteile bei hoher Temperatur.

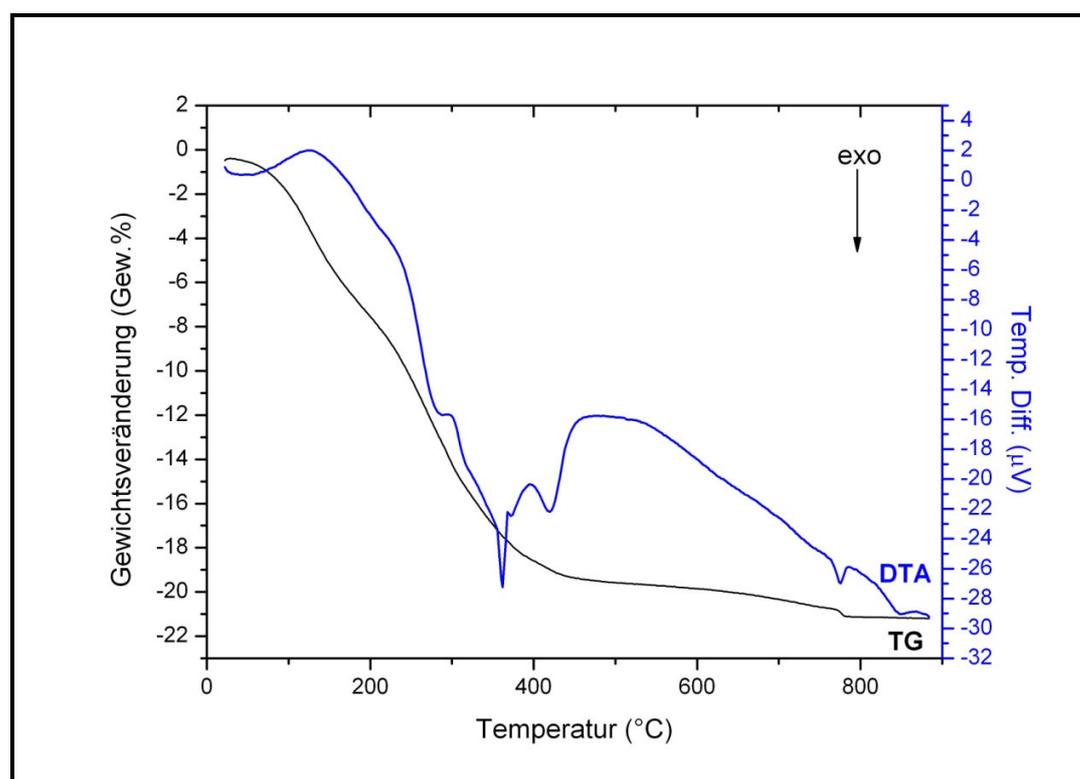
Das Kristallitwachstum von  $\text{InTaO}_4$  zeigt im Temperaturbereich von  $700^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  eine relativ geringe Steigung.

Bei der Mikroverzerrung ist der Trend feststellbar, dass in Richtung höherer Kalzinationstemperatur ihr Anteil abnimmt, was bedeutet, dass eine idealere Ordnung im Kristallgitter erfolgte. Oft konnte aber kein eindeutiger Wert bestimmt, sondern nur

vorgegeben werden, da während der Verfeinerung mit FormFit im Zusammenhang mit der Bestimmung der Kristallitgröße und des Mischungsparameters keine konvergenten Werte errechnet werden konnten.

#### 4.1.2.3 Thermischer Abbau: TG und DTA-Messungen

Die produzierten Precursoren besitzen neben den Elementen der Zielverbindung, bedingt durch den Sol-Gel-Prozeß, einen erheblichen Anteil an organischen Bestandteilen. Um zu der entsprechenden kristallinen Verbindung zu gelangen, ist es erforderlich, diese einer thermischen Behandlung in oxidierender Atmosphäre zu unterwerfen. Um diesen Prozess näher zu charakterisieren, wurde eine DTA- und TG-Analyse vom Rohprodukt durchgeführt. Die Abbildung 4.3 zeigt eine DTA- und eine TG-Graphik eines  $\text{InTaO}_4$ -Precursors.



**Abbildung 4.3:** DTA- und TG-Graphik eines  $\text{InTaO}_4$ -Precursors nach der Sol-Gel-Synthese.

Betrachtet man die TG-Kurve in Abbildung 4.3, dann wird deutlich, dass sich der thermische Abbau grob in drei Stufen beschreiben lässt. Der erste Schritt, der bis ca.  $250^\circ\text{C}$  erfolgt, ist von einem leicht endothermen DTA-Peak begleitet, was auf eine Verdampfung von organischen Verbindungen und Restwasser hindeutet. Der zweite Schritt im Abbau liegt etwa zwischen  $250^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$  und die DTA-Kurve zeigt mehrere exotherme Peaks. Hier dürften wohl die noch anhaftenden organischen Verbindungen verbrennen und das System hauptsächlich als  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf verlassen. Der dritte Abbauschritt zeigt sich zwischen  $500^\circ\text{C}$  und ca.  $780^\circ\text{C}$  und ist ebenso von exothermen Peaks begleitet. Die Ursache dafür sind wahrscheinlich weitere Verbrennungen von organischen Bestandteilen, aber auch erste Ordnungsvorgänge (siehe 4.1.2.1).

Bei weiterer Betrachtung der Abbildung 4.3 erkennt man, dass sich bis  $500^\circ\text{C}$  starke Gewichtsveränderungen ereignen, aber zwischen  $500^\circ\text{C}$  und  $750^\circ\text{C}$  gibt es noch einen leichten Gewichtsverlust (TG-Kurve).

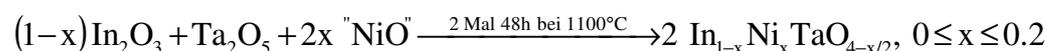
Bei diesen Precursoren könnte sein, dass der größte Teil der thermischen Zersetzung bis ca.  $500^\circ\text{C}$  erfolgt und dort die Oxydationsvorgänge vonstattengehen.

Ab ca.  $800^\circ\text{C}$  zeigen die TG und auch DTA Kurven einen näherungsweise linearen Verlauf. Es wird wahrscheinlich die monokline Kristallphase von  $\text{InTaO}_4$ -sg gebildet. Bei ca.  $850^\circ\text{C}$  zeigt sich nochmals ein schwaches exothermes Signal. Das hängt möglicherweise mit dem Übergang von einem Zustand niedrigerer Ordnung (pseudoorthorombisch) in einen thermodynamisch stabileren Zustand (echt monoklin).

## 4.2 Synthese und Charakterisierungen der Produkte der Festkörper-Synthese

### 4.2.1 Festkörper-Synthese ( $\text{InTaO}_4$ -ssr)

Zur Darstellung der Verbindung  $\text{InTaO}_4$  wurden die entsprechenden Oxide, d.h. Indiumoxyd und Tantaloxyd, vermengt und 48 Stunden an der Luft bei hohen Temperaturen ( $1100^\circ\text{C}$ ) versintert [32]. Nach der Abkühlung wurde das Produkt wieder gemahlen und erneuert kalziniert. Die Gleichung für die Herstellung von reinem und dotiertem Nickeloxyd lautet im Prinzip:



Die so erhaltenen Pulver (bis  $x = 0.15$ ) sind rein weiß und einphasig, wie bei der Sol-Gel-Synthese.

Wird die Probe nur einmal 48 h bei  $1100^\circ\text{C}$  getempert, so zeigt sich ein geringer Anteil (ca. 2 Gew%) von  $\text{In}_2\text{O}_3$ , und nur bei kürzeren Sinterzeiten bei steigendem  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Anteil auch Spuren von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

## 4.2.2 Charakterisierungen der Produkte der Festkörper-Synthese

### 4.2.2.1 Röntgenographische Charakterisierung der Produkte der Festkörper-Synthese

Die hergestellten  $\text{InTaO}_4$ -ssr-Proben, auch die dotierten, wurden sowohl mit der Guinier-Kamera G670 als auch mit dem D5000-Diffraktometer analysiert und dann mit dem Programm FormFit bzw. mit dem Programm Topas ausgewertet. Aus den gemessenen relativen Intensitäten der Reflexe können die Strukturparameter und damit die Strukturparameter der Verbindung durch das Programm Topas bestimmt werden.

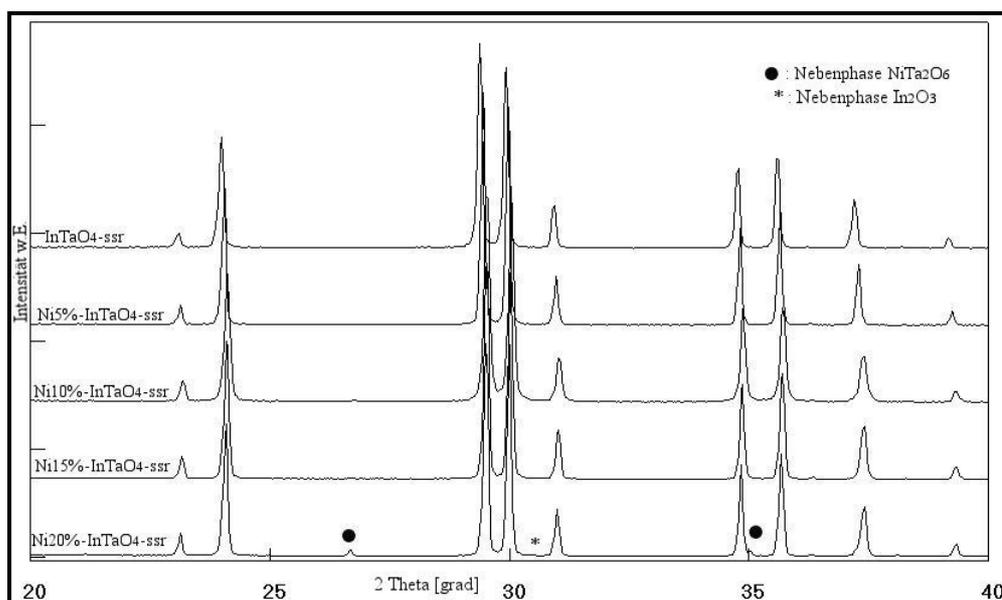
Die so erhaltenen Pulver kristallisieren monoklin im Wolframit-Typ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle [32]. Von allen untersuchten Proben  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_{4-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) wurden Beugungsdiagramme über einen Winkelbereich von  $6^\circ$  bis  $90^\circ$  aufgenommen. Bei bis 15% mit Nickel dotierten Proben tritt das gleiche Beugungsmuster auf, das sich dem monoklinen Wolframit-Typ  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_{4-x/2}$  ( $0 \leq x < 0.2$ ), Raumgruppe (P 2/a), zuordnen lässt. Bei 20% Nickel Dotierung tritt als fremde Phase  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  mit ca. 1 Gew% und die Phase  $\text{In}_2\text{O}_3$  mit ca. 0.07 Gew% auf.

Die Gitterparameter von dotiertem und undotiertem Indiumtantaloxyd nach D5000-Messungen sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

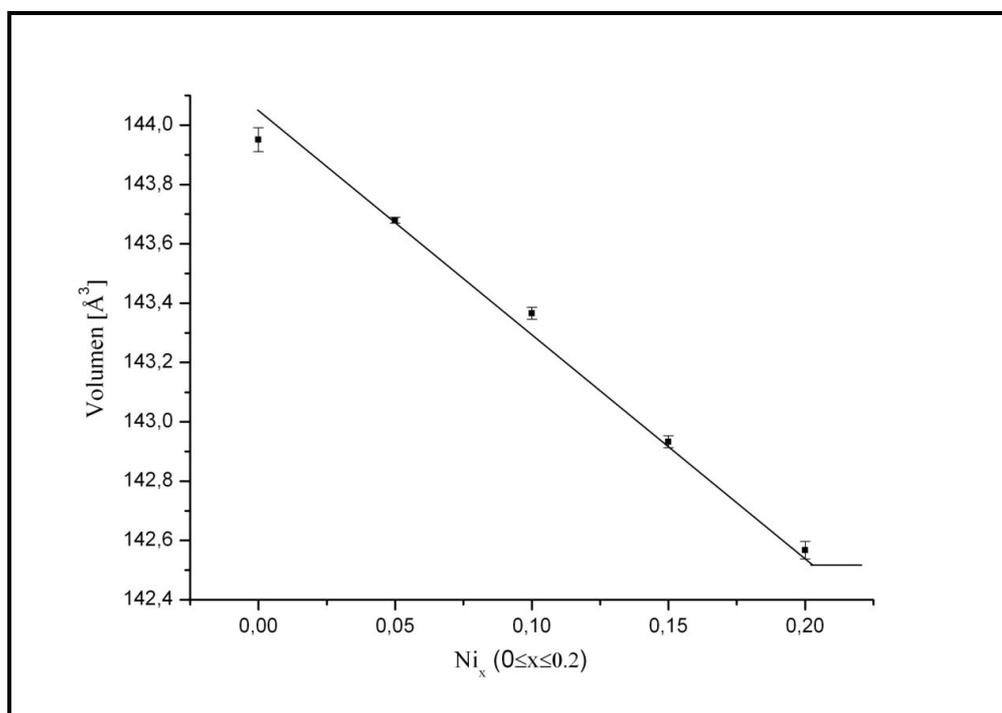
Produkt	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ °	V Å <sup>3</sup>	Fremde Phasen
$\text{InTaO}_4\text{-ssr}$	5.15830(7)	5.77650(8)	4.83217(7)	91.4245(9)	143.951(4)	
$\text{In}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{TaO}_{3.975}$	5.15694(4)	5.77586(4)	4.82516(4)	91.3619(5)	143.680(1)	
$\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_{3.95}$	5.15350(4)	5.77120(4)	4.82031(4)	91.3529(4)	143.366(2)	
$\text{In}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{TaO}_{3.925}$	5.15080(4)	5.76511(4)	4.81301(4)	91.3285(4)	142.933(2)	
$\text{In}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{TaO}_{3.9}$	5.14772(6)	5.76421(7)	4.80585(6)	91.2667(7)	142.567(3)	$\text{NiTa}_2\text{O}_6$ : 1% $\text{In}_2\text{O}_3$ : 0.07%

**Tabelle 4.5:** Gitterparameter aus der Strukturanalyse von  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_{4-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) durch das Programm Topas.

Infolge der Verkleinerung des Zellvolumens kann durch den Einbau des kleineren Nickelkations eine Verschiebung der Reflexlagen zu höheren 2-Theta-Werten beobachtet werden (Abbildung 4.4). Trägt man das Zellvolumen gegen den Nickelanteil auf (Abbildung 4.5), so wird eine annähernd lineare Abnahme desselben deutlich je mehr Indium durch das Nickel ersetzt wird. Dieses Ergebnis entspricht der Vegard'schen Regel, die davon ausgeht, dass die sich bildenden Mischkristalle eine statistische Verteilung der Ionen aufweisen, die sich in einem einfachen substitutionellen Mechanismus ersetzen. Daher sollten sich im Idealfall die Gitterkonstanten und daraus folgend näherungsweise auch das Zellvolumen linear mit der Zusammensetzung ändern [52]. Das lässt somit die Annahme zu, dass Mischkristalle mit statistischer Ionenverteilung hergestellt wurden.



**Abbildung 4.4:** XRD-Graphik der nach der Festkörper-Methode hergestellten reinen und dotierten  $\text{InTaO}_4$ -Proben



**Abbildung 4.5:** Volumen in Abhängigkeit von der Nickeldotierung. Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung der Verfeinerung.

Das Volumen nimmt bei einer Dotierung mit Nickel bis zu 15% ab. Ab 20% kann Nickel nicht vollständig ins Gitter von  $\text{InTaO}_4$  eingebaut werden. Deswegen bildet sich bei hoher Temperatur auch die Ni-reiche Fremdphase,  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$ , die ebenfalls eine große photokatalytische Aktivität hat. Zusammen mit  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  könnte auch  $\text{In}_2\text{O}_3$  auftauchen. Die Verunreinigungen in einer Phase beeinflussen die Aktivität der Photokatalyse.

Um die Eigenschaften von Photokatalysatoren zu verbessern und ihre Oberfläche zu vergrößern, wurde das über eine Festkörperreaktion hergestellte  $\text{InTaO}_4$ -ssr sechs bzw. zwölf Stunden lang gemahlen ( $\text{InTaO}_4$ -6hg,  $\text{InTaO}_4$ -12hg). Tabelle 4.8 zeigt die entsprechenden Gitterparameter nach D-5000 Messungen und Auswertung über das Programm Topas.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta^\circ$	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{InTaO}_4$ -ssr	5.15872(7)	5.77650(8)	4.83216(7)	91.4245(9)	143.951(3)
$\text{InTaO}_4$ -6hg	5.1610(25)	5.7804(29)	4.8310(27)	91.2820(28)	144.090(13)
$\text{InTaO}_4$ -12hg	5.1619(48)	5.7810 (46)	4.8302 (63)	91.148 (53)	144.110(26)

**Tabelle 4.8:** Gitterparameter von  $\text{InTaO}_4$ -ssr,  $\text{InTaO}_4$ -12hg,  $\text{InTaO}_4$ -6hg nach Programm Topas Verfeinerung.

Beim mit zwölf bzw. sechs Stunden lang gemahlenem Produkt sieht man, dass die Achsen a, b, c, bzw. das Zellvolumen V, scheinbar größer sind als bei  $\text{InTaO}_4$ -ssr, sie unterscheiden sich untereinander jedoch nicht deutlich. Das hat eine Wirkung auf die photokatalytische Aktivität; Vgl. Kapitel 6

#### 4.2.2.2 Prozentzahlen der Fraktionen nach Topas

Bei den gemahlten Proben zeigen die Reflexe der  $\text{InTaO}_4$ -Phase eine deutliche Verbreiterung gegenüber denen der Probe  $\text{InTaO}_4$ -ssr, aber vor Allem ausgeprägte Reflexausläufer. Diese lassen sich mit den üblichen Realbau-Parametern in Programm Topas nicht ausreichend gut beschreiben. Deshalb wurden wiederum mehrere Fraktionen parametrisiert, Dabei wurden hier 3 zusätzliche Fraktionen neben der Hauptfraktion

verwendet, die eine geringfügig andere Metrik aufweisen durften. In vorhergehenden Kapiteln wurde jeweils die Metrik der Hauptfraktion angegeben.

In Tabelle 4.9 sind die verfeinerten Gewichtsanteile der einzelnen Fraktionen aufgeführt.

Fraktion	#1	#2	#3	#4
$\text{InTaO}_4\text{-ssr}$	100%	0	0	0
$\text{InTaO}_4\text{-6hg}$	6.92%	90.01%	2.60%	0.47%
$\text{InTaO}_4\text{-12hg}$	13.80%	81.01%	4.31%	0.88%

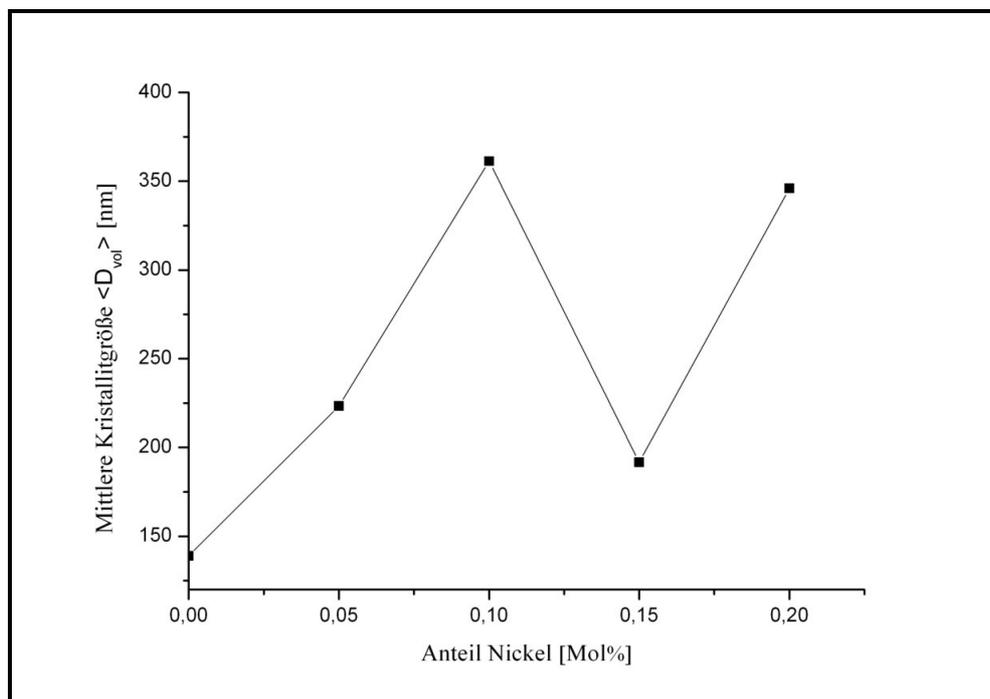
**Tabelle 4.9:** Prozentzahlen der Fraktionen nach Topas von  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$ ,  $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$ ,  $\text{InTaO}_4\text{-12hg}$ .

#### 4.2.2.3 Realbauanalyse von Produkten der Reihe $\text{Ni-InTaO}_4\text{-ssr}$ , $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$ und $\text{InTaO}_4\text{-12hg}$

Analog zu  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$  wurden die Messdaten der Röntgenbeugung mit der Software FormFit bearbeitet, um Werte für die einzelnen Realbau-Parameter zu erhalten. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Verfeinerungsprozeduren sind in Tabelle 4.10 aufgelistet.

Substanz	$D_{\text{vol}}$ [nm]	$\epsilon_0$ [%]
$\text{InTaO}_4\text{-ssr}$	139(1)	0.0873(7)
$\text{Ni5\%-InTaO}_4$	223(4)	0.1020(6)
$\text{Ni10\%-InTaO}_4$	361(27)	0.1120(4)
$\text{Ni15\%-InTaO}_4$	193(3)	0.1255(8)
$\text{Ni20\%-InTaO}_4$	346(21)	0.1321(9)

**Tabelle 4.10:** Realbau-Ergebnisse aus FormFit für die Mischreihe  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_{4-x/2}$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) synthetisiert nach der Festkörper-Methode

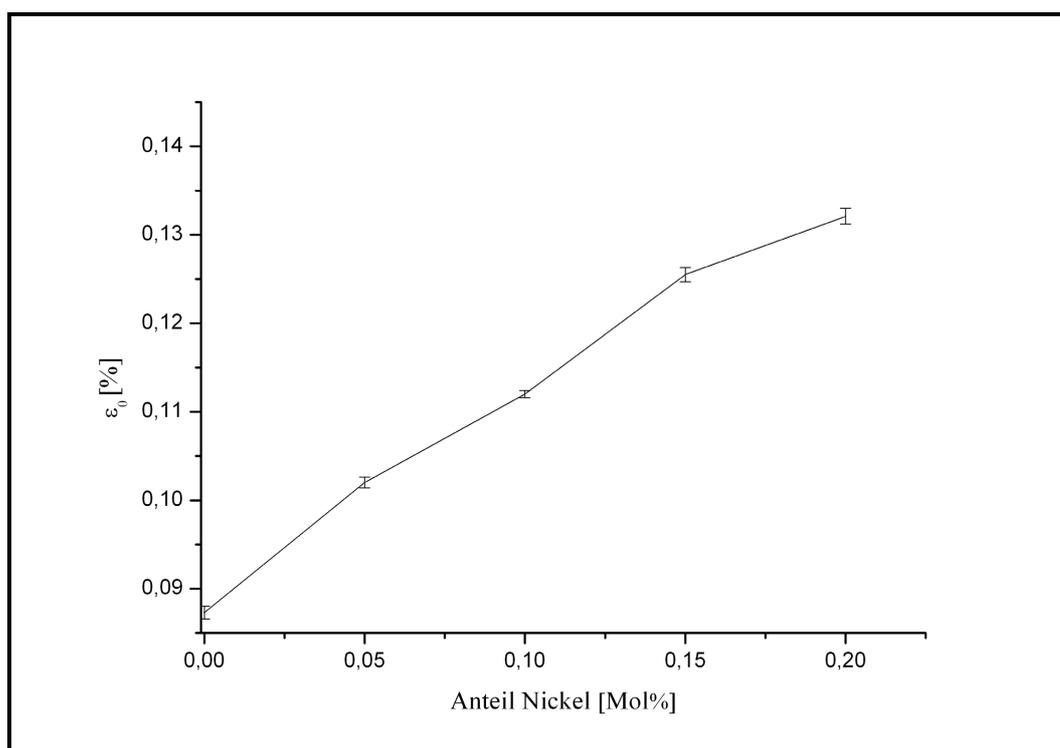


**Abbildung 4.6:** Volumengewichtete mittlere Kristallitgröße ( $D_{\text{vol}}$ ) in Abhängigkeit des Nickelanteils.

Abbildung 4.6 zeigt die volumengewichteten mittleren Kristallitgrößen von den Verbindungen der Indium-Nickel-Tantaloxid-Mischreihe in Abhängigkeit des Nickelanteils. Ein Einfluss auf die Kristallitgrößen durch den Nickelanteil ist denkbar. Die Werte scheinen mit der Dotierung eher zuzunehmen, wobei die Ni15%-Probe von diesem Verhalten abweicht (vgl. auch Kapitel 6)

Der Haupteinfluss auf die Linienbreite ist jedoch die Verzerrung, so dass die Daten zur Kristallitgröße nicht überbewertet werden dürfen. Die Verzerrungen nehmen von undotiert auf 20% dotiert kontinuierlich zu. Dies liegt möglicherweise an stärkeren Unterschieden zu Gitterparametern von Kristallit zu Kristallit durch Schwankungen in Ni-Gehalt (Vgl. Kapitel 4.2.2.1)

Alle Produkte, auch undotiertes  $\text{InTaO}_4$ -ssr, weisen eine mittlere Kristallitgröße auf, die größer als 100 nm ist. Man bemerkt, dass undotiertes  $\text{InTaO}_4$ -ssr und auch mit Nickel dotierte Proben, die durch Festkörper-Methode hergestellt wurden, im Gegensatz zu  $\text{InTaO}_4$ -sg,  $\text{InTaO}_4$ -6hg,  $\text{InTaO}_4$ -12hg, keine nanokristallinen Proben sind.



**Abbildung 4.7:** Die „mittleren“ Mikroverzerrungen  $\epsilon_0$  [%] in Abhängigkeit des Nickelanteils.

Die mittlere Mikroverzerrung ( $\epsilon_0$ ) gibt an, welchen Beitrag geringe Atomverrückungen im geordneten Gitter zur Peak-Halbwertsbreite leisten. Bei  $\text{InTaO}_4$  und auch bei dem mit Nickel dotierten, synthetisiert durch die Festkörper-Methode, sieht man, dass die mittlere Mikroverzerrung ( $\epsilon_0$ ) mit der Konzentration von Nickel steigt. Leider ist dies von Schwankungen der Gitterparameter mit geringen Unterschieden des Ni-Gehalts der einzelnen Kristallite kaum unterscheidbar. Der Parameter für die Asymmetrie deutet jedoch auf Verzerrungen durch Schwankungen im Ni-Gehalt hin, die mit steigendem Ni-Gehalt auch absolut größer werden.

Im Folgenden seien die Produkte  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$ ,  $\text{InTaO}_4\text{-12hg}$  und  $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$  verglichen. Die wichtigsten Ergebnisse der Bestimmung der mittleren Kristallitgröße mit der Software FormFit für alle Präparate von  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$  nach G670-Messung sind in Tabelle 4.11 aufgelistet.

Substanz	$D_{\text{vol}}$ [nm]	$\varepsilon_o$ [%]
$\text{InTaO}_4\text{-ssr}$	139(1)	0.087(1)
$\text{InTaO}_4\text{-6hg}$	41(1)	0.177(3)
$\text{InTaO}_4\text{-12hg}$	41(3)	0.245(11)

**Tabelle 4.11:** Realbau-Ergebnisse aus FormFit von  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$ ,  $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$ ,  $\text{InTaO}_4\text{-12hg}$

Nur die Kristallite von  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$  sind größer als 100 nm (Tabelle 4.11). Die anderen Proben ( $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$ ,  $\text{InTaO}_4\text{-12hg}$ ) sind nanokristallin.

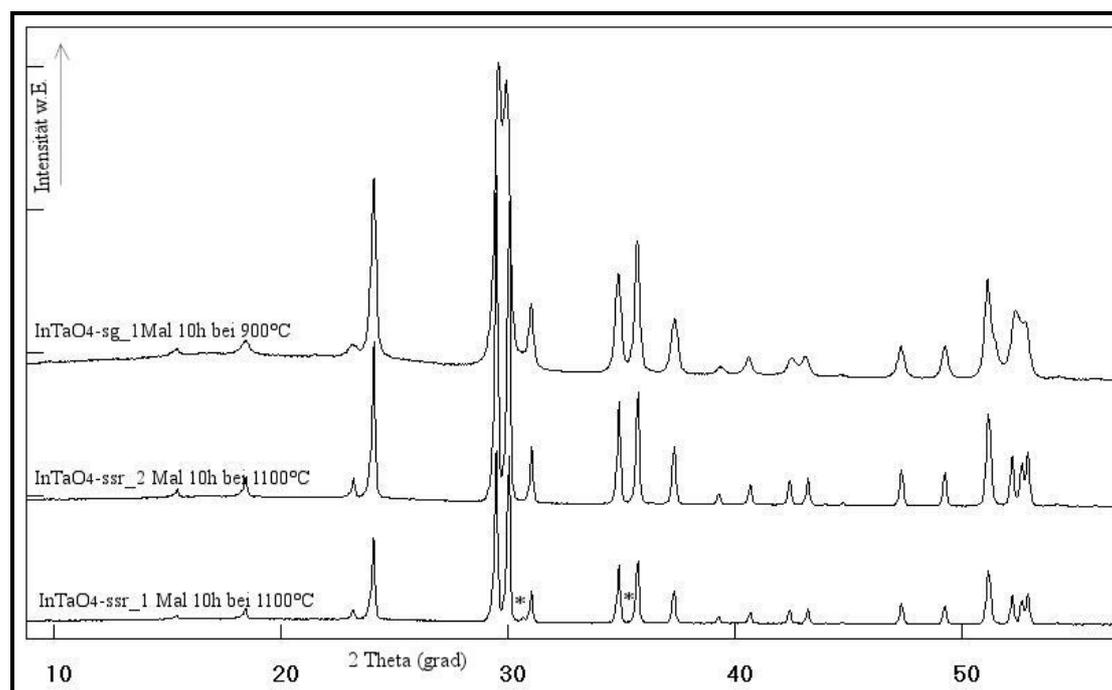
Die mittleren Kristallitgrößen nach 6h und 12h Mahlen unterscheiden sich kaum. Die Mikroverzerrungen werden jedoch nochmals größer. Es werden noch zusätzliche Spannungen durch das längere Mahlen erzeugt.

### 4. 3 Vergleich der beiden Herstellungsverfahren von $\text{InTaO}_4$

Um feinere Nanopartikel zu erreichen, wurde  $\text{InTaO}_4$  erstmals mit der Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Gitterparameter sind mit denjenigen von durch Festkörperreaktion synthetisierten Partikeln vergleichbar und das Zellvolumen ist nach beiden Herstellungsverfahren fast gleich (Tabelle 4.12).

Probe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{InTaO}_4$ -ssr	5.15872(7)	5.77650(8)	4.83216(7)	91.4245(9)	143.951(3)
$\text{InTaO}_4$ -sg	5.1592(2)	5.7775(2)	4.8265(3)	91.062(7)	143.839(12)

**Tabelle 4.12:** Vergleich der Gitterparameter von  $\text{InTaO}_4$ -ssr und  $\text{InTaO}_4$ -sg nach Topas-Verfeinerung



**Abbildung 4.8:** Vergleich der Röntgendiagramme von  $\text{InTaO}_4$ -Proben aus der Sol-Gel und Festkörper-Synthese. Die Symbole \* markieren Reflexe des  $\text{In}_2\text{O}_3$

Bei der Sol-Gel-Methode wird direkt bei den Kalzinationen ab  $900^\circ\text{C}$  ein phasenreines Produkt erhalten. Bei der Festkörperreaktion liegt nach einmaligem Sintern bei  $1100^\circ\text{C}$  noch etwas  $\text{In}_2\text{O}_3$  vor, so dass ein zweiter Sinterprozess bei hohen Temperaturen notwendig ist.

	#1(%)	#2(%)	#3(%)	#4(%)
$\text{InTaO}_4\text{-ssr}$	100	0	0	0
$\text{InTaO}_4\text{-sg}$	16.55	62.51	20.95	0
$\text{InTaO}_4\text{-6hg}$	6.92	90.01	2.60	0.47
$\text{InTaO}_4\text{-12hg}$	13.80	81.01	4.31	0.88

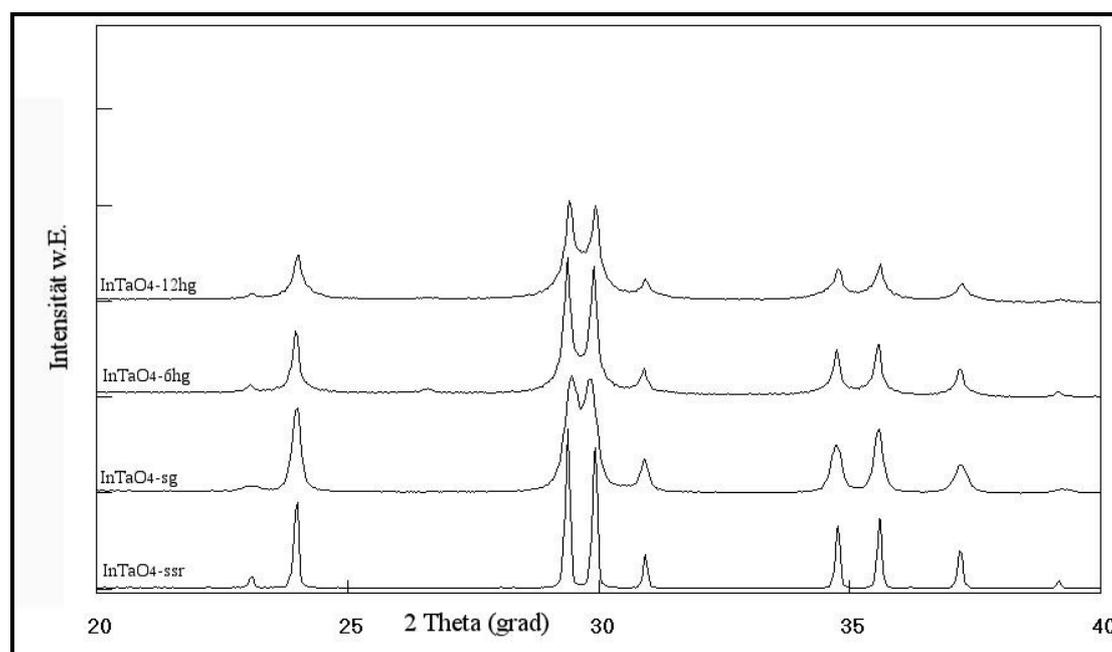
**Tabelle 4.13:** Prozentzahlen der Fraktionen nach Topas von  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$ ,  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$

Die Anpassung der Linienprofile mit dem Programm Topas erfolgte bei der Probe  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$  mit einer einzigen Fraktion. Die ausgeprägten Ausläufer der Reflexe bei den gemahlten Proben und der Asymmetrie bei  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$  erforderten 3-4 Fraktionen für eine gute Profilanpassung.

Substanz	$D_{\text{vol}}$ [nm]	$\epsilon_0$ [%]	$\eta_\epsilon$
$\text{InTaO}_4\text{-sg}$	47.5(3)	0.164(3)	0.25(1)
$\text{InTaO}_4\text{-ssr}$	139(1)	0.087(1)	0.02(1)
$\text{InTaO}_4\text{-6hg}$	41(1)	0.177(3)	1.55(10)
$\text{InTaO}_4\text{-12hg}$	41(3)	0.245(11)	1.72(19)

**Tabelle 4.14:** Realbau-Ergebnisse aus FormFit von  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$ ,  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$ ,  $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$ ,  $\text{InTaO}_4\text{-12hg}$

Durch Mahlen erhält man ähnlich kleine Kristallite und sogar höhere Werte für Verzerrungen als für die Sol-Gel-Synthese (Tabelle 4.14)



**Abbildung 4.9:** Vergleich der Diagramme von  $\text{InTaO}_4$  nach Sol-Gel und Festkörper-Synthese bzw.  $\text{InTaO}_4$ -6hg und  $\text{InTaO}_4$ -12hg.

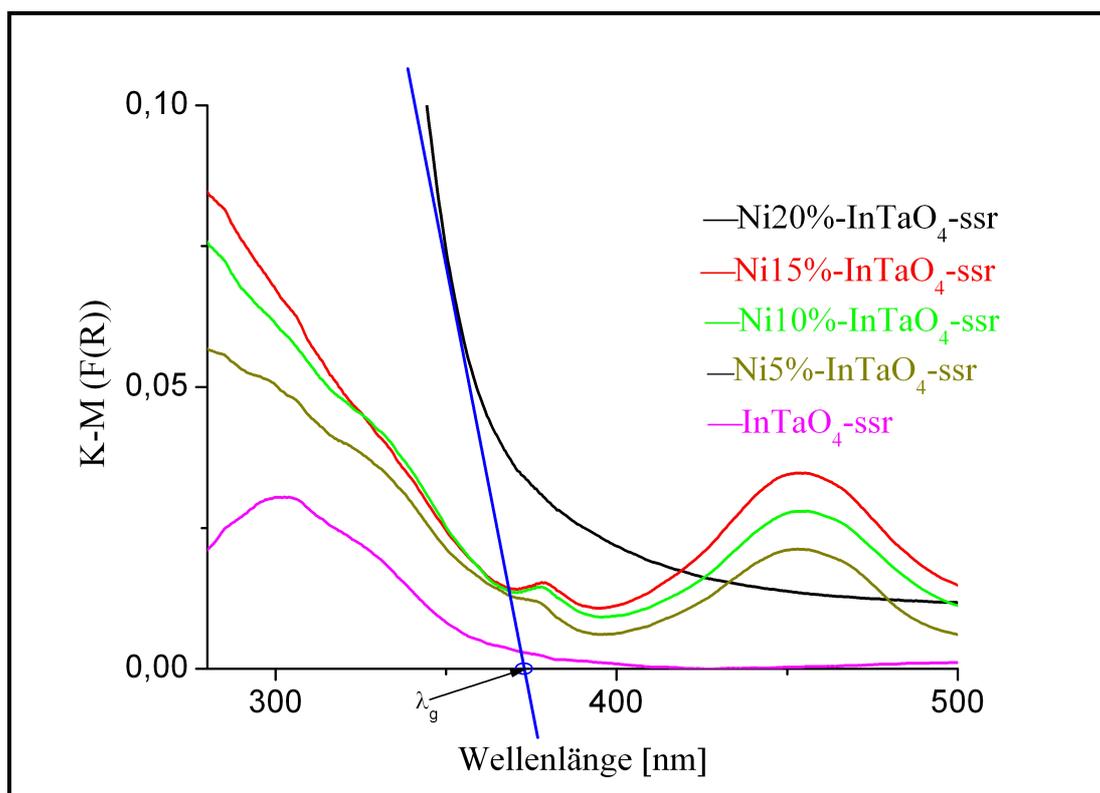
Eine genauere Betrachtung der Reflexform zeigt die langen Ausläufer für die gemahlten Proben, die auch zu einem unsinnigen Lorentz-Anteil bei der Verfeinerung der  $\epsilon_0$ -Werte führen. Die Sol-Gel-Probe zeigt einen ähnlich niedrigen Wert des Lorentz-Anteils wie  $\text{InTaO}_4$ -ssr und ist deutlich „homogener“ als die gemahlten Proben. Diese sollten vielleicht besser über zwei unterschiedlich stark verzerrte Fraktionen beschrieben werden. Dies ist jedoch anhand der verwendeten Messungen numerisch nicht sinnvoll. Ob die zweite, stark verzerrte Fraktion als Oberflächenanteil oder als separate Teilchen zu sehen ist, kann nicht entschieden werden.

## Kapitel 5: Optische Eigenschaften

### 5.1 UV-Vis Spektroskopie von $\text{InTaO}_4$ -ssr und der mit Ni dotierte Probe

Zur Bestimmung der absoluten Reflektivität einer Probe wird zunächst MgO als Standardverbindungen vermessen. MgO dient auch als Verdünnungsmittel für die Proben, da eine zu starke Eigenabsorption der Probe die Messung der absoluten Reflektivität verfälschen würde. Die Vorbereitung der Proben ist wie folgt: 0.1g Probe werden mit 0.2 g MgO verdünnt und danach in eine Tablette gepresst.

In der Abbildung 5.1 werden alle Spektren der Proben  $\text{InTaO}_4$ -ssr und auch das der Ni-dotierten Probe verglichen. Die Werte der Bandlücke wurden mit Gleichung 5.1 berechnet. Die Werte für die mit 20% Ni dotierte Probe und die von  $\text{InTaO}_4$ -ssr sind etwa gleich, die der andere dotierten Proben sind niedriger. Die Bandlücke scheint mit steigendem Ni-Gehalt erst abzunehmen und dann wieder zuzunehmen (Tabelle 5.1).



**Abbildung 5.1:** UV-VIS-Spektren von reinem und mit NiO dotiertem Indiumtantaloxyd. die Blaue Gerade ist ein Beispiel der Berechnung von der Wellenlänge  $\lambda_g$

Produkt	$\lambda_g$ [nm]	$E_g$ [ev]
InTaO <sub>4</sub> -ssr	377.34 (4)	3.30
Ni5%-InTaO <sub>4</sub> -ssr	397.67 (1)	3.12
Ni10%-InTaO <sub>4</sub> -ssr	398.44 (5)	3.11
Ni15%-InTaO <sub>4</sub> -ssr	387.50 (1)	3.20
Ni20%-InTaO <sub>4</sub> -ssr	371.48 (3)	3.34

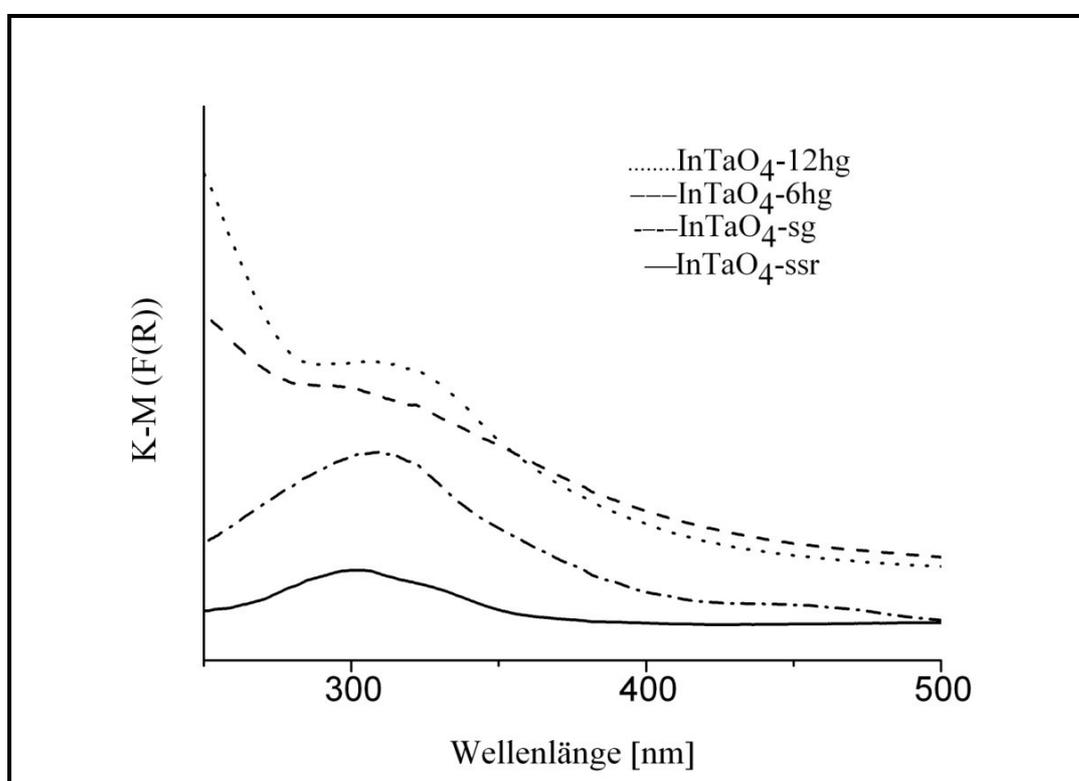
**Tabelle 5.1:** Bestimmte Wellenlängen der linearen Extrapolation in die dazugehörigen Bandlücken von reinem und dotiertem Indiumtantaloxyd

$$E_g [\text{eV}] = \frac{1240}{\lambda_g [\text{nm}]} \quad (\text{Gleichung 5.1})$$

## 5.2 UV-Vis Spektroskopie von $\text{InTaO}_4$ -ssr, $\text{InTaO}_4$ -6hg, $\text{InTaO}_4$ -12hg und $\text{InTaO}_4$ -sg

Abbildung 5.2 zeigt die UV-Spektren der hergestellten Indiumtantaloxyd-Phasen. Man sieht deutlich, dass  $\text{InTaO}_4$ -sg mehr sichtbares Licht (etwa 380 bis 780 nm) als UV-Licht (etwa 100 bis 400 nm) absorbiert, denn die extrapolierte Wellenlänge (413.70 nm) liegt im Bereich des Übergangs von UV-Licht zum sichtbaren Licht.

Die Werte der extrapolierten Wellenlängen von  $\text{InTaO}_4$ -ssr,  $\text{InTaO}_4$ -6hg und  $\text{InTaO}_4$ -12hg liegen nahe beieinander am Ende des UV-Licht Bereichs (Tabelle 5.2).



**Abbildung 5.2:** UV-VIS-Spektren von  $\text{InTaO}_4$ -ssr,  $\text{InTaO}_4$ -sg,  $\text{InTaO}_4$ -6hg und  $\text{InTaO}_4$ -12hg

Katalysatoren	$\lambda_g$ [nm]	$E_g$ [ev]
InTaO <sub>4</sub> -ssr	377.34 (2)	3.30
InTaO <sub>4</sub> -6hg	380.72 (1)	3.26
InTaO <sub>4</sub> -12hg	330.18 (4)	3.76
InTaO <sub>4</sub> -sg	413.70 (8)	2.99

**Tabelle 5.2:** Extrapolierte Wellenlängen und dazugehörige Bandlücke von InTaO<sub>4</sub>-ssr, InTaO<sub>4</sub>-sg, InTaO<sub>4</sub>-6hg und InTaO<sub>4</sub>-12hg,  $E_g$  wird nach Gleichung 5.1 berechnet.

## Kapitel 6: Photokatalytische Aktivität der verschiedenen Sorten des $\text{InTaO}_4$

### 6.1 Photokatalytische Aktivitäten von $\text{InTaO}_4$ -ssr und der mit Ni dotierten Proben

Es wurde die photokatalytische Aktivität von  $\text{InTaO}_4$ -ssr und die der mit Ni dotierten Proben gemessen. Die photokatalytische Reaktion wurde im oben beschriebenen Reaktor (Kapitel 3.2.2) mit einem geschlossenen Gaskreislaufsystem durchgeführt.

Beim Wasserspaltungsexperiment wurde zu den hier beschriebenen Versuchen 0.3g Photokatalysator in Pulverform in 150 ml destilliertem Wasser suspendiert und mit einem 700 W UV-Tauchstrahler bestrahlt. Die sich entwickelnden Gase wurden mit einem mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) bestückten Gaschromatographen erfasst.

Abbildung 6.1 zeigt die Wasserstoffentwicklung mit  $\text{InTaO}_4$  und auch mit den mit Ni dotierten Proben während der Bestrahlung mit UV-Licht. Nach Ausschalten des Lichtes wurde jeweils ein konstantes Signal beobachtet. Die Bildung der Reaktionsgase hatte aufgehört. Das Resultat zeigt, dass die photokatalytische Reaktion durch die Absorption der UV-Strahlung verursacht wird. Das Ni-dotierte  $\text{InTaO}_4$ -ssr zeigte eine viel niedrigere Aktivität als das undotierte.

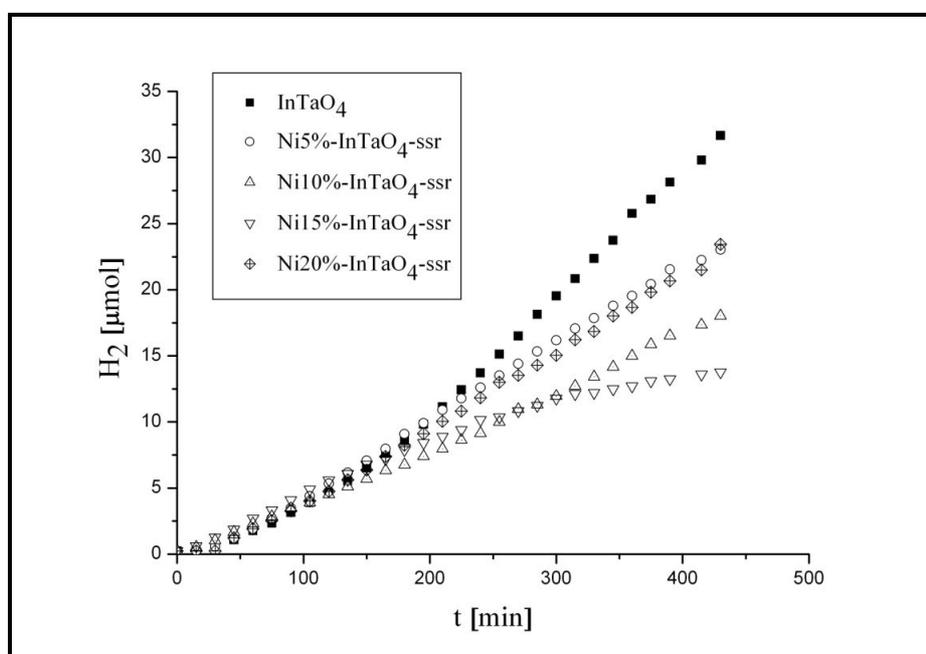


Abbildung 6.1: Photokatalytische Entwicklung von  $\text{H}_2$  durch Ni- $\text{InTaO}_4$ -ssr

Bis ca. 150-200 min ist die H<sub>2</sub>-Bildungsrate für alle Photokatalysatoren aus dieser Reihe fast gleich. Vermutlich hängt dies von bestimmten technischen Parametern des Reaktors ab. Es wird im Weiteren angenommen, dass man dagegen ab 200 min Versuchslaufzeit die Bildungsraten als reine Strahlungsleistung der UV-Tauchlampe interpretieren kann.

Man erhält ab ca. 200 min stark unterschiedliche photokatalytische Aktivitäten des undotierten sowie mit Nickel dotierten InTaO<sub>4</sub>-ssr. Für die Auswertung wurde deshalb die mittlere Bildungsrate im Bereich 200 bis 420 min verwendet. Dabei zeigt das undotierte InTaO<sub>4</sub> die höchste photokatalytische Aktivität.

Tabelle 6.1 belegt anhand von Zahlenwerten, dass InTaO<sub>4</sub>-ssr ohne Dotierung eine bessere Wasserstoffentwicklung zeigt. Mit der Dotierung von InTaO<sub>4</sub> mit Nickel nimmt die Wasserstoffaktivität der Photokatalysatoren durch UV-Bestrahlung bis zu Ni15%-InTaO<sub>4</sub>-ssr ab und dann wieder zu. Bei Ni 20% wurde eine fast ähnliche Aktivität gefunden wie für Ni5%-Dotierung.

Produkt	O <sub>2</sub> [μmol h <sup>-1</sup> ]	H <sub>2</sub> [μmol h <sup>-1</sup> ]
InTaO <sub>4</sub> -ssr	1.213	5.656
Ni5%- InTaO <sub>4</sub> -ssr	1.083	3.526
Ni10%- InTaO <sub>4</sub> -ssr	1.234	2.791
Ni15%- InTaO <sub>4</sub> -ssr	0.719	1.439
Ni20%- InTaO <sub>4</sub> -ssr	1.846	3.489

**Tabelle 6.1:** Rate der Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff nach UV-Bestrahlung von verschieden mit Ni dotiertem Ni-InTaO<sub>4</sub>-ssr

Bei dem System nimmt das Volumen der Elementarzelle mit der Dotierung ab (vgl. Kapitel 4.2.2.1), und der Katalysator setzt immer weniger UV-Licht um.

Die Reaktionsfähigkeit des Katalysators von Ni15%-dotiertem InTaO<sub>4</sub>-ssr ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Weiter ist daraus ersichtlich, dass sich die Rate der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung nach ca. 300 min verringert. Möglicherweise hängt die Verringerung der Gas-Entwicklung möglicherweise davon ab, dass eine Rekombination von Elektronen und Loch im Inneren des Pulvers stattfindet. Im Vergleich zu anderen InTaO<sub>4</sub>-ssr Photokatalysatoren ist die Bandlücke für das mit 15% Ni-dotierte InTaO<sub>4</sub>-ssr breiter geworden (vgl. Kapitel 5).

Weiterhin ist aus den Abbildungen 6.1 und 6.6 sowie aus der Tabelle 6.1 der durch UV-Bestrahlung von Ni20%-dotiertem  $\text{InTaO}_4$ -ssr resultierende Wasserstoffgehalt zu entnehmen. Im Gegensatz zu den anderen Ni-dotierten  $\text{InTaO}_4$ -ssr-Photokatalysatoren ist die Wasserstoffbildung von Ni20%-dotiertem  $\text{InTaO}_4$ -ssr wieder stärker. Dies liegt möglicherweise daran, dass Ni20%- $\text{InTaO}_4$ -ssr 1%  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  enthält, welches die Reaktionsfähigkeit erhöht. Dieses  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  ist selbst ein guter Photokatalysator, der 260  $\mu\text{mol}$  Wasserstoff pro Stunde unter UV-Licht entwickelt [53].

Alle durch Festkörperreaktion hergestellten Ni- $\text{InTaO}_4$ -Verbindungen lassen sich in destilliertem Wasser suspendieren und zeigen in den entwickelten Gasen etwa ein stöchiometrisches Verhältnis des  $\text{H}_2$ -Gehalts und des  $\text{O}_2$ -Gehalts von 2:1 (Abbildungen 6.2 bis 6.6). Darin sind experimentelle Fehler beinhaltet (zwischen 0.02-0.4  $\mu\text{mol}$ ) (Tabelle 6.1).

Im Falle von undotiertem  $\text{InTaO}_4$ -ssr (Abbildung 6.2, Tabelle 6.1) war dieses Verhältnis für die Entwicklung von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  aus destilliertem Wasser nicht stöchiometrisch. Der Anteil an Sauerstoff durch die Wasserspaltung war viel geringer (ca. 3  $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$  weniger) als die Hälfte von Mittelwert der Wasserstoff-Gehalte. Möglicherweise liegt dies daran, dass sich während der Reaktion neben Sauerstoff auch Wasserstoffperoxid bilden kann (vgl. Kapitel 2.1.2). Nach der Bestrahlung einer Suspension von  $\text{InTaO}_4$ -ssr wurde versucht in der Lösung Wasserstoffperoxid als Peroxotitankation nachzuweisen. Dazu wurde eine Probelösung des bestrahlten Wassers mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{TiOSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Nach einiger Zeit trat tatsächlich eine Gelbfärbung infolge der Bildung von  $[\text{Ti}(\text{O})_2\cdot\text{aq}]^{2+}$  ein, die  $\text{H}_2\text{O}_2$  anzeigt.

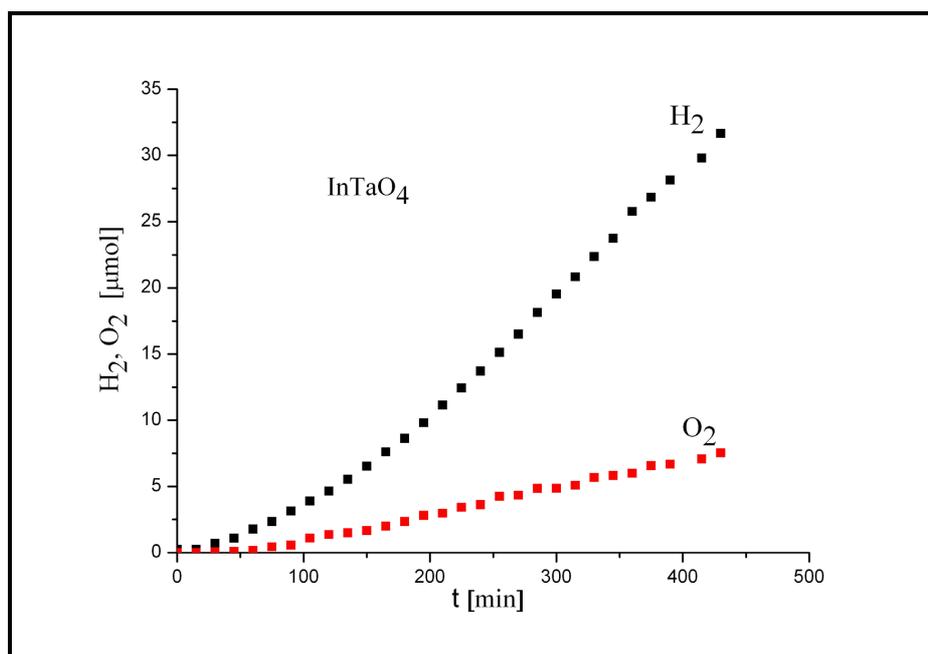


Abbildung 6.2: Photokatalytische Zersetzung von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{InTaO}_4$ -ssr

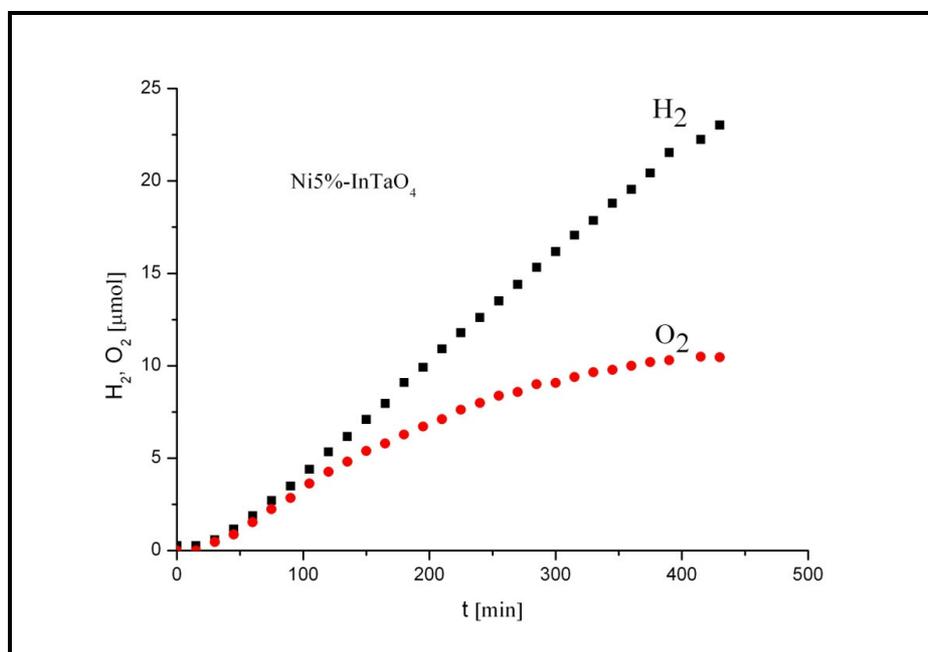


Abbildung 6.3: Photokatalytische Zersetzung von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  mit Ni5%- $\text{InTaO}_4$ -ssr

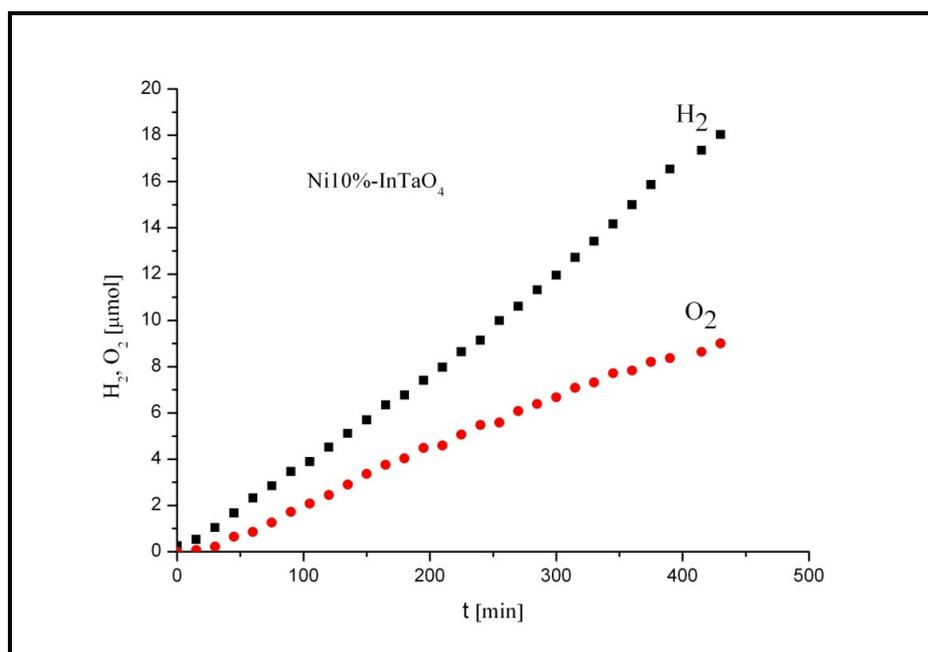


Abbildung 6.4: Photokatalytische Zersetzung von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  mit Ni10%- $\text{InTaO}_4$ -ssr

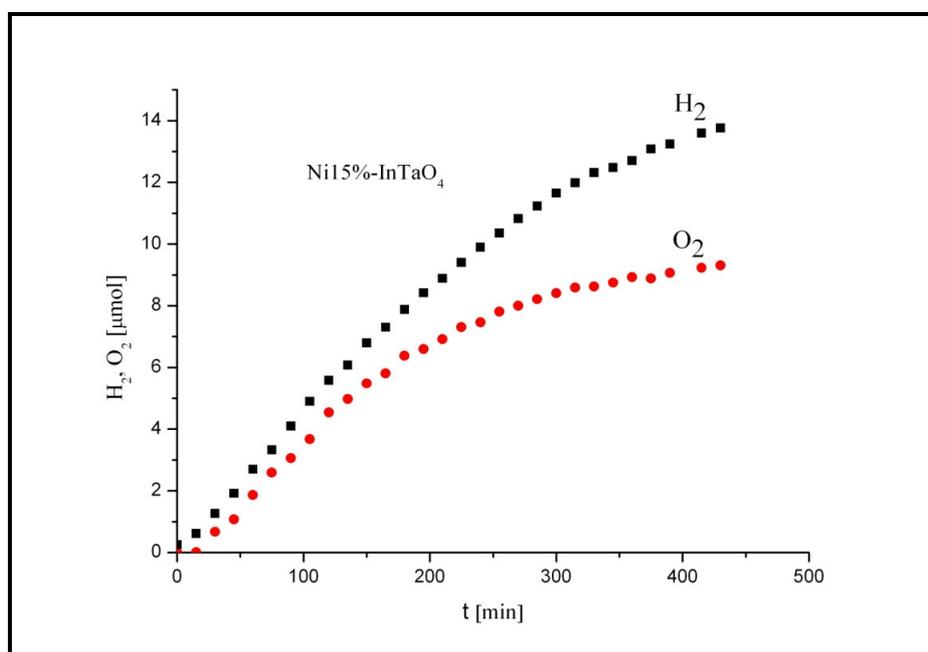
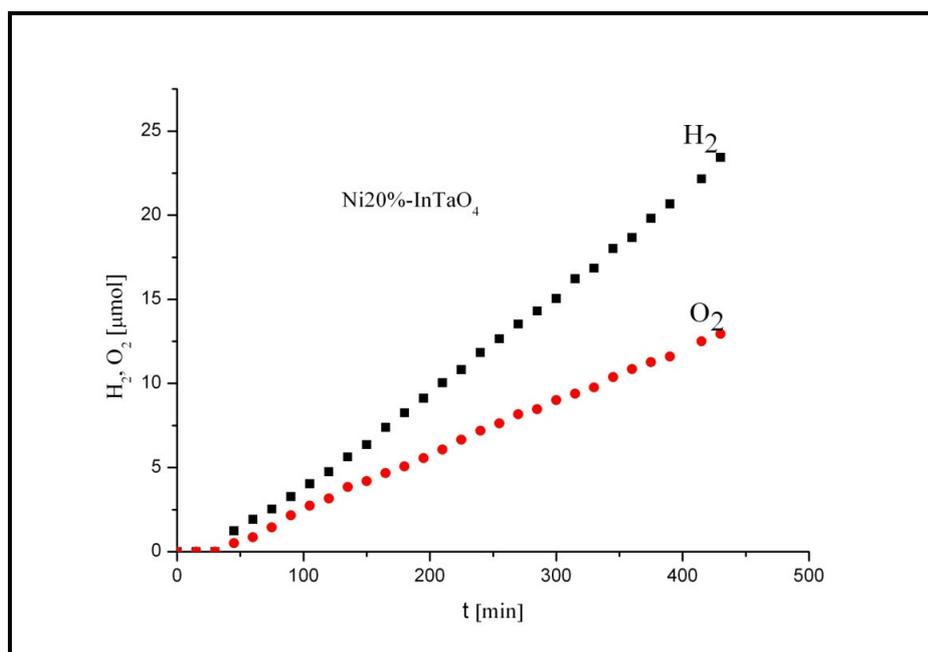
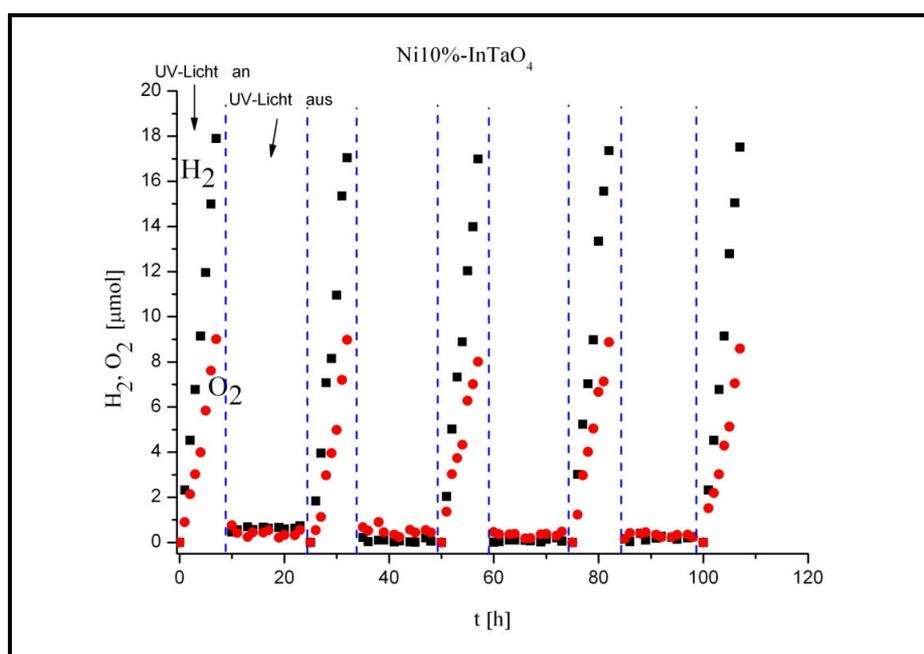


Abbildung 6.5: Photokatalytische Zersetzung von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  mit Ni15%- $\text{InTaO}_4$ -ssr



**Abbildung 6.6:** Photokatalytische Zersetzung von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Ni20\%-InTaO}_4\text{-ssr}$

Nach der Evakuierung des Reaktionssystems und der Wiederholung des Experimentes wurden fast identische Raten der Gasproduktion in der zweiten Runde erreicht. Als Beispiel nehmen wir die Raten von  $\text{Ni10\%-InTaO}_4\text{-ssr}$  (Abbildung 6.7). Die Bildung von Gas hörte auf, wenn das Licht ausgeschaltet wurde, und das zeigt, dass die Reaktion durch das UV-Licht hervorgerufen wird. Kurz nach dem Ausschalten der Lampe wurde jeweils der Reaktor evakuiert, um vorhandenes  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  zu entfernen.



**Abbildung 6.7:** Photokatalytische Erzeugung von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  aus destilliertem Wasser, in dem man als Photokatalysator  $\text{Ni10\%-InTaO}_4$ -ssr suspendiert hat.

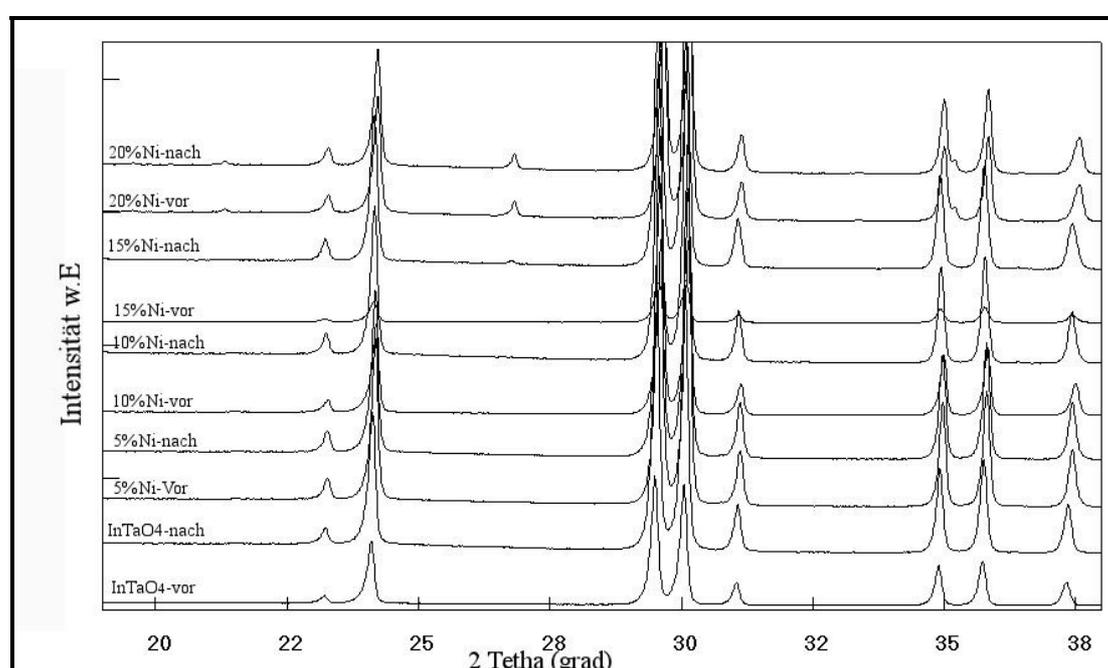
Die Katalysatorproben bis zu  $\text{Ni10\%-InTaO}_4$  blieben im Laufe der Reaktion unverändert (Abbildung 6.7) und daraus ergibt sich, dass die photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht beständig ist. Das  $\text{Ni10\%-InTaO}_4$  wurde in mehreren Intervallen insgesamt 107h lang unter UV-Licht bestrahlt. Und zeigte bis zum Ende konstantes Verhalten. Während der Versuchszeit erhöhte sich der Gehalt von  $\text{H}_2$  linear, somit bleibt die Geschwindigkeit der Bildungsraten konstant. Was uns zeigt, dass es nach langer Zeit keine Effekte der Rekombination oder Korrosion an der Oberfläche gibt. Deshalb kann man behaupten, dass alle Photokatalysatoren bis zu  $\text{Ni10\%-InTaO}_4$  während einer langen Versuchszeit keine Veränderung zeigten.

Ein Zusammenhang von katalytischer Aktivität und Realbau ist nicht zu erkennen. Die Proben mit 10% und 20% Ni zeigen gleiche Kristallitgröße. Die Probe mit 15% Ni zeigt sogar eine geringere Aktivität als die 10% und 20%-Probe, obwohl die Kristallitgröße deutlich kleiner ist (vgl. Tabelle 4.10).

## 6.2 XRD-Analyse von $\text{InTaO}_4$ -ssr und den mit Ni dotierten Proben vor und nach UV-Bestrahlung

Die Struktur des Produktes  $\text{Ni-InTaO}_4$ -ssr vor und nach der photokatalytischen Reaktion wurde mit Röntgenbeugung untersucht. Das Resultat wird in Abbildung 6.8 gezeigt.

Die XRD-Analyse zeigte, dass es keinen strukturellen Unterschied zwischen den Proben vor und nach der Reaktion gibt.



**Abbildung 6.8:** Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Ni-InTaO}_4$ -ssr vor und nach der photokatalytischen Reaktion.

## 6.3 Beladung von $\text{Ni-InTaO}_4$ -ssr mit Nickeloxid Co-Katalysator

Um die photokatalytische Aktivität der Stoffe zu steigern, verwendeten wir die Imprägnierung mit einer Lösung von  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , um die Oberfläche des Oxid-Halbleiters mit 1 Gewichts-% teilweise oxydierten Nickels zu beladen; diese Beladungsmaterialien verhalten sich wie Elektronenfallen und sind mögliche Bildungsstellen des Wasserstoffs. Die Ni-beladenen Photokatalysatoren wurden eine Stunde lang an der Luft bei  $350^\circ\text{C}$  kalziniert und

danach in 7%- $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Atmosphäre bei 500°C 2h reduziert danach wurde an Luft bei 200°C Partiiell reoxidiert. Durch diese Reduktion und Oxidation wurde eine doppelschichtige Struktur von metallischem Ni und NiO (als  $\text{NiO}_y$  gekennzeichnet) auf der Oberfläche der Photokatalysatoren produziert. Diese doppelschichtige Struktur unterdrückt die Rückreaktion der Wasserspaltung, die durch metallische Nickeloberflächen aktiviert wird [1]. Die Farbe von Ni-beladenem  $\text{Ni-InTaO}_4$ -ssr war dunkelgrau.

Die Resultate der photokatalytischen Reaktion aus der Literatur [1] und die von in unserem Labor bestrahlten Proben sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Alle Photokatalysatoren  $\text{NiO}_y/\text{Ni-InTaO}_4$ -ssr sind aktiv, doch die Aktivität wurde durch den Ni-Zusatz zu  $\text{InTaO}_4$  bedeutend reduziert. Als typisches Beispiel zeigen die Abbildungen 6.9, 6.10, 6.11 und 6.12 die Entwicklung von  $\text{H}_2$  bzw. die Entwicklung von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  aus wasserhaltigen Suspensionen von  $\text{NiO}_y/\text{InTaO}_4$ ,  $\text{NiO}_y/\text{Ni5\%-InTaO}_4$ -ssr und  $\text{NiO}_y/\text{Ni10\%-InTaO}_4$ -ssr unter UV-Lichtstrahlung. Die höchsten Raten der  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  Entwicklung lagen jeweils bei ca.  $0.557 \mu\text{mol h}^{-1}$  und  $0.152 \mu\text{mol h}^{-1}$  bei  $\text{NiO}_y/\text{Ni5\%-InTaO}_4$ , was im Vergleich mit den Werten aus der Literatur weniger als die Hälfte ist. Es wurde aber in der Literatur beschrieben, dass die Produkte mit sichtbarem Licht bestrahlt wurden. Offensichtlich absorbieren die Proben mehr sichtbares Licht als UV-Licht.

Die Herstellung der beladenen bzw. dotierten Proben ist möglicherweise anders erfolgt, außerdem haben die Autoren vielleicht einen anderen Typ von Reaktor verwendet.

Die Abbildung 6.9 stellt die photokatalytische Entwicklung von  $\text{H}_2$  aus reinem destilliertem Wasser mit UV-Licht-Bestrahlung dar. Es wurde die Rate zwischen den Bestrahlungszeiten von 200-420 min ermittelt. Bei dieser langen Reaktionszeit nimmt die  $\text{H}_2$ -Entwicklung bis 5% Nickel zu. Besonders beim Photokatalysator  $\text{NiO}_y/\text{InTaO}_4$ -ssr ging die Entwicklungsrate von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  (Abbildung 6.10) nach 2h stark zurück, was möglicherweise daran lag, dass die Oberfläche des Photokatalysators durch Belegung mit  $\text{NiO}_y$  degradiert wird oder es lag daran, dass das beladene Ni-Metall das einfallende Licht abschirmte und die aktiven Stellen des Photokatalysators an der Oberfläche reduzierte. Die Raten bis 200 min sind besonders in der Anlaufphase auch dadurch verfälscht, dass sich  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  in Wasser lösen können. Ab 200 min Laufzeit wurde von einer Sättigung des Wassers mit diesen Gasen ausgegangen. Da während dieser Zeit bis 200 min aber bereits eine Alterung des  $\text{NiO}_y$ -beladenen Katalysators eintrat, sind die Daten nur begrenzt aussagefähig.

Die Ergebnisse ließen darauf schließen, dass die Beladung mit NiO die Entwicklung von  $\text{H}_2$  gegenüber der Entwicklung von  $\text{O}_2$  dadurch bevorzugte, dass  $\text{H}_2$ -Entwicklungsstellen gebildet werden. Die Entwicklung von  $\text{O}_2$  nimmt mit Dotierung mit Nickel ab. Die Anfangsrate der Entwicklung von  $\text{O}_2$  lag bei  $0 \mu\text{mol/h}$  für  $\text{Ni}10\text{-InTaO}_4$  beladen mit  $\text{NiO}_y$ .

Es ist von manchen Autoren bekannt, dass die Beladung des Photokatalysators mit NiO als Einbringen aktiver Stellen für die Bildung von  $\text{H}_2$  dient. Die photoentwickelten Löcher in den Valenzbändern, die aus  $\text{O}2\text{p}$ -Orbitalen bestehen, deren Potentiale ca. 3V versus NHE (normal hydrogen electrode) betragen, sollten genug Potential besitzen, um  $\text{O}_2$  zu bilden. Darüber berichteten die Autoren Zou et al. [1] in ihrer letzten Arbeit, in der die einzelnen Phasen von  $\text{Ni-InTaO}_4$ -ssr mit Ni und  $\text{NiO}_y$  imprägniert werden. In der Arbeit von Zou wurden die Ni-dotierten und die undotierten Photokatalysatoren in eine wässrige Lösung von  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eingegeben, danach getrocknet, und dann eine Stunde lang an der Luft bei  $350^\circ\text{C}$  kalziniert und in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre (200 torr) bei  $500^\circ\text{C}$  2h lang reduziert. Danach wurden sie in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre (100 torr) bei  $200^\circ\text{C}$  1h lang behandelt. Experimente zur Wasserspaltung wurden mit 0.5g pulverisiertem Photokatalysator durchgeführt, der in 250 ml reinen Wassers in einer Pyrex-Glaszelle schwebend gehalten wurde. Eine 300W-Bogenlampe wurde durchs Klappfenster fokussiert, und ein 420 nm Passfilter wurde an der Oberfläche der Zelle angebracht. Also die Strahlung wurde so filtriert, dass die Probe nur einen bestimmten Bereich ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) von der sichtbaren Strahlung bekommt. Die Resultate von Zous Arbeit zeigen, dass  $\text{NiO/Ni}10\text{-InTaO}_4$ -ssr die beste Aktivität und der undotierte Katalysator  $\text{NiO}_y/\text{InTaO}_4$ -ssr keine hohe Aktivität gezeigt hat (Abbildung 6.13).

In einer anderen Veröffentlichung [15] berichteten diese Autoren über die photokatalytische Reduktion von Nickel-Ionen mit Indiumtantalphotokatalysatoren. Die Selektivitäten für die Reduktionsprodukte wurden durch die Beladung mit NiO verändert. Obwohl die Bildung von Nickel-Ionen bei den Indiumtantalphotokatalysatoren dominierte, wurde die Selektivität für die Bildung von  $\text{H}_2$  besonders durch die Beladung mit  $\text{NiO}_y$  erhöht.

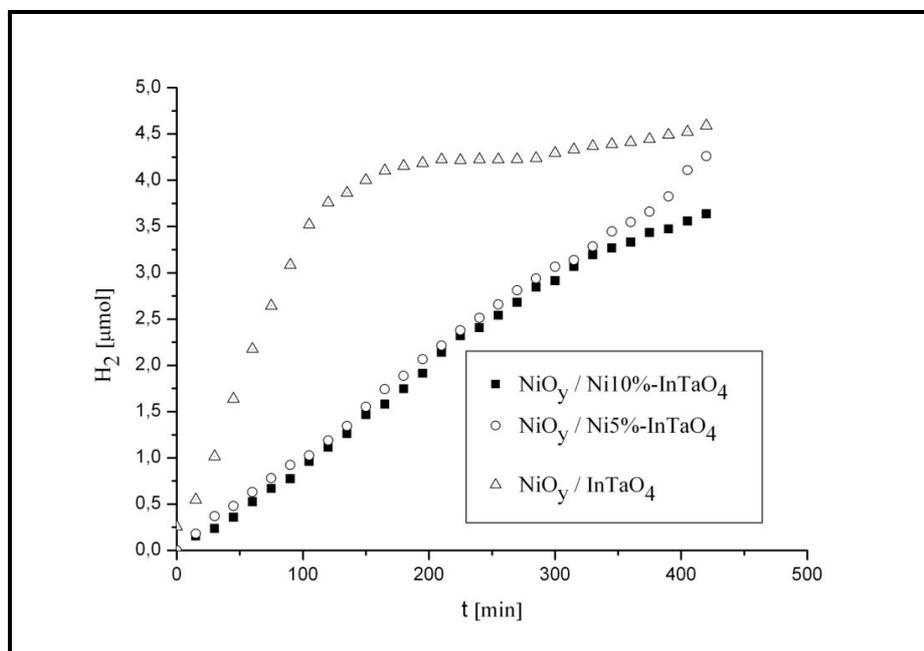
So wie auch in der Literatur wurde in dieser Arbeit bemerkt, dass der auf das  $\text{Ni-InTaO}_4$ -Pulver abgeschiedene  $\text{NiO}_y$ -Co-Katalysator einen besonderen Zustand und eine effiziente Fähigkeit zur Entwicklung von  $\text{H}_2$  im Vergleich zu  $\text{O}_2$  aufwies. Jedoch war die Aktivität von  $\text{NiO}_y/\text{InTaO}_4$ -ssr für die Entwicklung von  $\text{H}_2$  aus reinem Wasser besser als die des dotierten  $\text{InTaO}_4$  mit Nickel (Abbildung 6.9, 6.13). In dieser Arbeit wurden aber die Photokatalysatoren bei einem normalen Atmosphärendruck mit einem Gasgemisch von 7%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  synthetisiert, und sie wurden mit einer UV-Lampe von 700 Watt, ohne dass die Bestrahlung durch ein Filter gefiltert wurde, bestrahlt. Diese Veränderung in den experimentellen Bedingungen kann

das photokatalytische Resultat beeinflussen. Die Beladung mit  $\text{NiO}_y$  beeinflusste die Entwicklung von  $\text{O}_2$  nicht.

Trotz der hohen Aktivität von reinem  $\text{Ni-InTaO}_4$ -ssr für die Spaltung von Wasser ohne Co-Katalysator erhöhte sich die Aktivität mit der Beladung einer Menge an  $\text{NiO}_y$ -Co-Katalysator nicht (Abbildung 6.13).

Produkt	$\text{O}_2$	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2$
	( $\mu\text{mol h}^{-1}$ ) UV	( $\mu\text{mol h}^{-1}$ ) UV	( $\mu\text{mol h}^{-1}$ ) [1] Vis	( $\mu\text{mol h}^{-1}$ ) [1] Vis
$\text{NiO}_y/\text{InTaO}_4$ -ssr	0.076	0.119	1.1	3.2
$\text{NiO}_y/\text{Ni}5\%\text{-InTaO}_4$ -ssr	0.152	0.557	2.1	4.2
$\text{NiO}_y/\text{Ni}10\%\text{-InTaO}_4$ -ssr	0	0.468	8.3	16.6

**Tabelle 6.2:** Rate der Gasentwicklung der Photokatalysatoren von  $\text{NiO}_y/\text{Ni-InTaO}_4$ -ssr in unserem Labor synthetisiert sowie die Raten nach der Literatur [1]



**Abbildung 6.9:** Photokatalytische Entwicklung von  $\text{H}_2$  von  $\text{NiO}_y/\text{Ni-InTaO}_4$

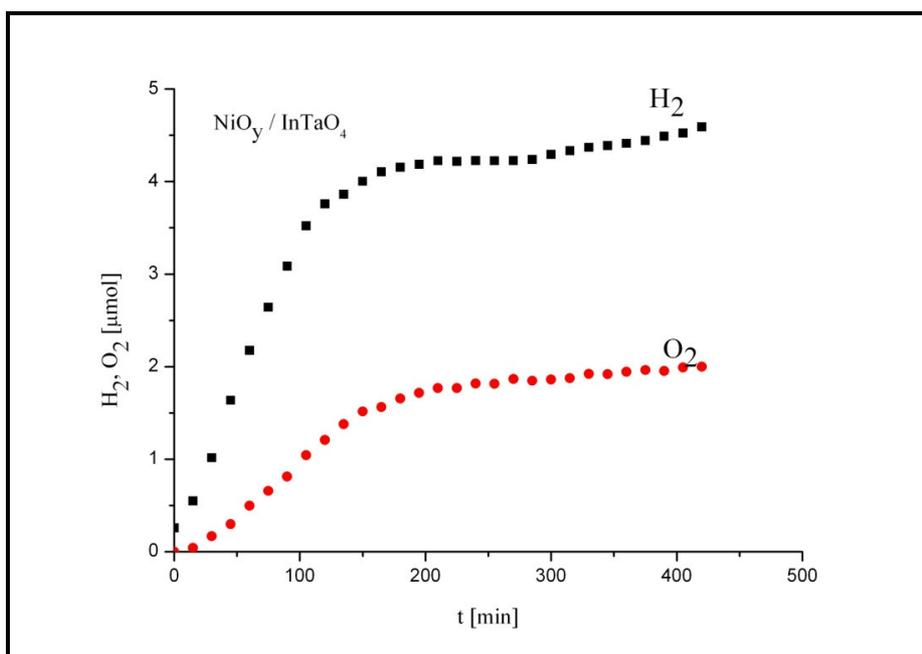


Abbildung 6.10: Photokatalytische Aktivität von  $\text{NiO}_y/\text{InTaO}_4$ -ssr

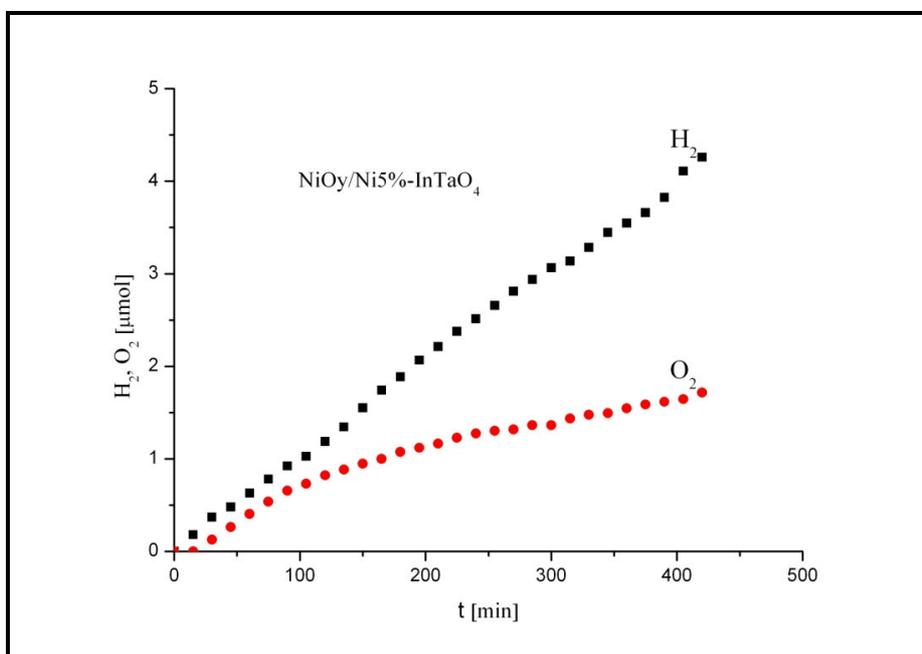


Abbildung 6.11: Photokatalytische Aktivität von  $\text{NiO}_y/\text{Ni5\%}\text{-InTaO}_4$

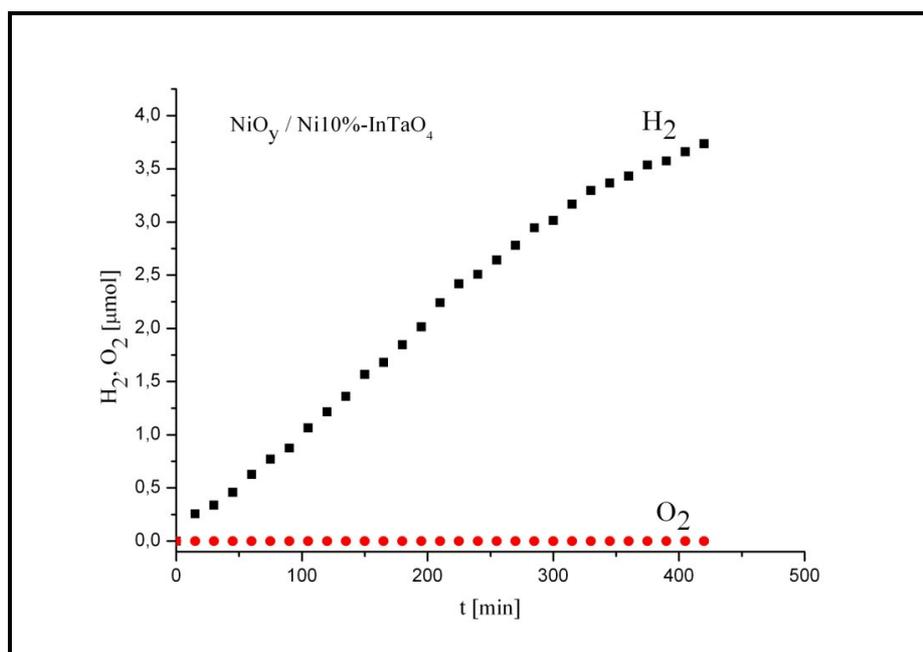


Abbildung 6.12: Photokatalytische Aktivität von  $\text{NiO}_y/\text{Ni}10\%-\text{InTaO}_4$

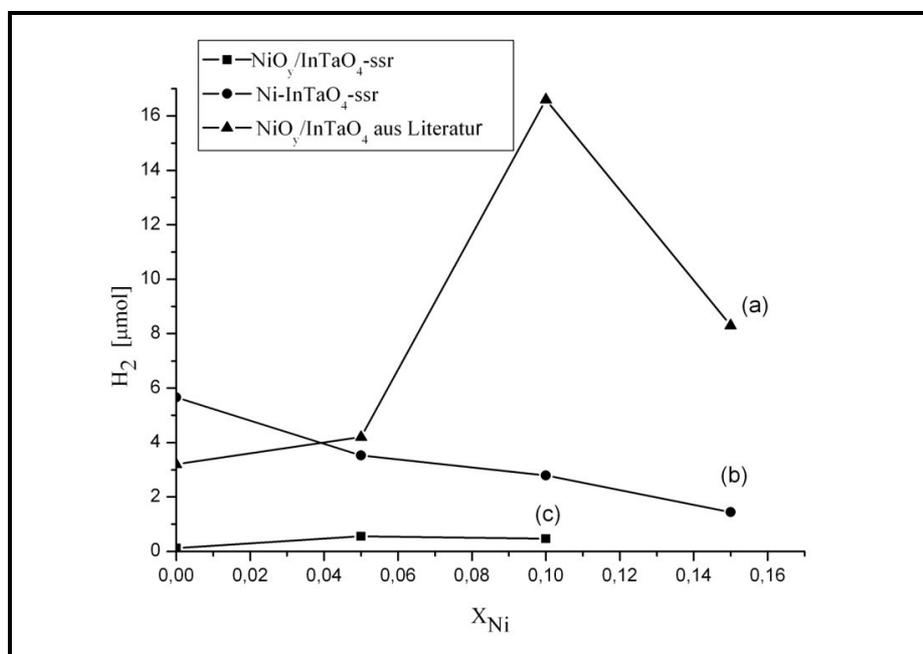


Abbildung 6.13: Vergleich verschiedener Photokatalysatoren im Hinblick auf die Wirksamkeit bei der photokatalytischen Zersetzung von reinem Wasser. (a):  $\text{NiO}_y/\text{Ni}-\text{InTaO}_4$ -ssr aus der Literatur [1] (0%, 5%, 10% und 15% Nickel dotierte  $\text{InTaO}_4$ -ssr), (b):  $\text{Ni}-\text{InTaO}_4$ -ssr

$\text{InTaO}_4$ -ssr „ohne Co-Katalysator“ (0%, 5%, 10% und 15% Nickel dotierte  $\text{InTaO}_4$ -ssr) und (c):  $\text{NiO}_y/\text{Ni-InTaO}_4$ -ssr (0%, 5% und 10% Nickel dotierte  $\text{InTaO}_4$ -ssr) synthetisiert in unserem Labor

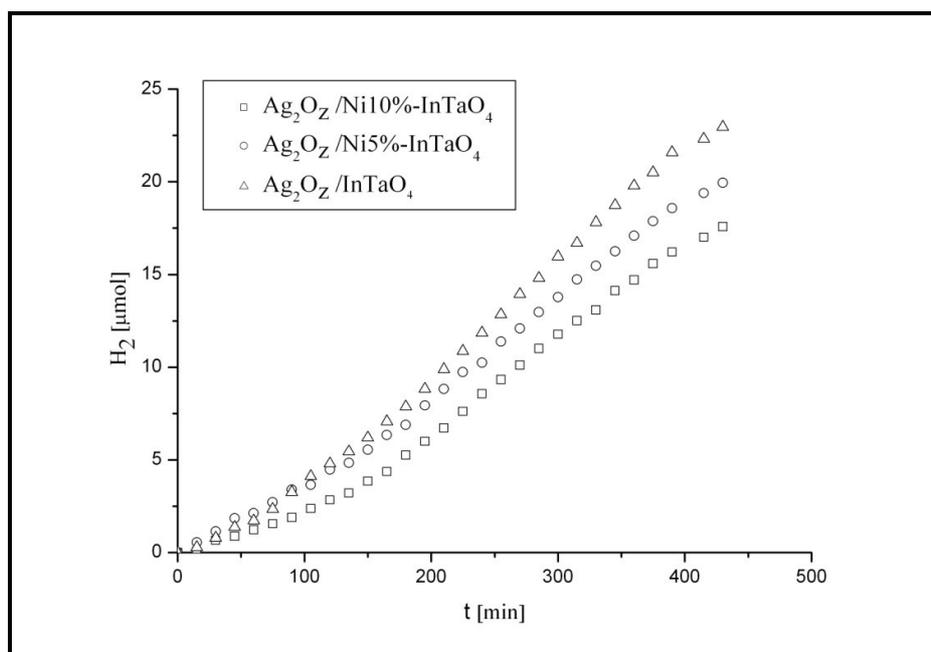
#### 6.4 Beladung von $\text{Ni-InTaO}_4$ -ssr mit Silberoxid Co-Katalysator

Zum Vergleich verwendeten wir als zweiten Co-Katalysator Silberoxid. Es wurde 1 ml Lösung von Silbernitrat auf den Katalysator beladen, dann im Trockenschrank getrocknet und danach bei  $350^\circ\text{C}$  1h im Kammeroffen kalziniert

Genau wie beim  $\text{NiO}_y$ -beladenen  $\text{Ni-InTaO}_4$ -ssr wird die Entwicklung von Wasserstoff bevorzugt, während die Entwicklung von Sauerstoff null  $\mu\text{mol}$  z. B. bei  $\text{Ag}_2\text{O}_z/\text{Ni}10\%-\text{InTaO}_4$ -ssr beträgt.

Wie in Tabelle 6.3 dargestellt wird, war  $\text{Ag}_2\text{O}_z/\text{InTaO}_4$ -ssr der aktivste Photokatalysator der Reihe  $\text{Ag}_2\text{O}_z/\text{Ni-InTaO}_4$ -ssr. Mit Erhöhung der Dotierung sinkt die Aktivität von mit  $\text{Ag}_2\text{O}_z$  beladenen Photokatalysatoren (Abbildung 6.14, Tabelle 6.3) jedoch nur geringfügig.

Der photokatalytische Prozess wird als direkte Absorption eines Photons angesehen, welche die Anregung eines Elektrons hervorruft sowie Löcher im Valenzband und Leitungselektronen im Leitungsband bildet. Wenn das so modifizierte Valenzband unter dem Niveau des  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Potentials liegt ( $1,23\text{V}$  vs (versus) SHE (standard hydrogen electrode),  $\text{pH}=0$ ), ist die Entwicklung von  $\text{O}_2$  möglich. Wenn das mit Elektronen beladene Leitungsband über dem Niveau des  $\text{H}^+/\text{H}_2$ -Potentials liegt ( $0\text{V}$  vs SHE,  $\text{pH} 0$ ), ist die Entwicklung von  $\text{H}_2$  ebenfalls möglich. Die Ergebnisse der photokatalytischen Spaltung von Wasser wiesen darauf hin, dass die Valenzbänder des  $\text{AgO}_z/\text{Ni-InTaO}_4$ -ssr-Photokatalysators die Erfordernisse der Entwicklung von  $\text{H}_2$  unter Bestrahlung mit UV-Licht erfüllen.



**Abbildung 6.14:** Photokatalytische Entwicklung von  $\text{H}_2$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}_z/\text{Ni-InTaO}_4$

Produkt	$\text{O}_2$ ( $\mu\text{mol h}^{-1}$ )	$\text{H}_2$ ( $\mu\text{mol h}^{-1}$ )
$\text{Ag}_2\text{O}_z/\text{InTaO}_4$	0.216	3.844
$\text{Ag}_2\text{O}_z/\text{Ni5\%-InTaO}_4$	0.156	3.279
$\text{Ag}_2\text{O}_z/\text{Ni10\%-InTaO}_4$	0	3.105

**Tabelle 6.3:** Gehalt von Wasserstoff und Sauerstoff nach UV-Bestrahlung von  $\text{Ag}_2\text{O}_z/\text{Ni-InTaO}_4$  durch Festkörperreaktion hergestellt

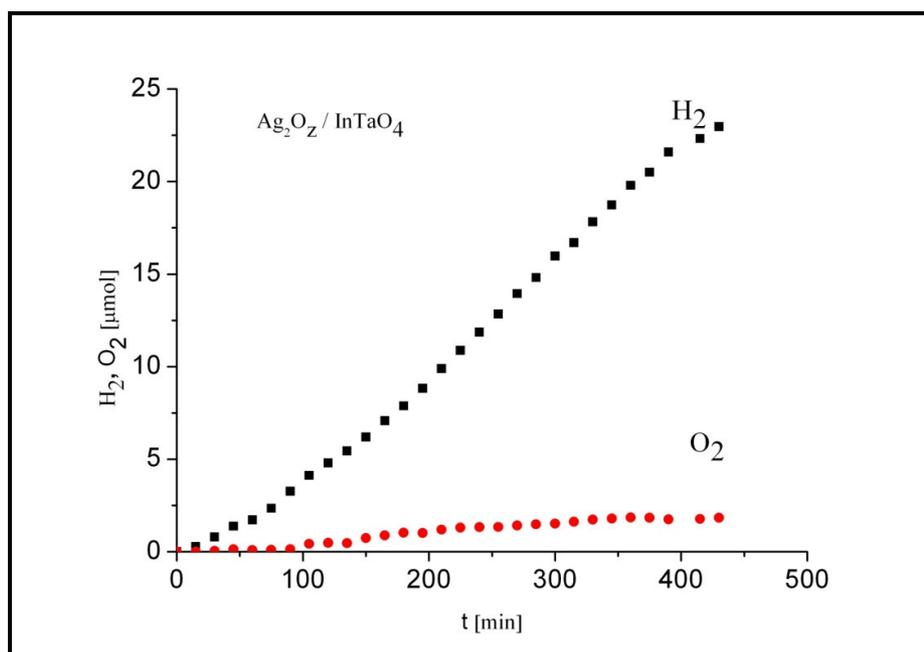


Abbildung 6.15: Photokatalytische Zersetzung von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}_z/\text{InTaO}_4$ -ssr

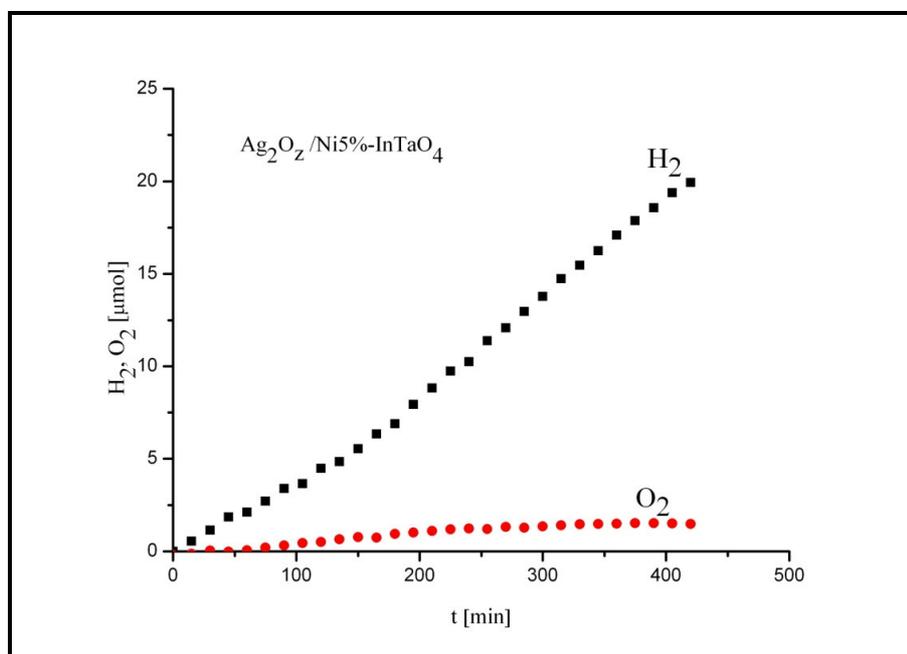
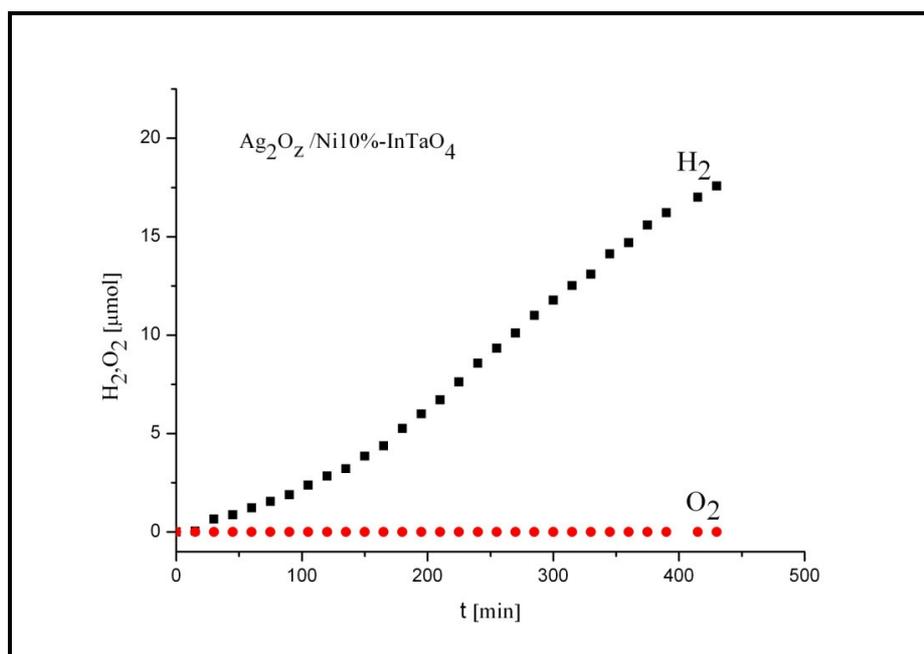


Abbildung 6.16: Photokatalytische Zersetzung von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}_z/\text{Ni}5\%-\text{InTaO}_4$ -ssr



**Abbildung 6.17:** Photokatalytische Zersetzung von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}_z/\text{Ni}10\%-\text{InTaO}_4$ -SSF

## 6.5 Photokatalytische Aktivitäten von $\text{InTaO}_4$ im Vergleich zwischen $\text{InTaO}_4$ -6hg, $\text{InTaO}_4$ -12hg und $\text{InTaO}_4$ -sg

Die Spaltung von Wasser mit Photokatalysatoren scheint zunächst einfach und leicht zu sein. Es ist aber eine schwierige Reaktion aufgrund der Tatsache, dass leicht Rückreaktionen stattfinden. Die Potentiale für die Spaltung von Wasser, denen die Bandstruktur gerecht werden sollte, sind bloß thermodynamisch notwendige Bedingungen, reichen aber nicht aus. Komplizierte Faktoren stehen mit den photokatalytischen Eigenschaften in Zusammenhang. Die photokatalytischen Eigenschaften werden stark beeinflusst durch Masseneigenschaften wie der Kristallinität. Je besser die Kristallinität ist, desto weniger Defekte gibt es, die oftmals als Rekombinationsstellen zwischen photoentwickelten Elektronen und Löchern dienen, was zur Erhöhung der Lebensdauer und der Mobilität führt. Auf der anderen Seite werden die Zahl und die Qualität der aktiven Stellen für eine Redoxreaktion durch photoentwickelte Elektronen und Lochpaare und das Überpotential für die Redoxreaktion kinetisch durch die Oberflächeneigenschaften beeinflusst. Zum Beispiel hängt die Zahl der aktiven Stellen von der Oberfläche ab. Auch wenn die photoentwickelten Elektronen und Löcher thermodynamisch genug Potential für die Spaltung von Wasser besitzen, werden sie sich wieder miteinander verbinden müssen, wenn die aktiven Stellen für eine Redoxreaktion nicht auf der Oberfläche existieren. Deshalb wurde versucht, die Oberflächeneigenschaften des Photokatalysators  $\text{InTaO}_4$  zu verbessern. In diesem Zusammenhang wurde  $\text{InTaO}_4$  durch die Sol-Gel-Methode hergestellt und hinsichtlich seiner photokatalytischen Aktivität untersucht.

Die Sol-Gel-Synthese ist eine bekannte Methode, um nanoskaliges Pulver herzustellen.

Zum Vergleich wurde  $\text{InTaO}_4$ -ssr 6 Stunden lang und danach 12 Stunden lang gemahlen, um die Korngröße und die Kristallitgröße des Pulvers zu verkleinern. Man stellt fest, dass die Bandlücke von  $\text{InTaO}_4$  bei jedem dieser Versuche beeinflusst wird. Bei der Sol-Gel-Synthese wurde die Bandlücke verkleinert (Kapitel 5, Tabelle 5.2).

Die Kristallitgröße (vgl. Tabelle 4.11) für die gemahlene Produkte lag deutlich niedriger als für die unbehandelte Probe. Vermutlich gilt das gleiche für die Korngröße, so dass die gemahlene Proben auch eine höhere spezifische Oberfläche haben dürften. Durch 12h langes Mahlen wurde jedoch keine erkennbare Abnahme der Kristallitgröße gegenüber 6h langem Mahlen erreicht. Hier wurden dafür mehr Störungen (Verzerrungen) des Gitters erzeugt. Nimmt man an, dass Störungen die Aktivität vermindern [54], so hat man gleichzeitig entgegen gesetzte Wirkungen.

Wahrscheinlich liegen deshalb die Werte für die Aktivitäten zur Wasserstoffentwicklung nahe beieinander.

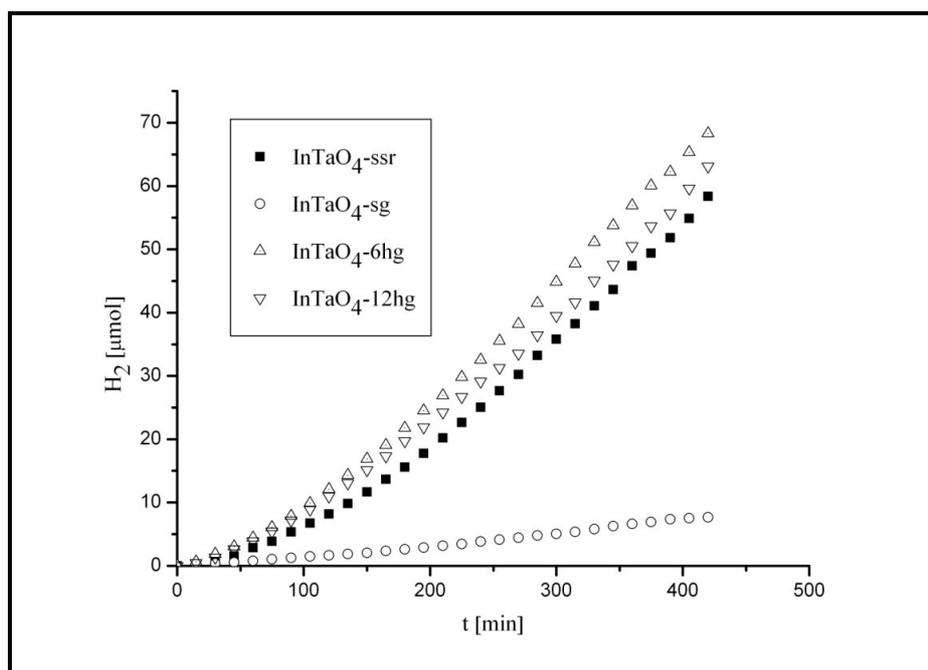
Die Aktivität von  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$  ist im Vergleich zu den anderen Photokatalysatoren gering, was vermutlich daran liegt, dass das Pulver nicht kristallin genug ist und deswegen viele Defekte in der Oberfläche vorliegen. Die röntgenographisch ermittelte mittlere Verzerrung (vgl. Tabelle 4.11) ist für  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$  niedriger als für  $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$  und  $12\text{hg}$ . Herstellungsbedingt können aber die Oberflächen des  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$  noch viele Störungen aufweisen, die mit der Röntgenbeugung nicht erkannt werden, da diese Methode eher Eigenschaften im Inneren des Kristalliten abbildet.

Es ist also verständlich, dass Photokatalysatoren hochfunktionelle Stoffe sein sollten.

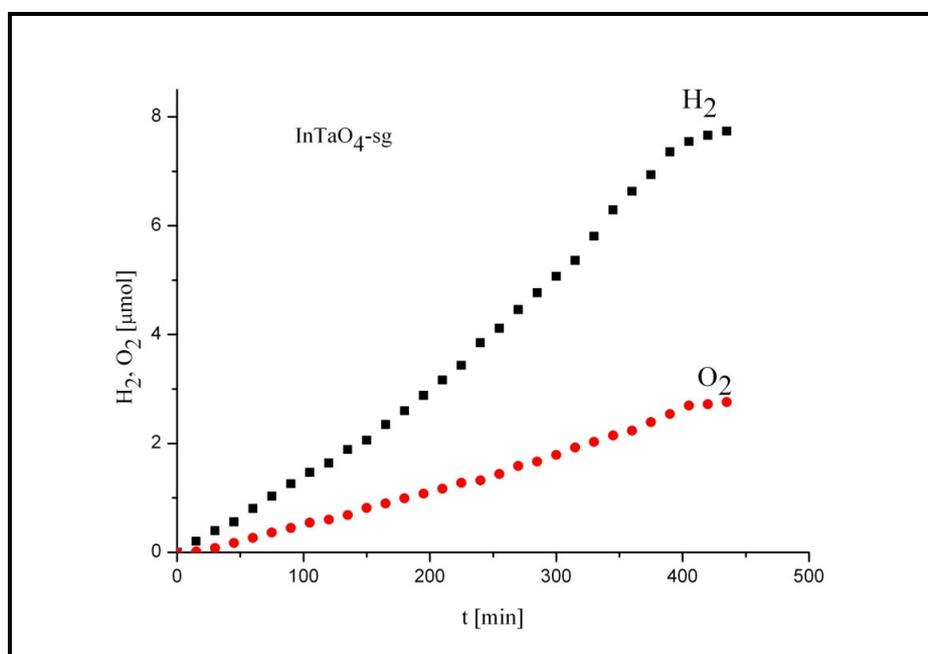
Die photokatalytische Aufspaltung von Wasser mit auf verschiedenen Wegen hergestelltem  $\text{InTaO}_4$  sowie dem gemahlenen  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$  unter UV-Licht entspricht nicht der einfachen stöchiometrischen Beziehung, da die  $\text{O}_2$ -entwicklung mit allen  $\text{InTaO}_4$ -Photokatalysatoren wenig bis viel geringer als die ideale  $\text{O}_2$ -Entwicklung (das bedeutet, die Hälfte der Wasserstoffmenge), (Abbildung 6.19, 6.20, 6.21) ist. Vermutlich liegt dies daran, dass sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  während der Reaktion bildet.

Produkt	$\text{O}_2$ [ $\mu\text{mol h}^{-1}$ ]	$\text{H}_2$ [ $\mu\text{mol h}^{-1}$ ]
$\text{InTaO}_4\text{-ssr}$	1.213	5.656
$\text{InTaO}_4\text{-sg}$	0.460	1.353
$\text{InTaO}_4\text{-6hg}$	0.419	6.254
$\text{InTaO}_4\text{-12hg}$	0.934	5.685

**Tabelle 6.4:** Gehalt von Wasserstoff und Sauerstoff nach UV-Bestrahlung von  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$ ,  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$ ,  $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$ ,  $\text{InTaO}_4\text{-12hg}$  durch Festkörperreaktion hergestellt



**Abbildung 6.18:** Photokatalytische Evolution von  $\text{H}_2$  von  $\text{InTaO}_4$ -ssr,  $\text{InTaO}_4$ -sg,  $\text{InTaO}_4$ -6hg,  $\text{InTaO}_4$ -12hg



**Abbildung 6.19:** Photokatalytische Zersetzung von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{InTaO}_4$ -sg

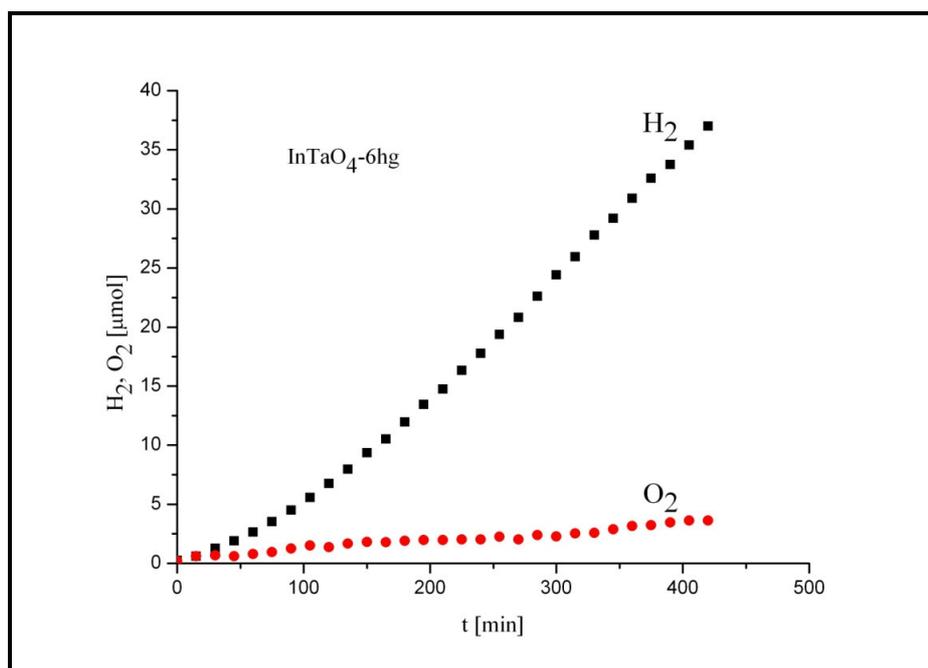


Abbildung 6.20: Photokatalytische Zersetzung von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$

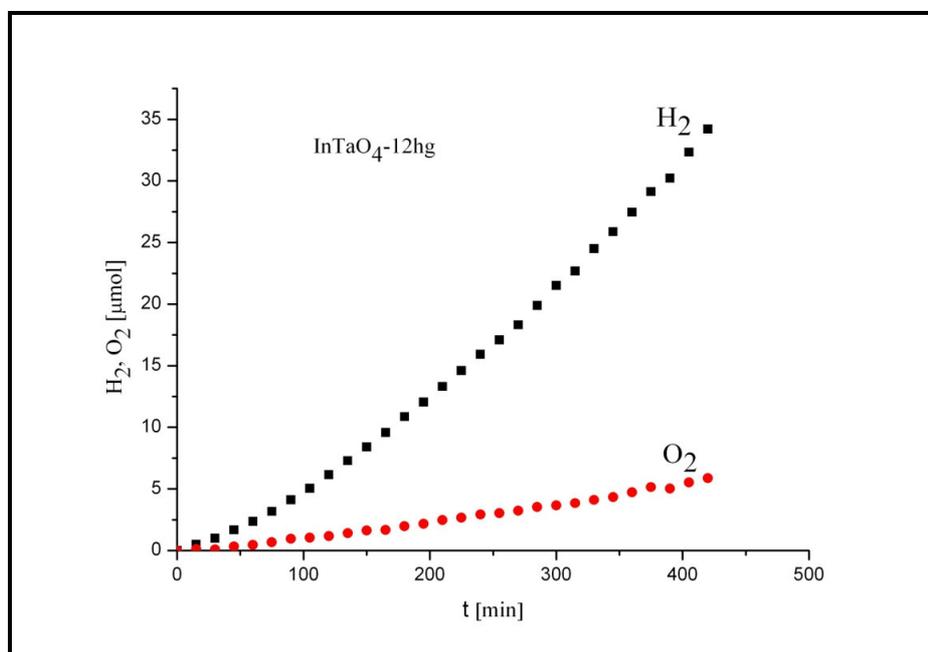
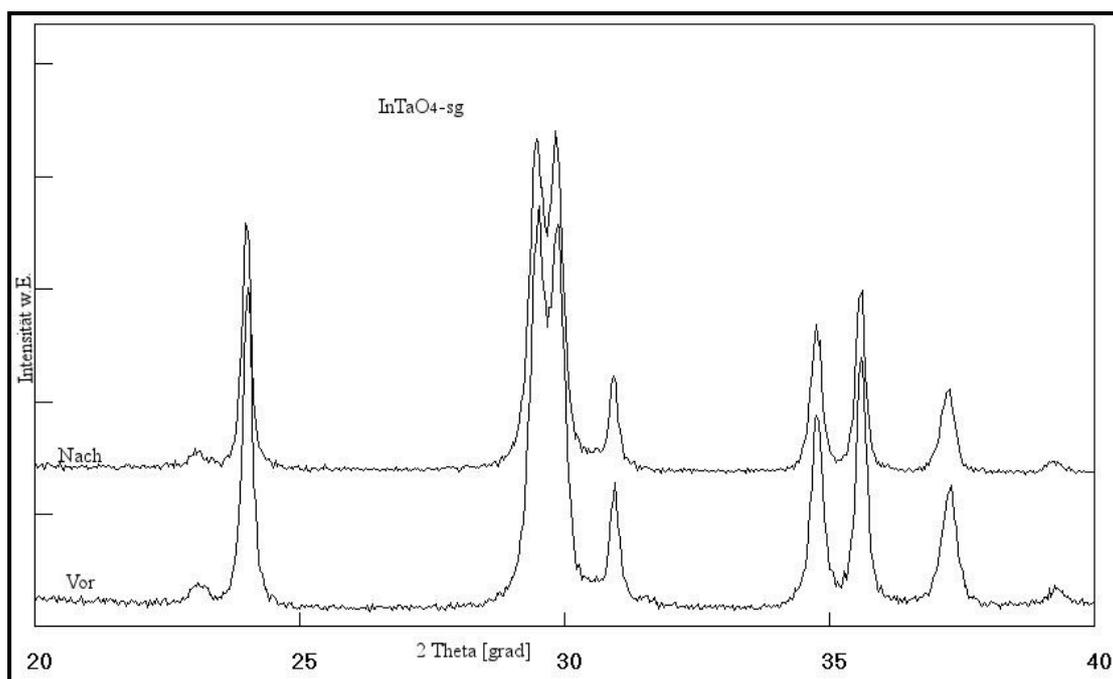


Abbildung 6.21: Photokatalytische Zersetzung von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{InTaO}_4\text{-12hg}$

Abbildung 6.22 zeigt, dass die Struktur von  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$  vor und nach der Bestrahlung nicht verändert ist.

Die Unterschiede in Beugungsdiagrammen erweisen sich bei genauer Analyse nur als apparatbedingte Veränderung beim gleichen Zustand. So ist das mittlere Zellvolumen vor der Bestrahlung mit UV-Licht  $143.85 \text{ \AA}$ , danach  $143.87 \text{ \AA}$



**Abbildung 6.22:** Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$  ( $900^\circ\text{C}$ ) vor und nach der photokatalytischen Reaktion.

## 6.6 Zusammenfassung

Es wurden UV-Spektren der diversen Katalysatoren aufgenommen. Die Wellenlängen der Bandlücken liegen im Bereich des UV-Lichtes. Für die Sol-Gel-Probe liegt die Wellenlänge im Bereich des Übergangs von UV-Licht zum sichtbaren Licht.

Die Photokatalysatoren wurden mit UV-Licht in einem geschlossenen System jeweils sieben Stunden bestrahlt. Alle Verbindungen zeigen photokatalytische Aktivität.

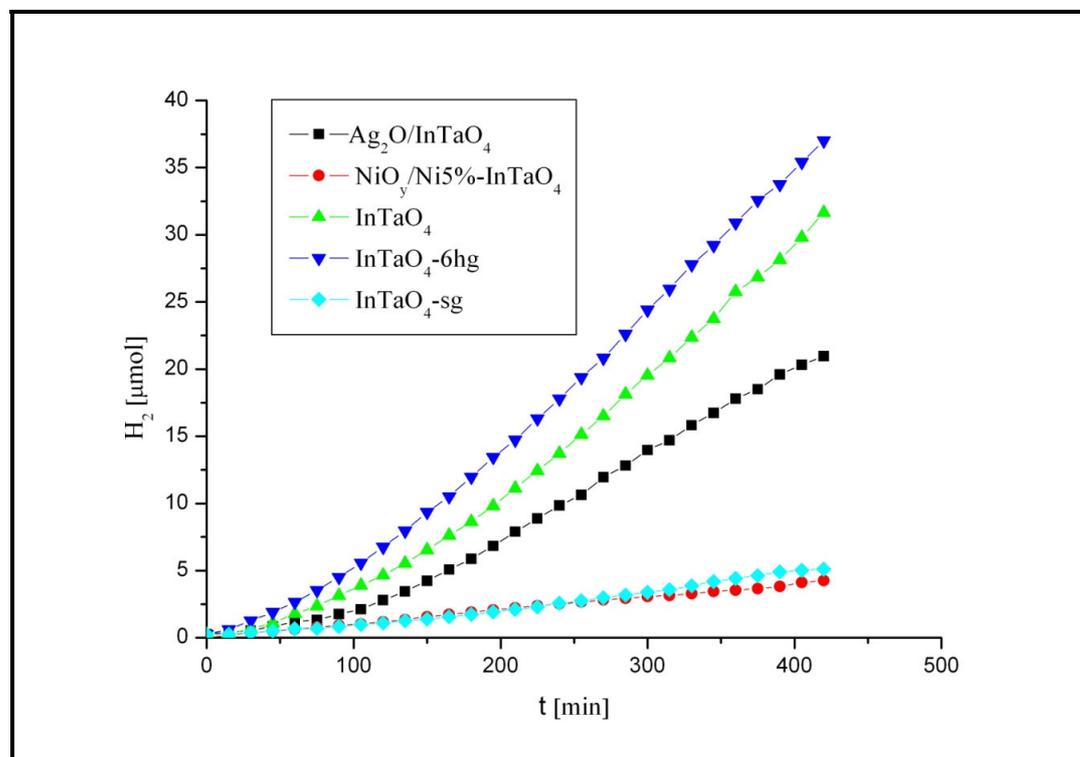
Die beste photokatalytische Aktivität wurde für  $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$  gefunden, das durch Mahlen einer  $\text{InTaO}_4$ -Probe nach einer Festkörperreaktion entstand. Der Unterschied zur ungemahlten Probe war aber gering.

$\text{InTaO}_4\text{-6hg}$ , ohne Dotierung mit Nickel und ohne Belegung mit  $\text{NiO}_y$  bzw.  $\text{Ag}_2\text{O}_z$ , zeigt eine bessere photokatalytische Aktivität als die von  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$  sowie der beladenen Proben. Auch das nach einem Sol-Gel-Prozess hergestellte  $\text{InTaO}_4$ , hatte keine bessere photokatalytische Aktivität unter UV-Licht gezeigt, sondern sogar eine deutlich schlechtere.

Obwohl die Kristallitgröße von  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$  im Bereich von Nanopartikeln lag ( $D_{\text{vol}}$  ca. 47 nm), im Gegensatz zu  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$  ( $D_{\text{vol}}$  ca. 139 nm), zeigt  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$  eine schlechtere photokatalytische Aktivität. Die Kristallitgröße einer Probe gibt nur näherungsweise ein Maß für die Größe des Primärkornes. Hingegen zeigen die Korngrößen und die Analyse des losen Kornes die Eigenschaft der Oberfläche einer Probe. Eine REM- bzw. BET-Untersuchung wäre sinnvoll.

Eine andere Interpretation wäre auch denkbar.  $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$  im nanokristallinen Zustand ( $D_{\text{vol}} = 41\text{nm}$ ) zeigt eine etwas höhere  $\text{H}_2$ -Bildungsrate als  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$  ( $D_{\text{vol}} > 100\text{nm}$ ).  $\text{InTaO}_4\text{-12hg}$  zeigt dagegen wieder eine Abnahme der  $\text{H}_2$ -Bildungsrate bei kaum veränderter Kristallitgröße gegenüber  $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$  ( $\epsilon_0 = 0.18\%$ ), jedoch mit einer viel größeren mittleren Verzerrung ( $\epsilon_0 = 0.24\%$ ). Man kann nun vermuten, dass diese Verzerrungen auch Störungen an der Oberfläche widerspiegeln, wodurch die  $\text{H}_2$ -Bildungsrate vermindert wird. Kleine Kristallite würden demnach die Bildungsrate erhöhen, Verzerrungen dagegen vermindern. Die Bildungsrate zeigt die Überlagerung dieser entgegengesetzt wirkenden Effekte. Bei der Qualität der vorliegenden Daten kann dies aber nur als Hypothese gewertet werden. Genaueres könnte auch nur nach weiteren Untersuchungen und einer Analyse der Korngrößen abgeleitet werden.

Abbildung 6.23 zeigt eine Zusammenfassung der Wasserstoffentwicklung von den jeweils besten Photokatalysatoren an  $\text{InTaO}_4$  nach den einzelnen Herstellungsarten.



**Abbildung 6.23:** Vergleich der besten photokatalytischen Entwicklung von  $\text{H}_2$  von ausgewählten Proben von unterschiedlich hergestelltem und modifiziertem  $\text{InTaO}_4$

Einige Proben, deren Oberfläche mit Ni- oder Ag-Ionen beladen waren oder eine hohe Ni-Dotierung hatten, zeigten im Verlauf der mehrstündigen Belichtungsexperimente eine Abnahme der photokatalytischen Aktivität. Eine mit Ni10% dotierte Probe von  $\text{InTaO}_4$  zeigte dagegen auch in einem Langzeitexperiment keine Veränderung der Aktivität.

## Kapitel 7: Synthese und Charakterisierung von Vanadato-Apatit

Die folgenden Angaben und Überlegungen in den Kapitel 7.1 bis Kapitel 7.2.1 wurden in kürzerer Form auch in einem Zeitschriftenartikel von Beck / Douiheche et al. [55] veröffentlicht.

### 7.1 Synthese von Apatit

Chlor-Vanadato-Apatite können durch trockene und nasse Synthesemethoden hergestellt werden. Die Bedeutung und die Komplexität der Apatite werden dadurch reflektiert, dass deren Synthese und Struktur das Thema einer Vielzahl von Aufsätzen und Übersichtsartikeln ist [37].

Die Analyse von Produkten, die durch nasse Methoden hier und in früheren Arbeiten [56] synthetisiert wurden, zeigten bei Röntgendiagrammen manchmal zusätzliche Phasen, welche nicht hexagonal indiziert werden konnten. Deswegen wird im Weiteren in dieser Arbeit nur die Trockenmethode beschrieben. Calcium-Chlorovanadat wurde in dieser Arbeit als CCV bezeichnet. Als erster Schritt wurde Ca-Vanadat durch Erhitzen einer Mischung von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  im Verhältnis von 3:1 bei  $1100^\circ\text{C}$  10 Stunden lang hergestellt. Die Mischung wurde aus dem Kammerofen herausgenommen und in einem Achatmörser gemahlen und dann ggf. 10h bei  $1100^\circ\text{C}$  wieder erhitzt, bis Röntgendiagramme die Existenz von  $\beta\text{-Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  als einziger Phase [57] bestätigten. Eine zweite Stufe besteht laut Literatur [58,59] darin, Ca-Vanadat zusammen mit  $\text{CaCl}_2$  in einem Verhältnis von 3:1 bei  $900^\circ\text{C}$  1 Stunde lang in einem Platintiegel zu erhitzen. Das Röntgendiagramm bestätigt die Existenz einer reinen Phase, die in einem hexagonalen System mit dem erwarteten  $c/a$  Verhältnis indiziert werden kann. Die Herstellung des Sr-Apatits, das im Weiteren als SCV bezeichnet wird, und des Ba-Apatits, das als BCV bezeichnet wird, wurde analog zu CCV (aber bei  $1000^\circ\text{C}$  für den ersten Schritt und  $970^\circ\text{C}$  und  $1050^\circ\text{C}$  für den zweiten Schritt) gemacht. Das Auftreten der entsprechenden Ca- (bzw. Sr- oder Ba-) Vanadate, die manchmal als geringfügig verunreinigender Stoff erscheinen, kann durch Verwenden eines leichten Überschusses an entsprechendem Chlorid bei einer letzten Behandlung vermieden werden.

Apatite, die mit Natrium bzw. Silber dotiert wurden, wurden nur für den Fall CCV hergestellt und mit Ag-CCV für mit Silber dotiertem Apatit und Na-CCV für mit Natrium dotiertem

Apatit bezeichnet. Deren Synthese wurde analog zu der Synthese von CCV durchgeführt, jedoch unter teilweisem Ersatz von  $\text{CaCl}_2$  durch  $\text{NaCl}$  oder  $\text{AgCl}$ . Unter Zugrundelegen der Bruttoformel  $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x^{\text{I}}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_{2-x}$  wird als Maß für die Dotierung im Nachfolgenden der Wert für  $x$  in % angegeben. So bedeutet eine Angabe Na20-CCV, dass das Eduktgemisch mit  $x=20\%$  ( $x=0.2$ ) für Na-dotiertes Calciumchlorovanadat angesetzt wurde, das formal einer Zusammensetzung  $\text{Ca}_{9,8}\text{Na}_{0,2}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_{1,8}$  entspricht. Inwiefern dies auch die Zusammensetzung des Produkts ist, wird in Kapitel 7.2.2 noch diskutiert.

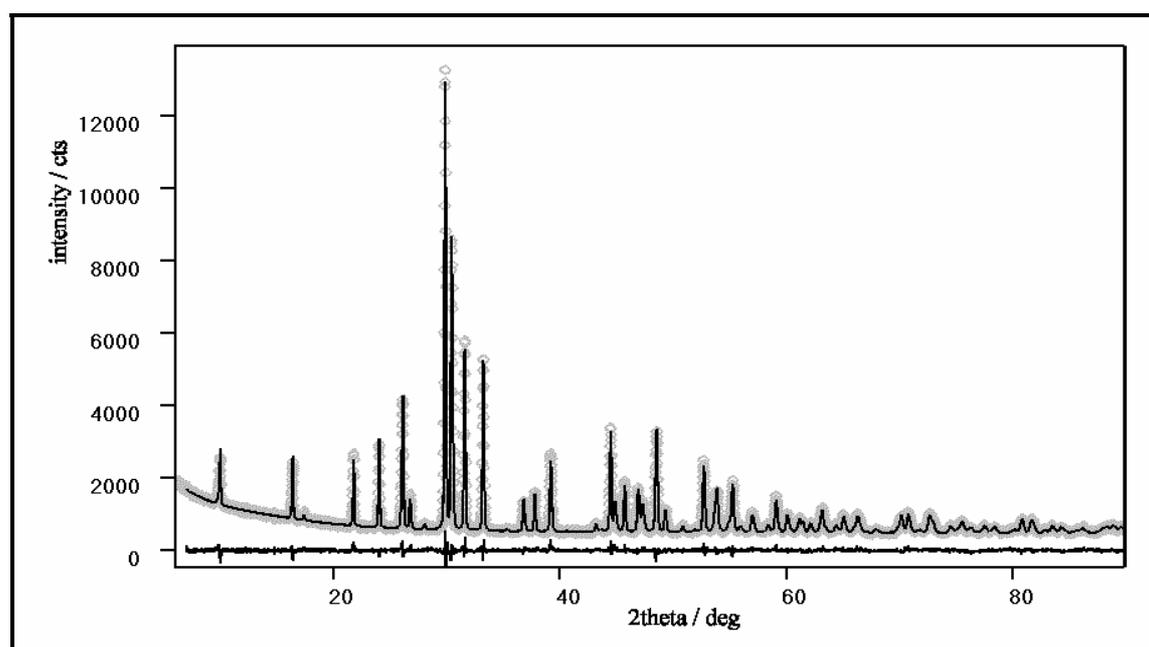
## 7.2 Röntgenografische Charakterisierung von reinen und dotierten Apatiten

### 7.2.1 Röntgenografische Charakterisierung von CCV, SCV, BCV

Alle Pulverdiagramme können mit hexagonalen Zellen indiziert werden. Die Gitterparameter, zusammen mit Daten, die die Qualität der Ergebnisse von Verfeinerungsprozessen an D5000-Meßdaten beschreiben, sind in Tabelle 7.2 angegeben. Die Abbildung 7.1 zeigt das Diagramm für CCV und das Differenzdiagramm der Rietveld-Verfeinerung. Alle Verfeinerungen sind unter Annahme der Raumgruppe  $\text{P6}_3/\text{m}$  unternommen worden. Nur drei isotrope Temperaturfaktoren wurden verfeinert: der eine für V, der zweite für die drei Sauerstoffpositionen und ein zusätzlicher Wert für M-Positionen und Cl-Positionen zusammen. Für CCV war die Summe aller Besetzungsfaktoren der Cl-Positionen so beschränkt, dass zwei Atome pro Zelleneinheit resultieren (Tabelle 7.2).

Parameter	$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Ba}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$
a [Å]	10.1500(2)	10.2075(1)	10.5468(1)
c [Å]	6.7938(2)	7.3069(1)	7.7437(1)
$V[\text{Å}^3]$	606.15(3)	659.33(1)	745.97(1)
$R_{\text{wp}}$	0.0457	0.1496	0.0753
$R_{\text{int}}$	0.0349	0.1320	0.0565
$R_{\text{Bragg}}$	0.0197	0.0497	0.0427

**Tabelle 7.1:** Parameter von  $\text{Me}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$  nach der Rietveld-Verfeinerungsmethode.



**Abbildung 7.1:** Pulverdiagramme von CCV (Symbole für die Messdaten, Kurve für die Anpassung) und das Differenzdiagramm der Rietveld-Verfeinerung

Platz	Zähligkeit	x	y	z	Atomsorte	Occ.	B <sub>eq.</sub>
Ca1	4	1/3	2/3	0.0007(5)	Ca <sup>+2</sup>	1	1.218(58)
Ca2	6	0.2708(2)	0.0260(2)	¼	Ca <sup>+2</sup>	1	= B <sub>eq</sub> -Ca1
V1	6	0.4086(2)	0.3767(2)	¼	V <sup>+5</sup>	1	0.227(56)
O1	6	0.3502(8)	0.5057(5)	¼	O <sup>-2</sup>	1	1.013(84)
O2	6	0.6001(6)	0.4646(5)	¼	O <sup>-2</sup>	1	= B <sub>eq</sub> -O1
O3	12	0.3433(4)	0.2585(4)	0.0562(5)	O <sup>-2</sup>	1	= B <sub>eq</sub> -O1
Cl1a <sup>*)</sup>	12	0.0298(11)	= x-Cl1a	1/32	Cl <sup>-1</sup>	0.016 <sup>*)</sup>	= B <sub>eq</sub> -Ca1
Cl1b <sup>*)</sup>	12	= x-Cl1a	= x-Cl1a	3/32	Cl <sup>-1</sup>	0.022(13) <sup>*)</sup>	= B <sub>eq</sub> -Ca1
Cl1c <sup>*)</sup>	12	= x-Cl1a	= x-Cl1a	5/32	Cl <sup>-1</sup>	0.067(13) <sup>*)</sup>	= B <sub>eq</sub> -Ca1
Cl1d <sup>*)</sup>	12	= x-Cl1a	= x-Cl1a	7/32	Cl <sup>-1</sup>	0.062(6) <sup>*)</sup>	= B <sub>eq</sub> -Ca1

**Tabelle 7.2:** Atomare Lagen von Ca<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> mit vierfachen Split-Positionen (x, y, z) von Cl mit y begrenzt auf y = x. Positionen, die durch \*) markiert sind, werden als Modell für die eigentliche elektronische Dichteverteilung verwendet.

Platz	Zähl- g- keit	x	y	z	Atom- -sorte	Occ.	B <sub>eq.</sub>
Sr1	4	1/3	2/3	0.9994(6)	Sr <sup>+2</sup>	1	-0.52(4)
Sr2	6	0.2498(3)	0.9969(3)	¼	Sr <sup>+2</sup>	1	= B <sub>eq</sub> -Sr1
V1	6	0.4060(4)	0.3743(4)	¼	V <sup>+5</sup>	1	-0.96(9)
O1	6	0.3284(13)	0.4926(13)	¼	O <sup>-2</sup>	1	-1.03(15)
O2	6	0.5986(14)	0.4719(13)	¼	O <sup>-2</sup>	1	= B <sub>eq</sub> -O1
O3	12	0.3469(9)	0.2531(9)	0.0711(11)	O <sup>-2</sup>	1	= B <sub>eq</sub> -O1
Cl1	2	0	=x-Cl1	0	Cl <sup>-1</sup>	0.864(13)	-0.52
Cl2 <sup>*)</sup>	4	=x-Cl1	=x-Cl1	0.194(19)	Cl <sup>-1</sup>	0.037(7) <sup>*)</sup>	= B <sub>eq</sub> -Cl1

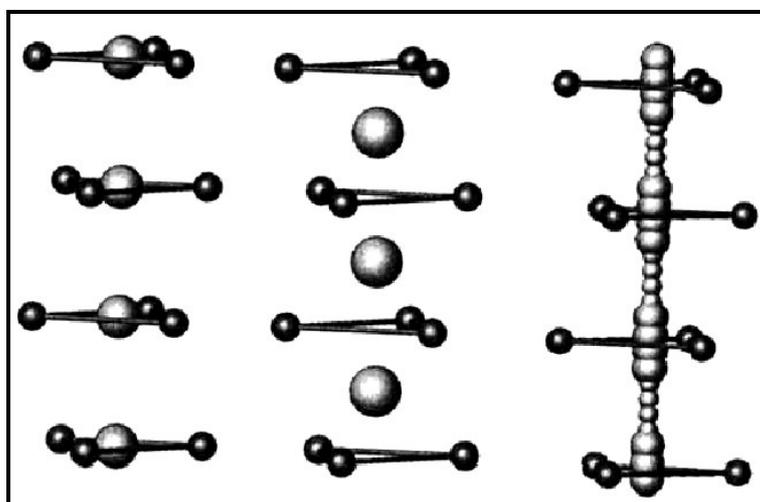
**Tabelle 7.3:** Atomare Lagen von Sr<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>1.876</sub> mit Split-Positionen von Cl. Die durch \*) markierten Positionen repräsentieren einen Versuch, die eigentliche elektronische Dichteverteilung zu modellieren.

Platz	Zählig -keit	x	y	z	Atom- sorte	Occ.	B <sub>eq.</sub>
Ba1	4	1/3	2/3	0.9996(4)	Ba <sup>+2</sup>	1	-0.22(2)
Ba2	6	0.2451(2)	0.9886(2)	¼	Ba <sup>+2</sup>	1	= B <sub>eq</sub> -Ba2
V1	6	0.4059(4)	0.3707(4)	¼	V <sup>+5</sup>	1	-0.80(9)
O1	6	0.3303(13)	0.4897(13)	¼	O <sup>-2</sup>	1	-0.80(16)
O2	6	0.5912(13)	0.4721(13)	¼	O <sup>-2</sup>	1	= B <sub>eq</sub> -O1
O3	12	0.3487(8)	0.2558(9)	0.0783(10)	O <sup>-2</sup>	1	= B <sub>eq</sub> -O1
Cl1	2	0	=x-Cl1	0	Cl <sup>-1</sup>	0.848(11)	-0.22
Cl2 <sup>*)</sup>	4	=x-Cl1	=x-Cl1	0.205(13)	Cl <sup>-1</sup>	0.052(6) <sup>*)</sup>	= B <sub>eq</sub> -Cl1

**Tabelle 7.4:** Atomare Lagen von Ba<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>1.904</sub> mit Split-Positionen für Cl. Für durch \*) markierte Positionen gilt die Anmerkung in Tabelle 7.2.

Zwei Merkmale müssen erwähnt werden. Thermische Parameter werden stark durch Absorptionseffekte beeinflusst, die die Intensitäten in den Pulverdiagrammen besonders bei niedrigen Diffraktionswinkeln reduzieren. Der Grad dieser Erscheinung ist unter anderen Faktoren von der Oberflächenrauigkeit der Präparate und deren Korn- und Kristallitgröße abhängig [50, 51]. In Verfeinerungsdaten der stark absorbierenden Substanzen wird nur die Berechnung der Verfeinerungsprozedur reflektiert, wo Absorptionsparameter durch Skalierungsfaktoren und B-Werte ausgeglichen werden (Tabelle 7.3, 7.4, 7.5). Eine einfache Korrektur kann allerdings durchgeführt werden. Obwohl individuelle Werte verschiedener Atome nach wie vor auf einer absoluten Skala nicht direkt abgeschätzt werden können, scheinen sie im relativen Vergleich doch ziemlich vernünftig zu sein.

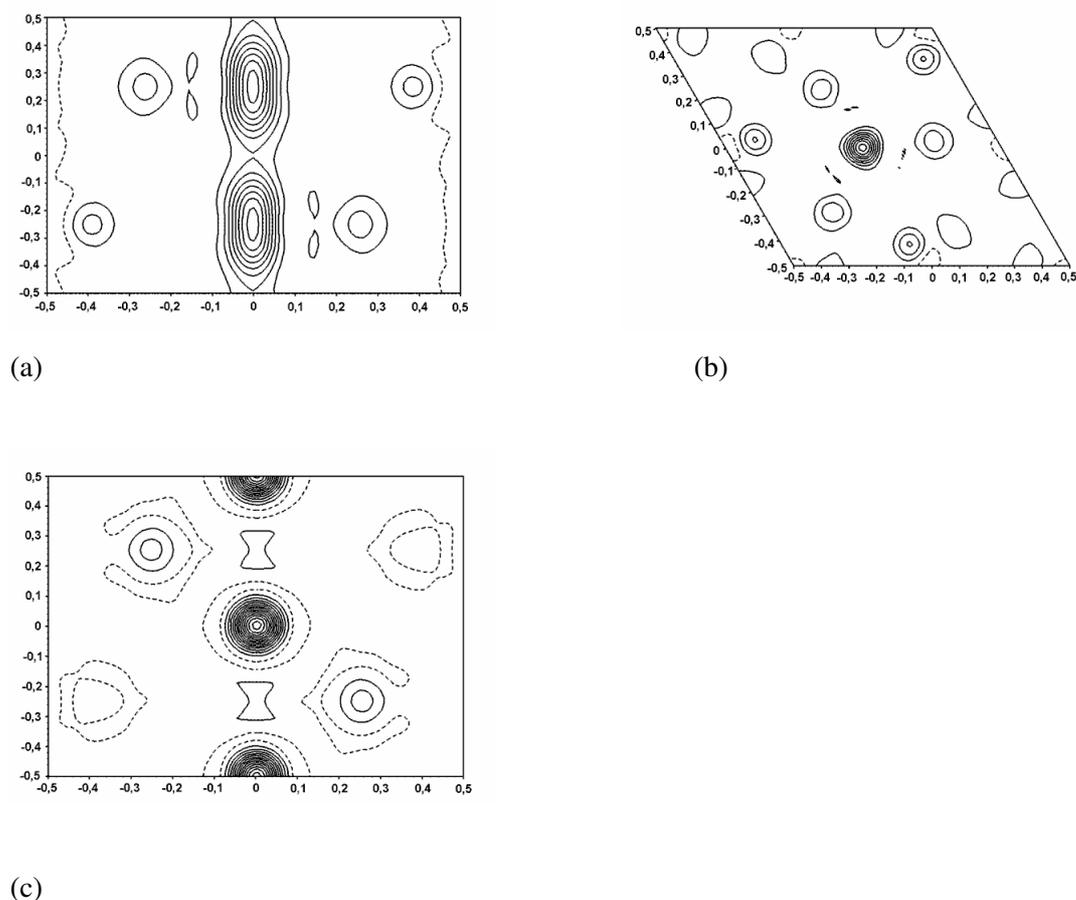
Die zweite Besonderheit betrifft die für Chloratome angegebenen Parameter. Wie schon in der Einführung erwähnt, variiert die Position des X-Anions in der Apatit-Gruppe. Die X-Anionen sind in einem Kanal entlang  $[00z]$  aufgereiht und stehen im engen Kontakt mit den M-Kationen, die um sie ein Dreieck bilden. Von ihrer Größe abhängig befinden sie sich auf verschiedenen Höhen in  $z$ , d.h. innerhalb eines solchen Dreiecks ( $z = 1/4$ ) bzw. darüber (d.h. in der Mitte dazwischen,  $z = 0$ , siehe Einführung und die Abbildung 7.2 links und in der Mitte).



**Abbildung 7.2:** Schematische Repräsentation von X-Anion-Positionen in verschiedenen Verbindungen. Links: Ca-Fluorophosphat, Mitte: Ca-Chlorophosphat, Rechts: Ca-Chlorovanadat (c-Achse zeigt aufwärts, verschiedene Größen der Halogene sollten eine relative Besetzungsdichte andeuten).

Im hier angegebenen Fall von Vanadat-Apatiten hat sich das Chloranion eindeutig aus dem Dreieck bewegt. Im Fall von BCV und SCV finden wir das Chlor ziemlich gänzlich in (0,0,0) positioniert, d. h. zwischen den Dreiecken, und es gibt Hinweise für eine Teilbesetzung einer anderen Lage in der Nähe von (0,0,0.2) (Tabelle 7.3 und 7.4). Die Situation ist schematisch in der Abbildung 7.2 rechts abgebildet und zeigt die Split-Positionen mit niedrigeren Besetzungsdichten auf halbem Wege zwischen den Dreiecken von Ca-Atomen und andere mit höherer Wahrscheinlichkeit ziemlich in ihrer Nähe. Für CCV sind die besten Resultate der Verfeinerung dann erreicht, wenn sogar mehr als zwei Splitpositionen da sind, was den Eindruck einer diffusen Verteilung von Chlor entlang der c-Achse mit einer leichten Präferenz für zwei verschiedene Höhen macht. (Wie schon erwähnt: Um ein sinnvolles Modell zu erhalten, wurden die Temperaturparameter fixiert bzw. in einem vorgegebenen Verhältnis auf die Metallatome bezogen. Verfeinerungsrestriktionen für Besetzungsparameter sind so gewählt worden, dass eine korrekte Zusammensetzung festgelegt wurde). Die Parameter aus Tabelle 7.2 können vielleicht nicht als eigentliche Positionsparameter betrachtet werden, aber es wurde versucht, eine Situation von diffuser Elektrondichte entlang der c-Achse zu modellieren. Eine Einkristalluntersuchung würde wahrscheinlich sogar feststellen, dass es eine modulierte Struktur hinsichtlich des Untergitters von Halogenen gibt. Untersuchungen mit Pulverdiffraktion können kaum genügend Beweise liefern, um dieses Phänomen zu klären.

Als ein Hinweis für die Validität unserer Hypothese stellen wir das Ergebnis der Differenz-Fourieranalyse der Daten für CCV und BCV in Abbildung 7.3 dar und zeigen die Verteilung der Restelektronendichte im Kanal entlang [00w] mit  $F_0$  gerechnet ohne Berücksichtigung von Chloratomen. Für CCV kann man klar die längliche Verteilung der Elektrondichte innerhalb dieses Kanals über den Bereich von  $z = 0.1$  bis  $z = 0.4$  erkennen, was angenähert werden kann, indem man die Positionen  $z = 0.16$  und  $z = 0.24$  nimmt, wie es in Tabelle 7.2 gezeigt ist. Wenn man die Projektion entlang [00w] auf entsprechenden Höhen betrachtet, kann man sogar nicht zirkuläre Konturen als eine kleine Abweichung der Atomlagen von der z-Achse deuten. Eine größere thermische Bewegung würde eher diffusere, aber zirkuläre Erweiterungen von Diagrammen der Elektrondichte ergeben. Daher interpretieren wir diese Forschungsergebnisse als eine sehr subtile statische Unordnung, die eine etwas gewellte Halogenlinie in diese Richtung ergibt. Im Fall von SCV und BCV finden wir nur eine geringe Elektrondichte weiter weg von (0,0,0), was zunächst in der Abstufung vom Konturendiagramm in Abbildung 7.3c nicht ersichtlich ist.

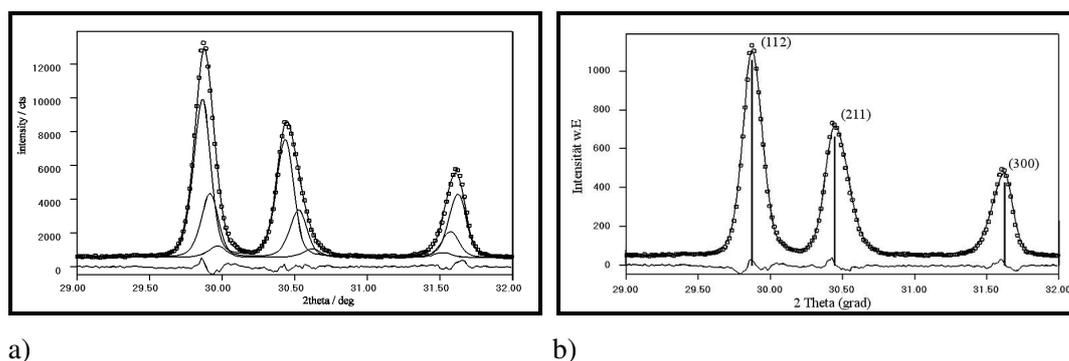


**Abbildung 7.3:** Differenz-Fourierdiagramm von (a) CCV ( $x\ 0\ z$ ), (b) CCV ( $x\ y\ \frac{1}{4}$ ), (c) BCV ( $x\ 0\ z$ ), zeigt die Elektrondichte, die auf Chloratome zurückzuführen ist.

Wie oben erwähnt, erlauben die Pulverdaten keine präzisere Beschreibung. Dennoch enthalten sie zusätzliche Informationen wie z.B. Hinweise für eine Unordnung entlang  $[00z]$ , die wir bei einer detaillierten Profilanalyse mit Hilfe des Programms FormFit [43] extrahiert haben.

Bei der Anwendung eines Modells für die symmetrische Linienverbreiterung durch Realbaueffekte kann eine bedeutend fehlerhafte Anpassung in verschiedenen Diagrammen beobachtet werden.  $(hk0)$ -Reflexe zeigten Reste zu hohen Winkeln,  $(00\ell)$  indizierte einen zu niedrigeren Winkeln. Manche  $(hk\ell)$ -indizierte Reflexe zeigten keine Asymmetrie und waren weniger verbreitert. Dieses Verhalten ist typisch für Systeme mit "metrischen Verzerrungen" wie Haberkorn [43] es nennt, wo gekoppelte Variationen der Gitterparameter als Folge einer

spezifischen Multidomänen-Konfiguration bzw. in diesem Fall modulierten Sequenz existieren. Die Parameter zeigen eine mehr oder weniger kontinuierliche Variation, dennoch sind sie oft in ihrer Reaktion gekoppelt, wobei das Zellvolumen näherungsweise konstant bleibt. Wenn man eine geringe metrische Verzerrung  $\Delta a/a$  definiert, kann diese im entsprechenden Verfahren mit FormFit verfeinert werden, wobei der Wert von 0.63% im Fall von CCV (was ein Äquivalent zu -0.85% für  $\Delta c/c$  ist) resultiert. Da Topas [44] im Gegensatz zu FormFit keine Hilfe liefert, um mit solchen Parametern umzugehen, sollte diese metrische Verzerrung den Variationen der Gitterparameter entsprechend durch ein Set von drei Phasenfraktionen der Apatite modelliert werden. Alle drei Fraktionen haben im verwendeten Modell die gleichen Positions-, thermischen und mikrostrukturellen Parameter, doch leicht abweichende Gitterparameter (ähnlich wie das Modell von Ehrenberg [60]). Um die Anzahl der zu verfeinernden Parameter niedrig zu halten, wurden nur ein  $\Delta c$  und ein  $\Delta a$  für die zweite Fraktion angenommen (für die dritte Fraktion wurde als  $\Delta a' = 2\Delta a$ ,  $\Delta c' = 2\Delta c$  angenommen), und die Gewichtsbruchteile von diesen "abweichenden Phasen" in der Verfeinerung optimiert. Das Ergebnis einer solchen geeigneten Beschreibung der Asymmetrie von Reflexen ist in Abbildung 7.4 gezeigt. Die Kurven geben die kalkulierten Konturen für die "abweichenden" Phasenfraktionen der Apatite und das Zusammenpassen ihrer Summe mit gemessenen Intensitäten. Die zweite Kurve zeigt, wie das Zusammenpassen genauso gut realisiert werden kann, wenn das Modell von "metrischen Verzerrungen" verwendet wird, welches mit den Verfeinerungsverfahren in FormFit behandelt werden kann und nur einen (statt fünf) zusätzlichen Parameter erfordert.



**Abbildung 7.4:** Profil der (112), (211) und (300) Reflexe und ihre Anpassung an ein Multiphasenmodell. In a) werden gemessene Scans (Symbole) gezeigt und die für die drei Phasenanteile kalkulierte Intensität, und in b) das Modell von metrischen Verzerrungen, es werden gemessene Scans (Symbole) gezeigt, die berechnete Intensität, das Differenzdiagramm und die Indizierung der Reflexe.

Die Existenz von solchen metrischen Verzerrungen kann in Anbetracht der Ergebnisse der Differenz-Fourier-Rechnungen verstanden werden. Die ungeordnete und vielleicht auch modulierte Verteilung von Halogen-Ionen im Tunnel ist der Tatsache zu verdanken, dass die Periodizität in  $c$  geringer als die Summe von zwei Durchmessern eines  $X$ -Anions ist. Diese Ungleichung ist von Christy und anderen definiert worden [61] in der Form des so genannten  $q$ -Wertes im Vergleich des  $c$ -Gitterparameters mit der Summe des Durchmessers von zwei Halogen-Ionen. Im Falle von CCV ist die Unpassung besonders stark. Daher wird es wohl in dieser Kette Lücken geben, die durch Vakanzen in den Positionen von Kationen und/oder durch den Einbau von Oxid-Ionen ausgeglichen werden. Die Längen der Kette zwischen solchen vakanten oder teilweise ersetzten Positionen können mehr oder weniger mit den Periodizitäten der  $c$ -Achse übereinstimmen, sie können sich auch in Domänen bis zu der Größe einer Einzelzelle unterscheiden, und das führt zu metrischen Verzerrungen, wie sie bei dieser Analyse herausgefunden wurden. Dieses Phänomen wurde sehr sorgfältig in ähnlichen Strukturen untersucht, von denen  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$  und  $\text{Cd}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{I}_2$  bekannte Beispiele sind [61].

Die Variation von Gitterparametern, die in den asymmetrischen Reflexen zum Ausdruck kommt, kann auch den verschiedenen thermischen Belastungen von Kristalliten bzw. einer Kernschalenordnung mit variierender Stöchiometrie zu verdanken sein.

Der verschiedene Grad der metrischen Verzerrung in diesen Verbindungen kann auch verstanden werden, wenn man sie mit anderen Verbindungen vergleicht. Die Nicht-Anpassung der Halogenkette zu der restlichen Struktur wird größer, wenn das Zellvolumen kleiner wird. Im Fall von BCV und SCV sind die Positionen von x ziemlich gut lokalisiert (die zweite Position um (0,0,0.2) ist kaum besetzt). Für CCV funktioniert die Verfeinerung nur dann zufrieden stellend, wenn mehr Split-Positionen verwendet werden, und in den oben erwähnten Cd-Verbindungen führt die schlechte Übereinstimmung in der Größe der kleinen Zelle mit dem Halogen zu einer komplexen modulierten Struktur [62].

Eine Alternative zu der Verfeinerung von Besetzungsparametern von Split-Positionen wäre den Verfeinerungseffekt der B-Werte zu untersuchen. Die Schwierigkeiten, auf die man dabei stoßen wird, sind oben erwähnt worden. Dennoch funktioniert eine Verfeinerung, die einem Modell von metrischen Verzerrungen entspricht, ziemlich gut, und diese Tatsache impliziert, dass ein Bild von statischer Unordnung adäquater als das komplett dynamische ist.

Um die Ordnung zu erhöhen und die Qualität von Beugungsdaten zu verbessern, haben wir versucht, die Pulver für längere Zeiten und bei unterschiedlichen Temperaturen zu tempern.

Als Resultat sehen wir, dass sich bei Zunahme der Temperatur das Zellvolumen verringert besonders im Falle von CCV. Gleichzeitig erhöht sich die Fraktion der Halogen-freien Vanadate als Sekundärphase, d.h. das Erdalkalihalogenid verdampft bei den höheren Temperaturen. Die Verkleinerung des Volumens wird von einer entgegenwirkenden Änderung in den Gitterparametern begleitet (Abbildung 7.5). Das gleiche Verhalten einer Apatit-Phase ist für  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  [63] berichtet worden. Dabei wurde der Verlust von bis 23% an  $\text{CaCl}_2$  und Bildung von freien Stellen innerhalb der Apatitstruktur durch analytische und spektralanalytische Methoden nachgewiesen. Wir nehmen an, dass die gleiche Reaktion während der thermischen Veränderung von CCV stattfindet.



Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Auftreten von Fremdphasen, wie  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  war nur ab 25% Natrium bei Na-CCV und 20% Silber bei Ag-CCV zu beobachten.

Die Parameter nach der Rietveld-Verfeinerungsmethode sind in Tabelle 7.5 und Tabelle 7.7 aufgelistet. Das Zellvolumen nimmt für beide Fälle mit zunehmendem  $x$  ab (Abbildung 7.6 und 7.7) und bleibt oberhalb eines Grenzwertes an  $x$  praktisch konstant.

Na-CCV und Ag-CCV wurden analog zu dem Modell von CCV verfeinert. In Tabelle 7.6 und Tabelle 7.8 sind Modelle für Na25-CCV und Modelle für Ag20-CCV aufgelistet. Es ist zu bemerken, dass die verschiedenen Split-Positionen in der Halogenkette sich nach der Dotierung mit Natrium und Silber nicht viel geändert haben, obwohl der Ionenradius und auch die Ladung von Silber ( $r_{\text{Ag}}=115\text{pm}$ ) und Natrium ( $r_{\text{Na}}=102\text{pm}$ ) kleiner ist als die des Calciums ( $r_{\text{Ca}}=100\text{pm}$ ). Es scheint aber, dass die Position nahe (0,0,0) bei Ag-Dotierung insbesondere und bei Na-Dotierung eine etwas höhere Besetzungsdichte zeigt als im undotierten Fall.

Bei Dotierung mit Silber und Natrium wie auch bei undotiertem CCV wurde das bessere Resultat der Verfeinerung erhalten, wenn man eine Verteilung von Chlor entlang der  $c$ -Achse verwendet.

Es wurde ein Vergleich zwischen Gitterparameter und Zellvolumen von CCV-Proben, die mit Natrium oder Silber dotiert wurden, analysiert (Abbildung 7.9 und Abbildung 7.8). Bis ca. 25% Na-Dotierung nimmt das Zellvolumen ab. Bei noch höheren Dotierungen bleibt es ungefähr konstant. Ab 25% Na tritt auch eine Fremdphase auf. Die Grenzlöslichkeit liegt danach bei etwa 25% Na, d.h. bei der Summenformel  $\text{Ca}_{9,75}\text{Na}_{0,25}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_{1,75}$ . Für Ag scheint die Grenzlöslichkeit schon etwa bei 20% erreicht zu sein.

Nur die reinphasigen Verbindungen wurden als Photokatalysatoren verwendet. Je nach Dotierung erhält man unterschiedliche Steigerungen der photokatalytischen Aktivität (Kapitel 9).

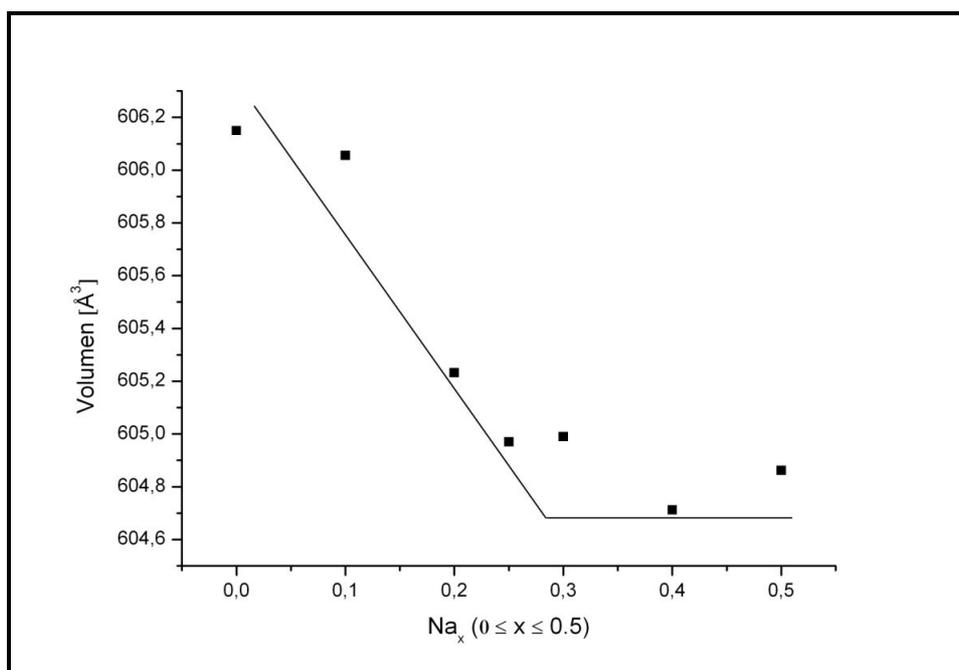


Abbildung 7.6: Zellvolumen von Na-CCV in Abhängigkeit von der Dotierung mit Natrium

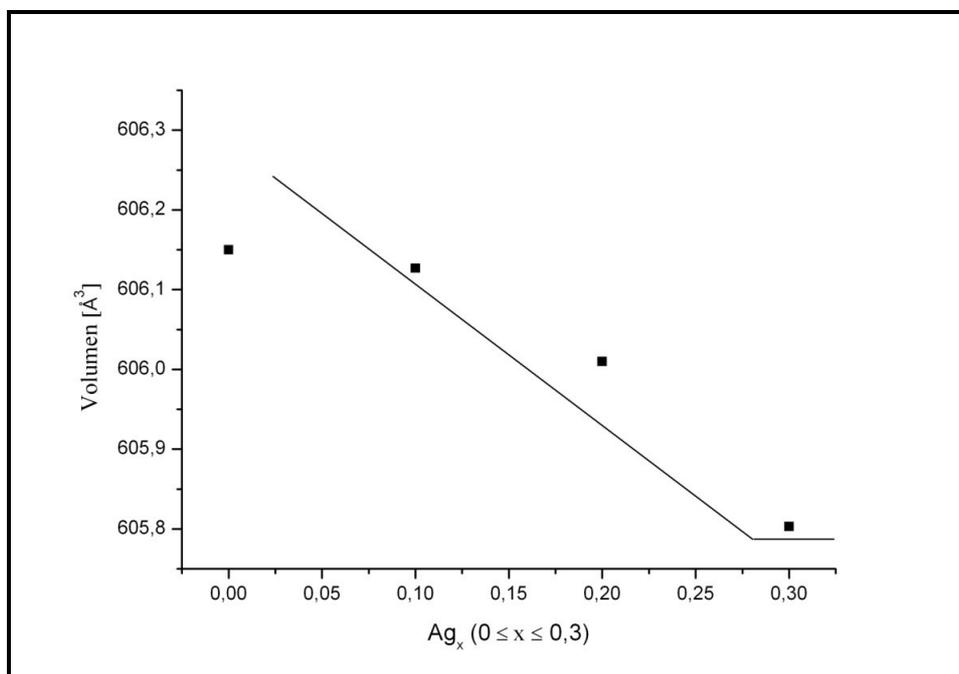
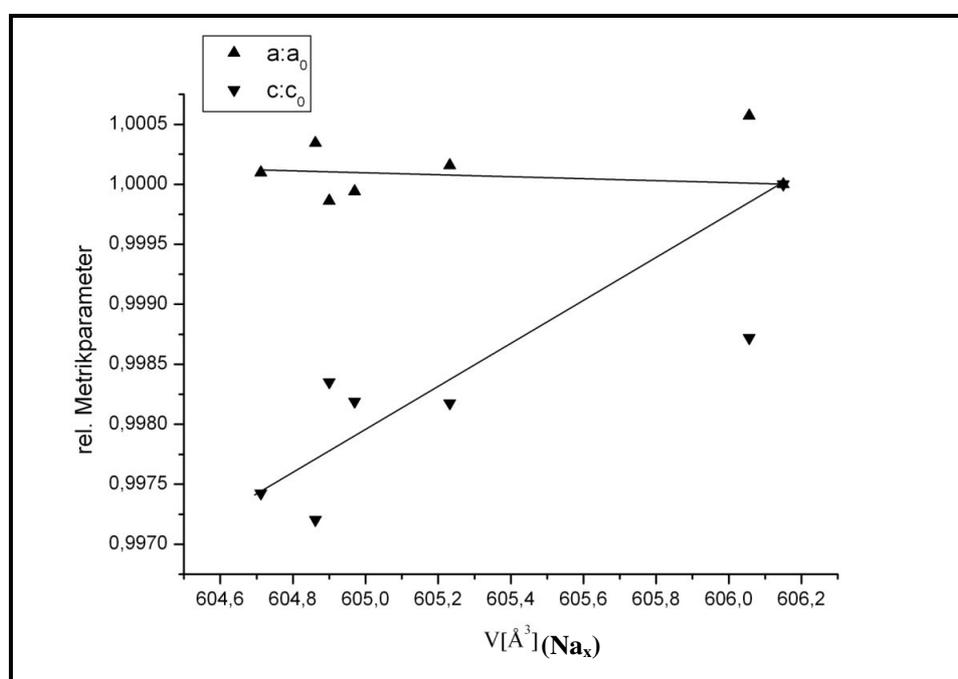
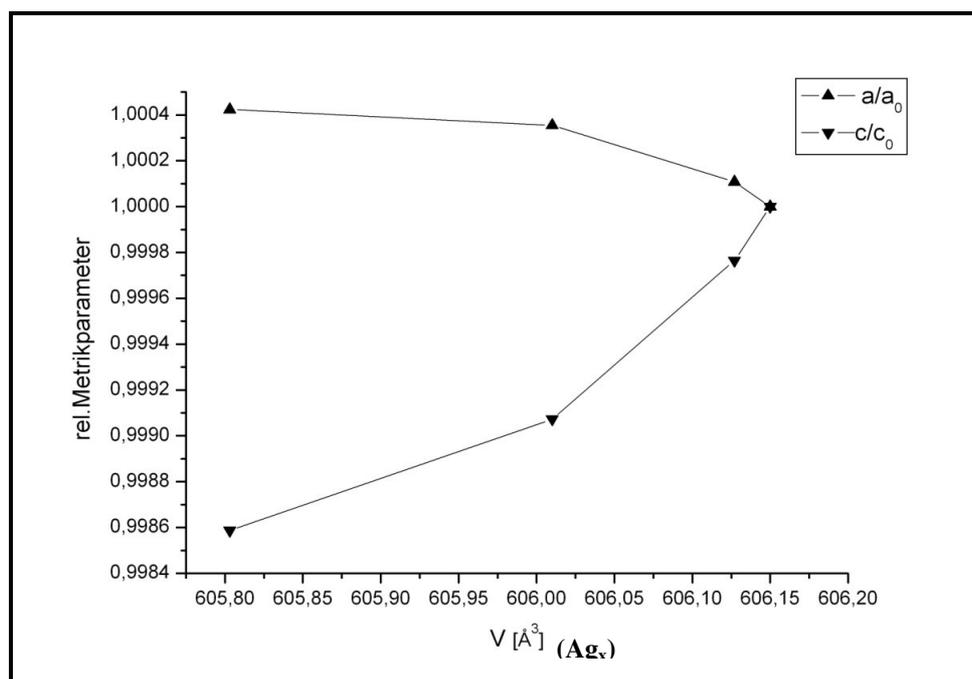


Abbildung 7.7: Zellvolumen von Ag-CCV in Abhängigkeit von der Dotierung mit Silber

Es wurde oben erwähnt, dass das Zellvolumen von CCV mit der thermischen Alterung abnimmt (Abschnitt 7.2.1). Man sieht ein ähnliches Phänomen, eine Verminderung des Zellvolumens, bei der Dotierung mit Natrium und Silber.  $\text{Ag}^+$  ( $r_{\text{Ag}}=115\text{pm}$ ) und  $\text{Na}^+$  ( $r_{\text{Na}} = 102\text{ pm}$ ) sind etwas größer als  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{Ca}} = 100\text{ pm}$ ); Ionenradien für die Koordinationszahl 6 nach Literaturwerten [30]. Dennoch kann das Zellvolumen durch die Cl-Lücken abnehmen. Für die Na-Dotierung ist keine Zunahme des Gitterparameters  $a$  zu erkennen (vgl. Abbildung 7.8), wie es bei rein thermischer Alterung eintreten würde (vgl. Abbildung 7.5). Somit ist von einer Dotierung und nicht von einer thermischen Alterung auszugehen. Möglicherweise altert aber mit Na/Ag dotiertes CCV leichter als reines CCV, da AgCl und NaCl bei der Herstellungstemperatur einen höheren Dampfdruck haben [64].



**Abbildung 7.8:** Gitterparameter und Zellvolumen in Abhängigkeit von der Dotierung mit Natrium, die Parameteränderung mit der Dotierung verläuft von rechts nach links



**Abbildung 7.9:** Gitterparameter und Zellvolumen in Abhängigkeit von der Dotierung mit Silber, die Parameteränderung mit der Dotierung verläuft von rechts nach links

Parameter	CCV	Na10-CCV	Na20-CCV	Na25-CCV	Na30-CCV	Na40-CCV	Na50-CCV
<b>a</b> [Å]	10.1500(2)	10.1558(4)	10.1516(4)	10.1494(1)	10.1486(4)	10.1510(2)	10.1535(2)
<b>c</b> [Å]	6.7938(2)	6.7851(3)	6.7814(3)	6.7814(8)	6.7826(3)	6.7763(2)	6.7748(2)
<b>V</b> [Å <sup>3</sup> ]	606.150(3)	606.056(58)	605.232(62)	604.970(15)	604.990(65)	604.712(27)	604.862(29)
<b>R<sub>wp</sub></b>	0.0457	0.1106	0.0541	0.1038	0.1362	0.1113	0.2022
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0349	0.1034	0.0410	0.0951	0.1223	0.1050	0.1754
<b>R<sub>Bragg</sub></b>	0.0197	0.0187	0.0004	0.0674	0.0317	0.0274	0.04351
<b>Nebenphase</b>	-	-	-	-	Ca <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : 9%	Ca <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : 5%	Ca <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : 5%

**Tabelle 7.5:** Parameter nach der Rietveld-Verfeinerungsmethode von Na-CCV

Platz	Zählig-keit	x	y	z	Atoms-orte	Occ.	Beq.
Ca1	4	1/3	2/3	0.0006(68)	Ca <sup>+2</sup>	0.9060(17)	0.764(63)
					Na <sup>+</sup>	0.0937(17)	= B <sub>eq</sub> -Ca1
Ca2	6	0.2722(28)	0.0265(31)	¼	Ca <sup>+2</sup>	0.8400(11)	= B <sub>eq</sub> -Ca1
					Na <sup>+</sup>	0.1600(11)	= B <sub>eq</sub> -Ca1
V1	6	0.4094(28)	0.37767(27)	¼	V <sup>+5</sup>	1	0.474(69)
O1	6	0.3536(10)	0.51045(75)	¼	O <sup>-2</sup>	1	1.265
O2	6	0.5994(79)	0.46301(73)	¼	O <sup>-2</sup>	1	= B <sub>eq</sub> -O1
O3	12	0.3474(51)	0.26078(51)	0.05304(66)	O <sup>-2</sup>	1	= B <sub>eq</sub> -O1
Cl1a	12	0.0361(14)	= x-Cl1a	1/32	Cl <sup>-1</sup>	0.0370(15)	0.764(32)
Cl1b	12	= x-Cl1a	= x-Cl1a	3/32	Cl <sup>-1</sup>	0.0433(99)	= B <sub>eq</sub> -Cl1a
Cl1c	12	= x-Cl1a	= x-Cl1a	5/32	Cl <sup>-1</sup>	0.0316(99)	= B <sub>eq</sub> -Cl1a
Cl1d	12	= x-Cl1a	= x-Cl1a	7/32	Cl <sup>-1</sup>	0.0545(47)	= B <sub>eq</sub> -Cl1a

**Tabelle 7.6:** Atomare Lagen von Na<sub>25</sub>-CCV mit Split-Positionen für Cl

Parameter	CCV	Ag10-CCV	Ag20-CCV	Ag30-CCV
a [Å]	10.1500(2)	10.1511(4)	10.1536 (3)	10.1543(3)
c [Å]	6.7938(2)	6.7922 (3)	6.7875 (3)	6.7842(2)
V[Å <sup>3</sup> ]	606.150(3)	606.127(5)	606.010 (5)	605.803(4)
R <sub>wp</sub>	0.0457	0.1092	0.1118	0.1133
R <sub>int</sub>	0.0349	0.1028	0.1044	0.1057
R <sub>Bragg</sub>	0.0197	0.0212	0.0208	0.0235
Nebenphase	-	-	-	Ca <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : 7%

**Tabelle 7.7:** Parameter nach der Rietveld-Verfeinerungsmethode Ag-CCV.

Platz	Zähligkeit	x	y	z	Atomsorte	Occ.	Beq.
Ca1	4	1/3	2/3	0.0108(10)	Ca <sup>+2</sup>	0.7900(66)	1.051 (12)
					Ag <sup>+</sup>	0.2100(66)	= B <sub>eq</sub> -Ca1
Ca2	6	0.27117(41)	0.02737(61)	1/4	Ca <sup>+2</sup>	0.9208(45)	= B <sub>eq</sub> -Ca1
					Ag <sup>+</sup>	0.0684 (44)	= B <sub>eq</sub> -Ca1
V1	6	0.4105(61)	0.3814(46)	1/4	V <sup>+5</sup>	1	0.50 (13)
O1	6	0.3464(23)	0.4984(13)	1/4	O <sup>-2</sup>	1	1.092 (10)
O2	6	0.6068(18)	0.4477(17)	1/4	O <sup>-2</sup>	1	= B <sub>eq</sub> -O1
O3	12	0.3339(79)	0.2508(92)	0.0638(14)	O <sup>-2</sup>	1	= B <sub>eq</sub> -O1
Cl1a	12	0.0274(31)	= x-Cl1a	1/32	Cl <sup>-1</sup>	0.030(47)	1.051 (35)
Cl1b	12	= x-Cl1a	= x-Cl1a	3/32	Cl <sup>-1</sup>	0.000(32)	= B <sub>eq</sub> -Cl1a
Cl1c	12	= x-Cl1a	= x-Cl1a	5/32	Cl <sup>-1</sup>	0.052(32)	= B <sub>eq</sub> -Cl1a
Cl1d	12	= x-Cl1a	= x-Cl1a	7/32	Cl <sup>-1</sup>	0.0775(89)	= B <sub>eq</sub> -Cl1a

**Tabelle 7.8:** Atomare Lagen von Ag<sub>20</sub>-CCV mit Split-Positionen für Cl.

## Kapitel 8: Optische Eigenschaften

### 8.1 UV-Vis Spektroskopie

Alle hergestellten Apatite absorbieren UV-Strahlung. Die Wellenlängenbereiche der extrapolierten Absorptionskante liegen zwischen 325 und 363 nm (Tabelle 8.1). Sie wurden mit der Gleichung 8.1 zur Energiebandlücke umgerechnet. Diese stellt den energetischen Abstand zwischen dem obersten besetzten Valenzband und dem untersten unbesetzten Zustand des Leitungsbandes eines Apatits dar. Durch Substituierung der Calciumkationen im CCV mit Barium und Strontium oder Dotierung mit Natrium und Silber verändern sich die Halbleitereigenschaften erheblich. Die BCV- Bandlücke liegt im Bereich von UV-Strahlung bei ca. 3.8 eV, BCV absorbiert mehr UV-Licht als SCV und CCV. Bei Na-CCV und Ag-CCV haben Na20-CCV bzw. Ag10-CCV die größte Bandlücke.

Produkt	$\lambda_g$ [nm]	$E_g$ [ev]
CCV	339	3.658
SCV	340	3.647
BCV	325	3.815

(a)

Produkt	$\lambda_g$ [nm]	$E_g$ [ev]
Na10-CCV	334	3.712
Na20-CCV	332	3.735
Na25-CCV	336	3.690

(b)

Produkt	$\lambda_g$ [nm]	$E_g$ [ev]
Ag10-CCV	346	3.584
Ag15-CCV	352	3.523
Ag20-CCV	363	3.416

(c)

**Tabelle 8.1:** Wellenlängen der extrapolierten Absorptionskante und zugehörige Bandlücke von (a): CCV, SCV und BCV; (b): Na-CCV; (c): Ag-CCV

$$E_g [\text{eV}] = \frac{1240}{\lambda_g [\text{nm}]} \quad (\text{Gleichung 8.1})$$

$\lambda_g$  wird in diesem Kapitel wie im Kapitel 5 berechnet.

## Kapitel 9: Photokatalytische Aktivität von Apatit

### 9.1. Photokatalytische Aktivitäten von CCV, SCV, BCV

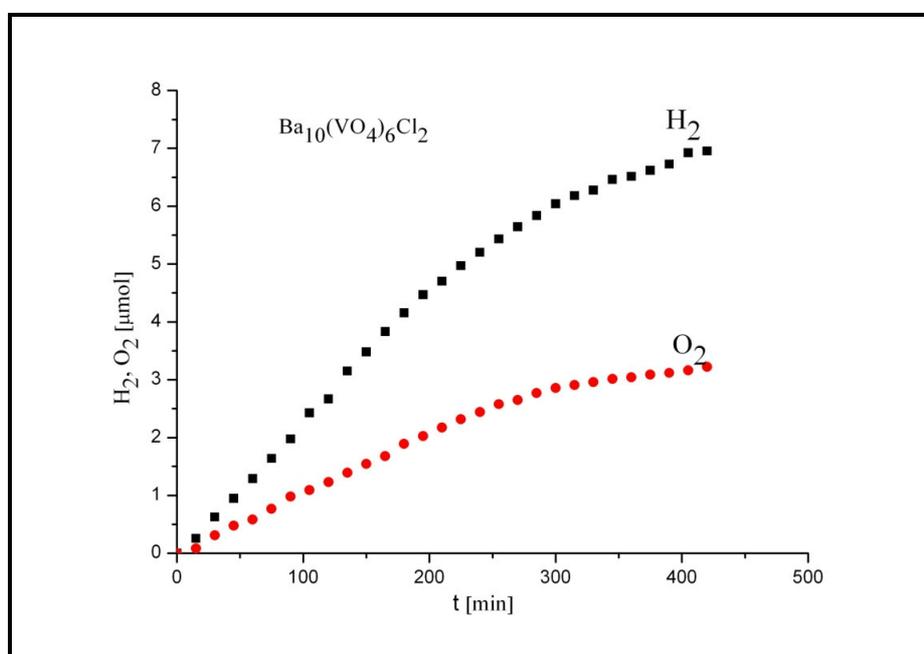
Genau wie bei den Photokatalysatoren basierend auf  $\text{InTaO}_4$  (Kapitel 6) wurden jeweils 300 mg Apatit in 150 ml Wasser im Reaktor suspendiert und mit derselben UV-Lampe bestrahlt. Für die Apatite wurden große Bandlücken von zwischen 3.4 und 3.8 eV bestimmt (Kapitel 8), so dass sie für die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff nur unter UV-Bestrahlung in Betracht kommen. Alle Apatit-Proben wurden ohne Co-Katalysator verwendet. Sie zeigen eine Aktivität für die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff unter UV- Bestrahlung (siehe Tabelle 9.1), die jedoch deutlich unter der von  $\text{InTaO}_4$ -ssr liegt. Dies bedeutet, dass die Oxidations- und Reduktionsstärke hoch genug ist, um die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff zu ermöglichen, und darüber hinaus besitzen die Oberflächen eine katalytische Fähigkeit für die Bildung von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ .

Der BCV-Photokatalysator zeigte die höchste Aktivität im Vergleich zu SCV und CCV (Abbildung 9.1, 9.2, 9.3). Die Entwicklung von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  bei CCV zeigte eine kontinuierliche Produktion im Verlauf von 7 Stunden. BCV und SCV hingegen zeigten ab ca. 200 bzw. 300 min eine teilweise Deaktivierung. Man könnte dies möglicherweise damit erklären, dass durch einen Korrosionsprozess die Stellen zur Entwicklung von  $\text{H}_2$  immer näher rücken, so dass immer mehr Rekombination stattfinden kann. In diesem Fall wäre es ein Vorteil, wenn ihre aktiven Stellen auf Nanometerskala getrennt werden, um die Rückreaktion zu vermeiden. Deshalb könnte die Erzeugung einer bestimmten Oberflächennanostruktur für die Bildung getrennter aktiver Stellen nützlich sein, um hochaktive Photokatalysatoren für die Spaltung von Wasser zu entwickeln.

Bei Tabelle 9.1 bemerkt man, dass Sauerstoff und Wasserstoff nicht in stöchiometrischen Mengen unter UV-Strahlung entwickelt werden.

Produkt	O <sub>2</sub> [ $\mu\text{mol h}^{-1}$ ]	H <sub>2</sub> [ $\mu\text{mol h}^{-1}$ ]
CCV	0.096	0.135
SCV	0.117	0.279
BCV	0.789	1.316

**Tabelle 9.1:** Bildungsraten von Wasserstoff und Sauerstoff nach UV-Bestrahlung von CCV, SCV und BCV hergestellt durch Festkörperreaktion



**Abbildung 9.1:** Photokatalytische Zersetzung von reinem H<sub>2</sub>O mit BCV-Photokatalysator

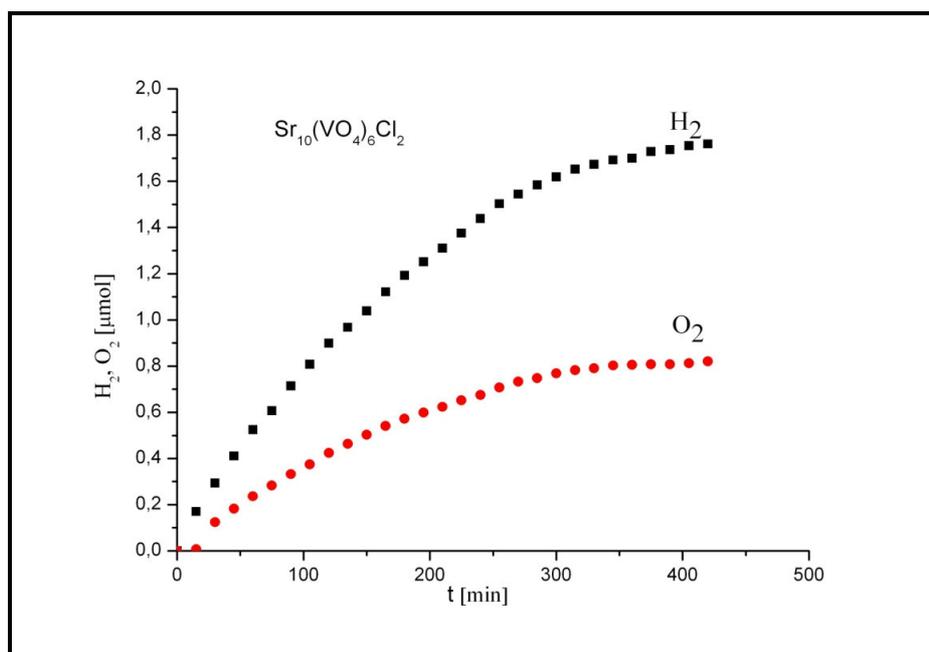


Abbildung 9.2: Photokatalytische Zersetzung von reinem H<sub>2</sub>O mit SCV-Photokatalysator

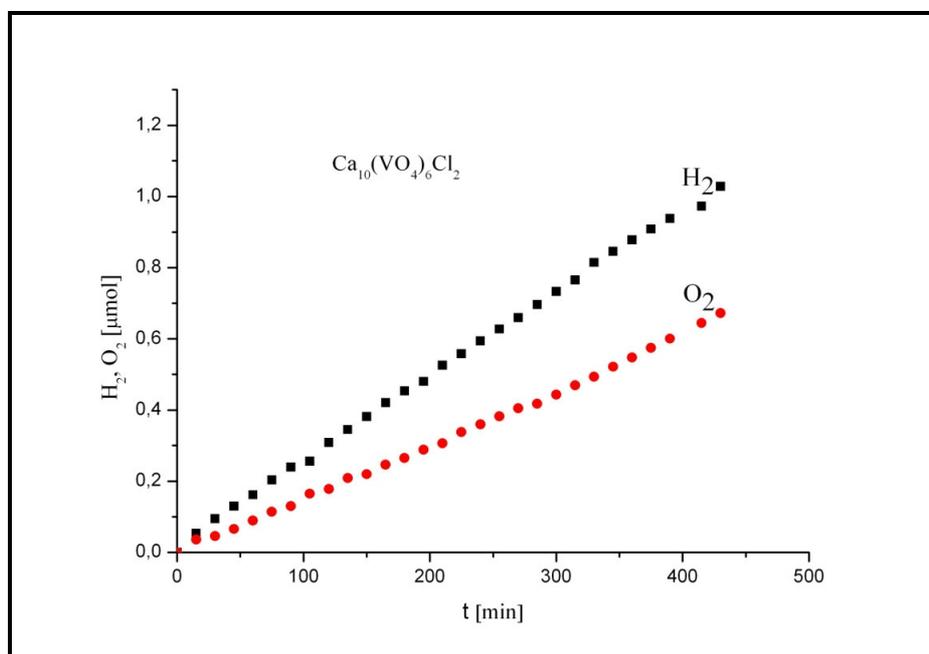
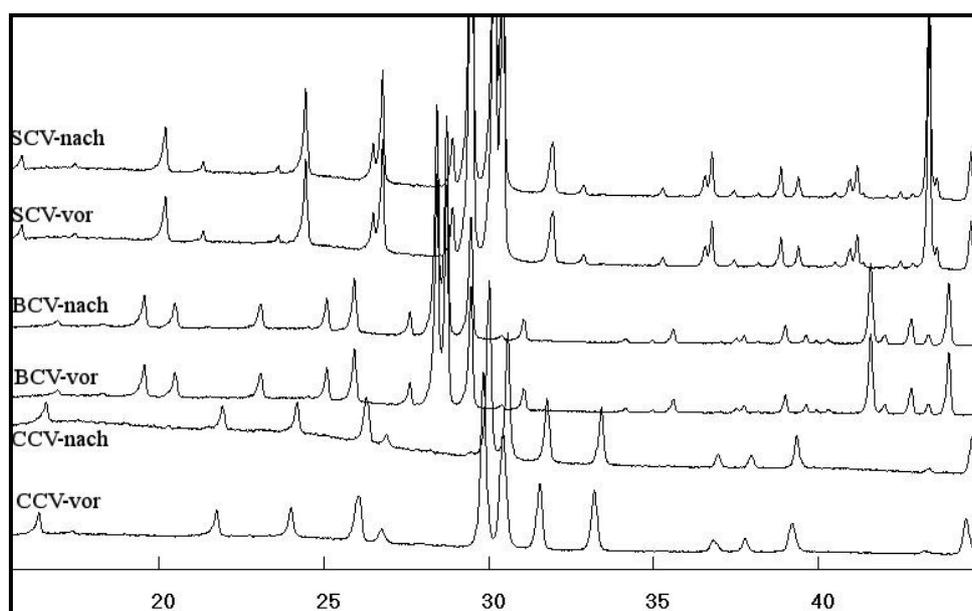


Abbildung 9.3: Photokatalytische Zersetzung von reinem H<sub>2</sub>O mit CCV-Photokatalysator

Abbildung 9.4 zeigt, dass bei den Röntgenaufnahmen der Photokatalysatoren vor und nach der Bestrahlung keine zusätzlichen Phasen erkennbar sind. Dies bedeutet, dass die Struktur dieser Apatit-Verbindungen während einer langen Bestrahlung mit UV-Licht stabil ist. Die Unterschiede in Beugungsdiagrammen vor allem bei CCV erweisen sich nur als apparatbedingte Veränderung bei gleichem Zustand.



**Abbildung 9.4:** Röntgenbeugungsdiagramm von CCV, BCV und SCV vor und nach der photokatalytischen Spaltung von Wasser

## 9.2 Photokatalytische Aktivitäten von Na-CCV, Ag-CCV

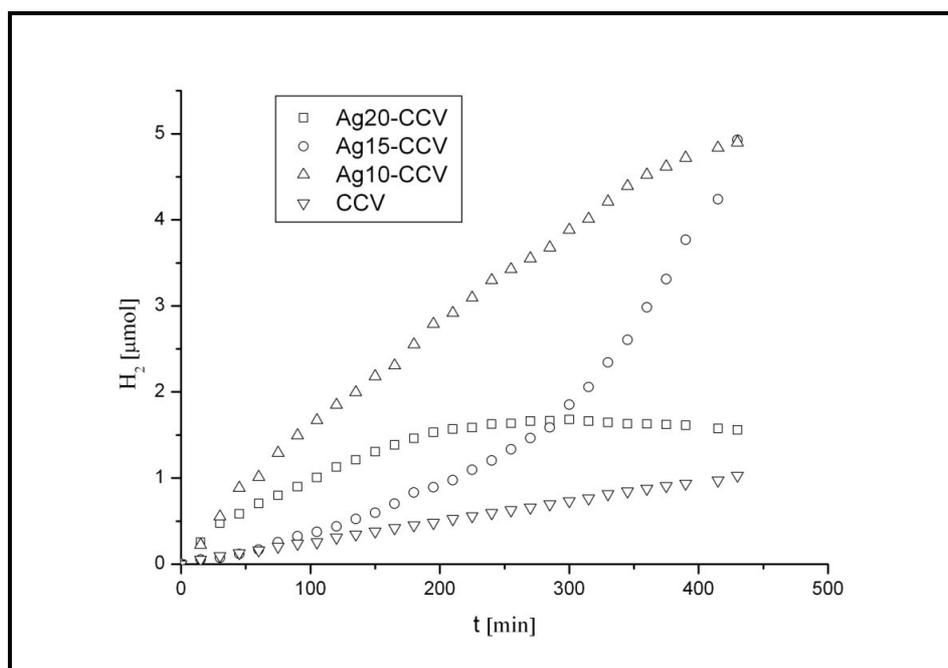
### 9.2.1 Photokatalytische Aktivitäten von Ag-CCV

Durch Dotierung von CCV mit Na oder Ag kann die Bandlücke variiert werden (vgl. Kapitel 8). Hier soll nun gezeigt werden wie diese Dotierung die photokatalytische Aktivität beeinflusst.

Abbildung 9.5 zeigt die Entwicklung von  $H_2$  aus destilliertem Wasser für Ag-Dotierung unter Bestrahlung mit UV-Licht. Alle Photokatalysatoren vom Typ Ag-CCV wurden ohne Co-Katalysator bestrahlt. Es ist bei Ag10-CCV und Ag15-CCV festzustellen, dass sie eine hohe Aktivität aufwiesen. Bei Ag15-CCV stieg die Aktivität am Anfang bis ca. 200 min langsam

an und erhöhte sich dann während den 7 Stunden der Reaktionszeit weiter. Bei Ag10-CCV steigt der  $H_2$ -Wert im Laufe der Zeit bis zu ca. 390 min kontinuierlich an, dann bemerkt man eine Verminderung der Aktivität. Ein ähnliches Verhalten zeigt Ag20-CCV aber schon früher: ab ca. 200 min nimmt die Entwicklung von Wasserstoff langsam ab (Abbildung 9.5 und 9.7). Die Abnahme der Aktivität kann in einer Zunahme der Rekombinationsprozesse liegen, aber auch in einer strukturellen Degradation an der Oberfläche.

Es ist zu bemerken, dass die Entwicklung von Sauerstoff bei Ag20-CCV gleich null ist. Möglicherweise hat sich die Bandlücke des Ag20-CCV nicht nur gegenüber den anderen verkleinert (Tabelle 8.1), sondern auch wegen anderer Faktoren, zu negativem Potential verschoben. Hier ist dann vielleicht wiederum die Bildung von Peroxiden anstelle von  $O_2$  denkbar; (vgl. Diskussion Kapitel 6.1). Ag20-CCV zeigt auch ab 200 min keine nennenswerte Bildung von  $H_2$  mehr. Die ab 200 min altern dieser Teilchen schneller als bei den niedriger dotierten Proben (Abbildung 9.8).

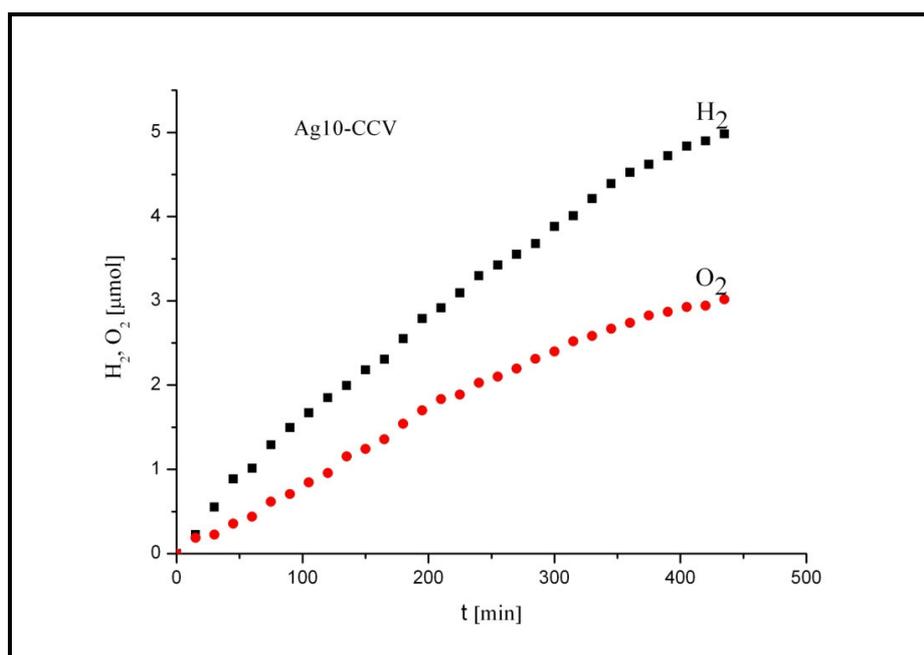


**Abbildung 9.5:** Photokatalytische Evolution von  $H_2$  von Ag-CCV

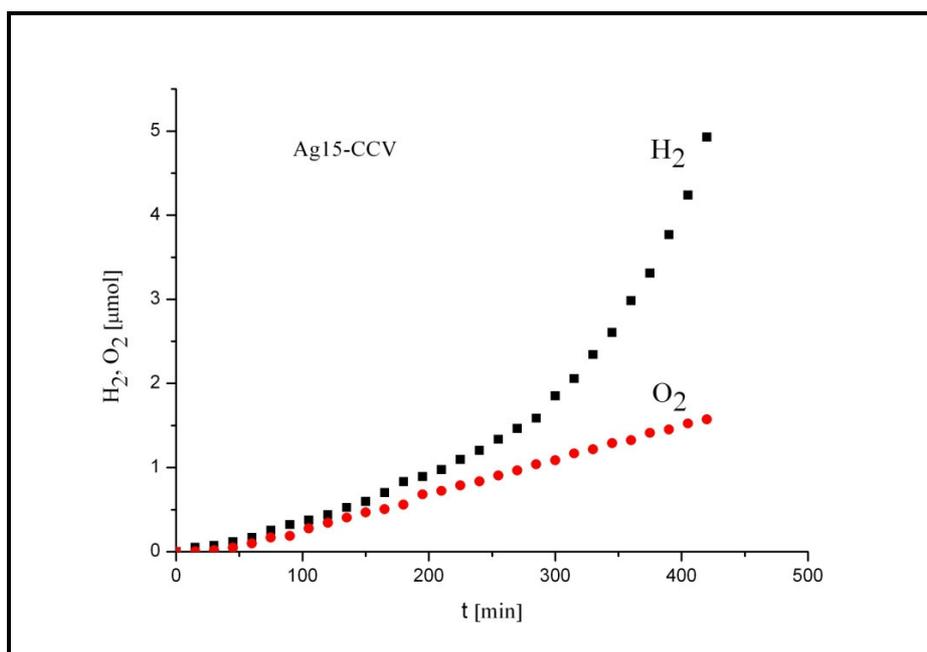
Produkt	O <sub>2</sub> [ $\mu\text{mol h}^{-1}$ ]	H <sub>2</sub> [ $\mu\text{mol h}^{-1}$ ]
CCV	0.096	0.135
Ag10-CCV	0.363	0.589
Ag15-CCV	0.244	1.858
Ag20-CCV	0	0.151

**Tabelle 9.2:** Gehalt von Wasserstoff und Sauerstoff nach UV-Bestrahlung von Ag-CCV

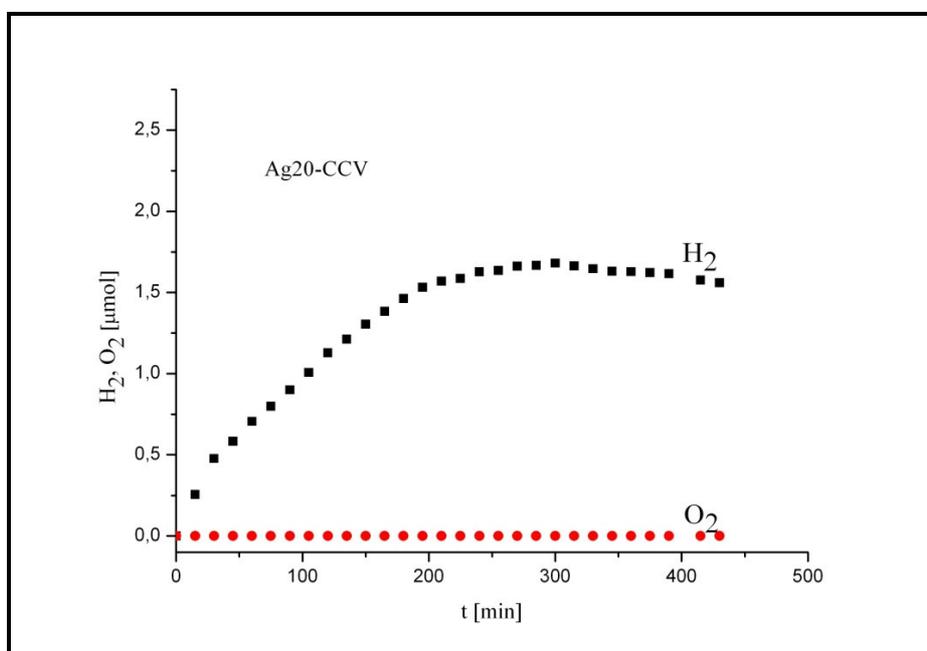
So wie für InTaO<sub>4</sub>-Proben wurde ausschließlich die mittlere Bildungsrate für 200 bis 400 min Reaktionsdauer interpretiert. Für die Bildungsrate bis 200 min kann das Ergebnis auch noch durch apparative Einflüsse verfälscht sein (vgl. Kapitel 6.1).



**Abbildung 9.6:** Photokatalytische Zersetzung von reinem H<sub>2</sub>O mit Ag10-CCV-Photokatalysator



**Abbildung 9.7:** Photokatalytische Zersetzung von reinem H<sub>2</sub>O mit Ag15-CCV-Photokatalysator



**Abbildung 9.8:** Photokatalytische Zersetzung von reinem H<sub>2</sub>O mit Ag20-CCV-Photokatalysator

### 9.2.2 Photokatalytische Aktivitäten von Na-CCV

Die photokatalytische Aktivität von Na-CCV steigt mit der Dotierung von CCV bis Na20-CCV (Tabelle 9.3, Abbildung 9.9). Außer Na10-CCV zeigten die Kurven keine Deaktivierung der Oberfläche (Abbildung 9.9, 9.10, 9.11, 9.12). Wasser wird sogar etwa stöchiometrisch zu Wasserstoff und Sauerstoff gespalten.

Produkt	O <sub>2</sub> [ $\mu\text{mol h}^{-1}$ ]	H <sub>2</sub> [ $\mu\text{mol h}^{-1}$ ]
CCV	0.096	0.135
Na10-CCV	0.187	0.323
Na20-CCV	1.049	2.391
Na25-CCV	0.904	2.065

**Tabelle 9.3:** Raten der Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff nach UV-Bestrahlung von Na-CCV

Die höchsten photokatalytischen Aktivitäten für dotiertes CCV wurden bei ca. 10% für Ag und 20% für Na beobachtet (Abbildung 9.9). Die Grenzlöslichkeiten wurden mit 20% (Ag) oder 25% (Na) abgeschätzt (vgl. Kapitel 7.2.2). Die jeweils maximale Aktivität wird also bei einer Dotierung mit etwa 50-80% der maximalen Dotierung erhalten.

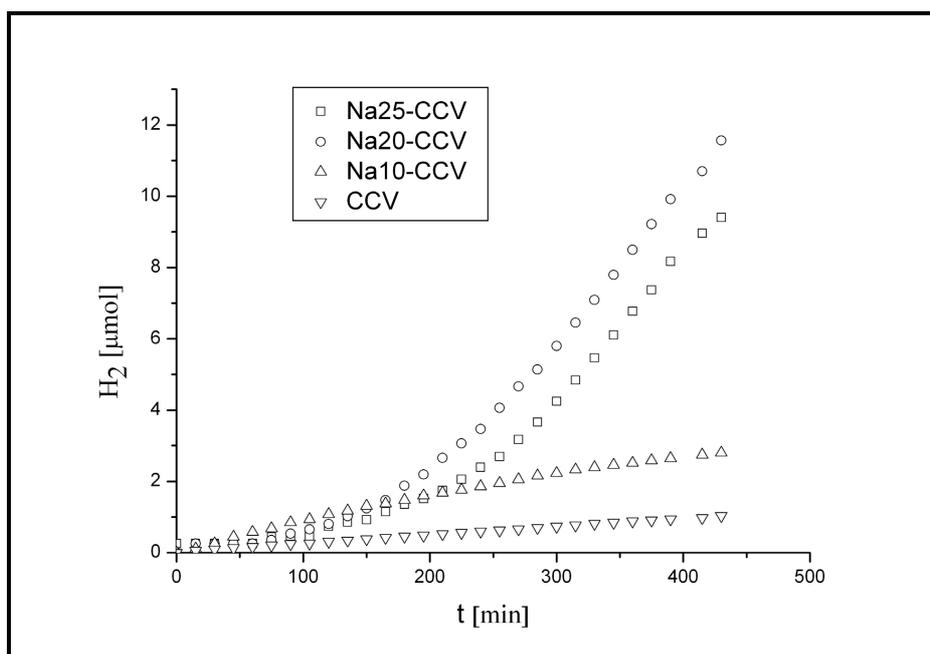


Abbildung 9.9: Photokatalytische Evolution von H<sub>2</sub> von Na-CCV

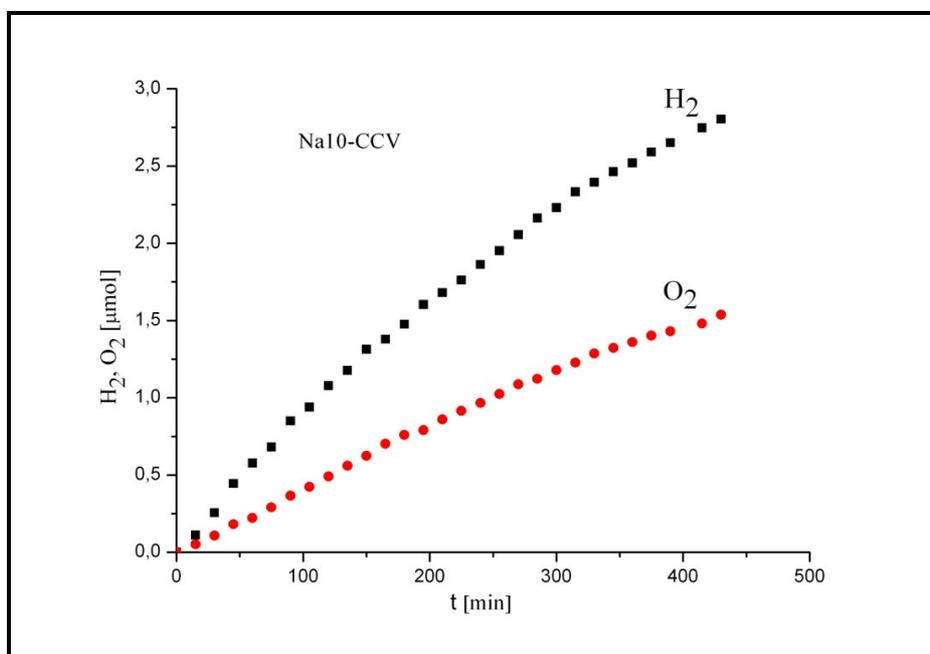
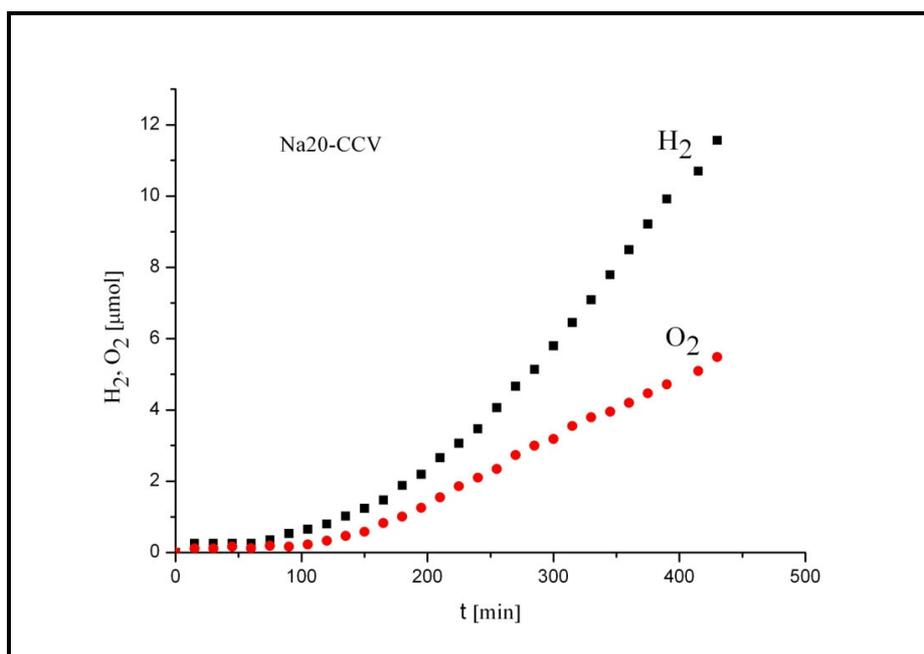
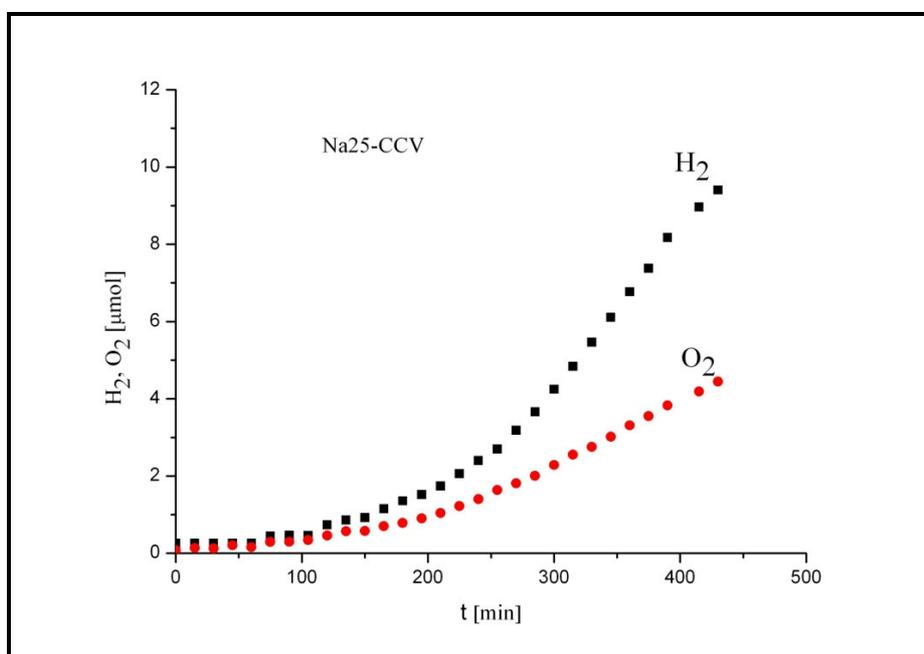


Abbildung 9.10: Photokatalytische Zersetzung von reinem H<sub>2</sub>O mit Na10-CCV-Photokatalysator



**Abbildung 9.11:** Photokatalytische Zersetzung von reinem H<sub>2</sub>O mit Na20-CCV-Photokatalysator



**Abbildung 9.12:** Photokatalytische Zersetzung von reinem H<sub>2</sub>O mit 25%Na-CCV-Photokatalysator

### 9.3 Zusammenfassung

Aufgrund der Bandlücke von über 3.3 eV weisen die hier untersuchten Apatit-Proben eine nennenswerte Absorption von Licht nur im Bereich unter 375 nm auf, d.h. im Bereich von UV-Strahlung. Sie zeigen daher eine erkennbare photokatalytische Aktivität nur unter UV-Bestrahlung. Alle Photokatalysatoren von Apatit-Proben wurden ohne Co-Katalysator bestrahlt.

Abbildung 9.13 zeigt alle Proben mit der besten Wasserstoffentwicklung innerhalb einer Familie an Apatit-Proben. Die Dotierung von CCV ( $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ ) mit Na oder Ag erhöhte die photokatalytische Aktivitäten von CCV. Auch die Substituierung von Calcium mit einem größeren Kation, hier Barium oder Strontium, steigert die photokatalytische Aktivität der Verbindungen. Dabei ergeben sich aber deutliche Unterschiede in der Steigung der Verlaufskurven und in der Langzeitstabilität.

Es ist bei Na20-CCV und Ag15-CCV festzustellen, dass sie während 7 Stunden eine zunehmende Aktivität aufwiesen. Die Erhöhung der photokatalytischen Aktivität kann man als Aktivierung der Oberfläche im Gegensatz zu einer „Vergiftung“ auffassen, wie sie für andere Proben teilweise beobachtet wurde. Noch höhere Dotierungen an Na oder Ag bedingten eine geringere Aktivität. Bei Synthese-Ansätzen mit entsprechend hohen NaCl- oder AgCl-Anteilen neigten die erhaltenen Proben auch zunehmend zur Ausbildung von Fremdphasen. Die maximale Aktivität liegt somit vermutlich nahe, aber etwas unterhalb der Grenzlöslichkeit der dotierten Kationen.

Bei BCV lag die Aktivität am Anfang sogar höher als für die Na-dotierten Proben, und dann bemerkt man eine Verminderung der Aktivität. Die Abnahme der Aktivität kann in einer Zunahme der Rekombinationsprozesse liegen, aber auch in einer strukturellen Degradation an der Oberfläche.

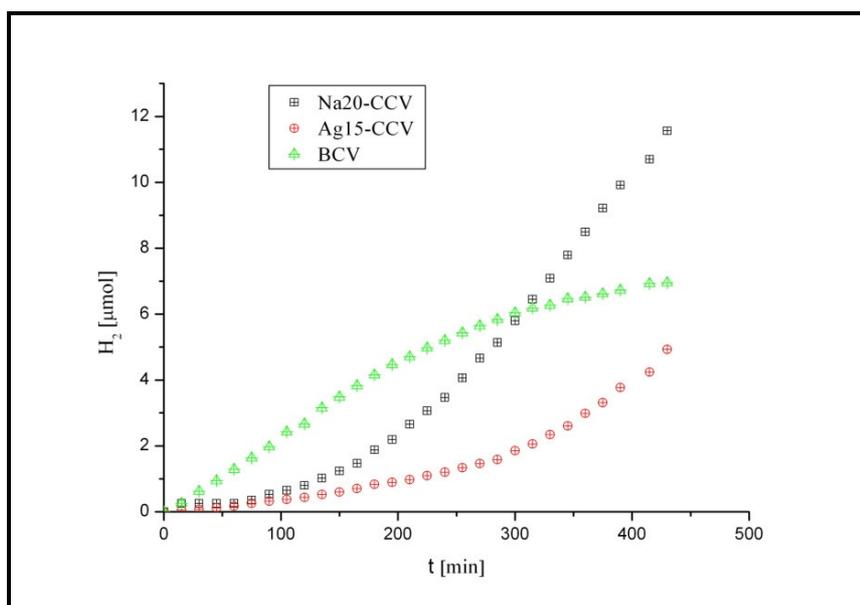


Abbildung 9.13: Apatit-Proben mit hoher Wasserstoffentwicklung

Ein Vergleich zwischen BCV und CCV ist in der Abbildung 9.14 dargestellt. Der BCV-Photokatalysator zeigt zwar die höhere Aktivität aber die Entwicklung von Wasserstoff sinkt langsam im Laufe der Zeit im Gegensatz zu der Aktivität von CCV, die eine kontinuierliche Produktion im Laufe von 7 Stunden zeigt.

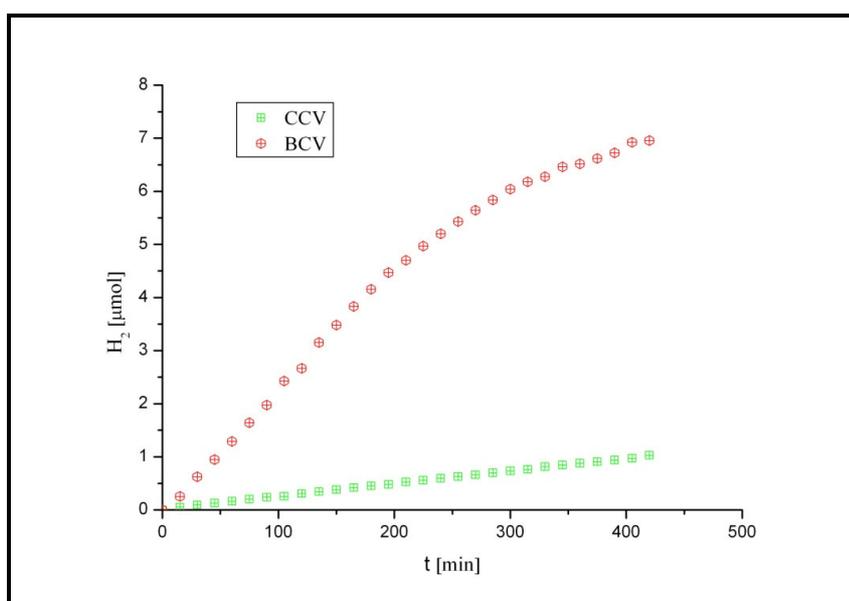


Abbildung 9.14: Vergleich der Wasserstoffentwicklung von BCV und CCV

## Kapitel 10: Vergleich der photokatalytischen Aktivitäten von InTaO<sub>4</sub> und den Apatiten

Es werden jeweils die zu dieser Arbeit hergestellten Photokatalysatoren InTaO<sub>4</sub> und Apatit-Proben einander gegenüber gestellt, wobei vor allem Proben mit hoher Photolyse-Aktivität ausgewählt wurden. Danach sind InTaO<sub>4</sub>-ssr und das 6 Stunden gemahlene InTaO<sub>4</sub>-ssr die Katalysatoren mit der höchsten Photolyseleistung.

Mit der Dotierung von InTaO<sub>4</sub>-ssr mit Nickeloxid nimmt die photokatalytische Aktivität ab. Bei den Apatit-Proben und während der gleichen Messdauer steigt die photokatalytische Aktivität mit der Dotierung von Calcium (Ca<sup>2+</sup>) mit Silber (Ag<sup>+</sup>) und Natrium (Na<sup>+</sup>). Auch die Substituierung von Calcium (r<sub>Ca</sub>=100pm) mit Strontium (r<sub>St</sub>=118pm) und Barium (r<sub>Ba</sub>=135pm) verbessert die photokatalytische Aktivität.

Eine Alterung der Oberfläche für einige Photokatalysatoren wurde sowohl bei den Apatit-Proben als auch bei Ni-InTaO<sub>4</sub>-ssr bemerkt, eine Art Korrosion der Oberfläche während der Versuchsdauer. Das sieht man deutlich bei Ag20-CCV und auch bei BCV und bei SCV. Bei Ni-InTaO<sub>4</sub>-ssr sieht man diese Phänomene vor allem bei Ni15%-InTaO<sub>4</sub>-ssr.

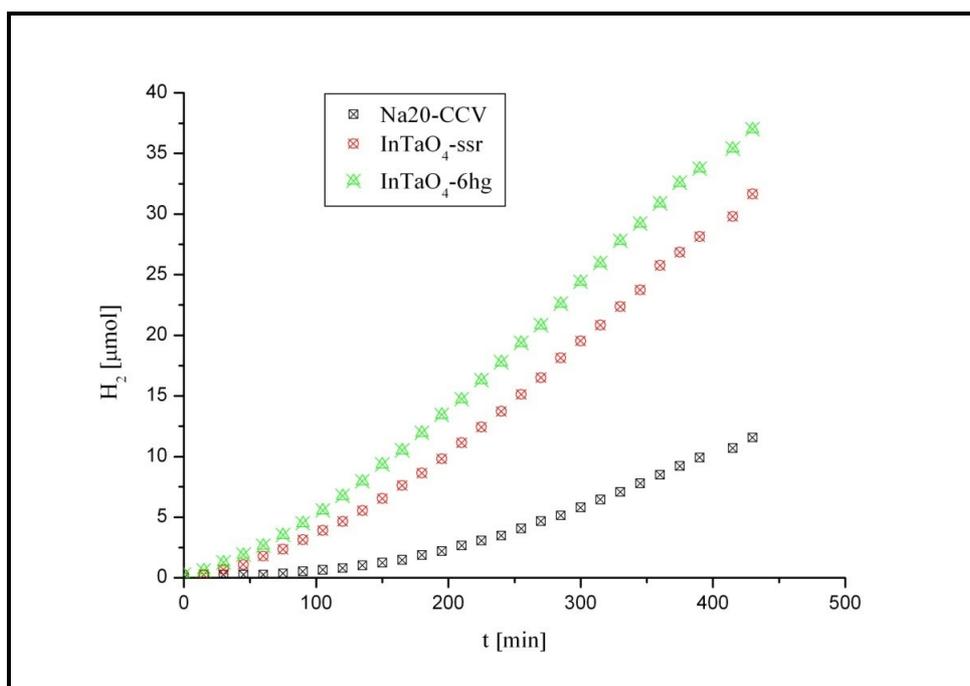
Probe	CCV	Na20-CCV	InTaO <sub>4</sub> -ssr	InTaO <sub>4</sub> -6hg	InTaO <sub>4</sub> -sg
H <sub>2</sub> [μmol h <sup>-1</sup> ]	0.135	2.391	5.656	6.254	1.353

**Tabelle 10.1:** Vergleich der Rate der Wasserstoffbildung für die ausgewählten Proben

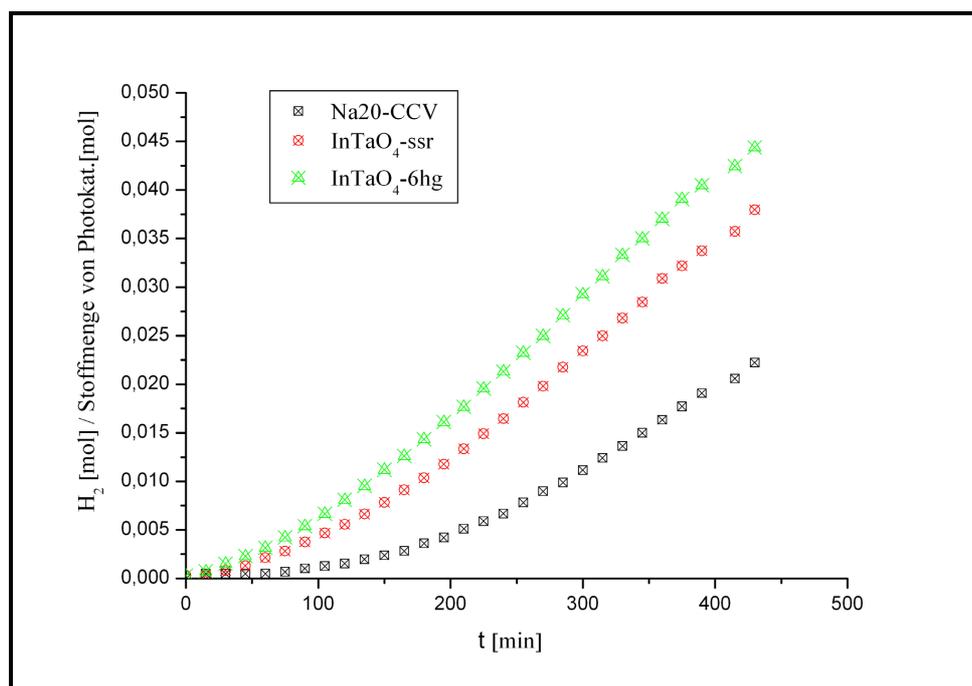
Die H<sub>2</sub>-Bildung der besten Photokatalysatoren, die zu dieser Arbeit synthetisiert wurden, wurde in den Abbildungen 10.1 bis 10.3 dargestellt. InTaO<sub>4</sub>-ssr wurde 6 Stunden lang gemahlen, um die Oberflächeneigenschaften zu verbessern und zeigt danach zwar eine höhere Aktivität als das nicht gemahlene InTaO<sub>4</sub>-ssr, aber beide Proben unterscheiden sich nicht viel voneinander. Einen größeren Unterschied sieht man zwischen InTaO<sub>4</sub>-ssr und Apatit (Na20-CCV).

Na20-CCV hat eine geringere photokatalytische Aktivität als der Photokatalysator InTaO<sub>4</sub>-ssr während der sieben Stunden langen Bestrahlung. Apatit hat neben einer photokatalytischen Aktivität andere Eigenschaften, die bei bestimmten Anwendungen bevorzugt werden könnten.

Ein chemischer Nachteil von den zu dieser Arbeit hergestellten Apatit-Proben ist, dass sie sich schnell in Säuren, sogar in sehr verdünnten Säuren, lösen. Dagegen ist  $\text{InTaO}_4$  im Säuren schwer löslich.

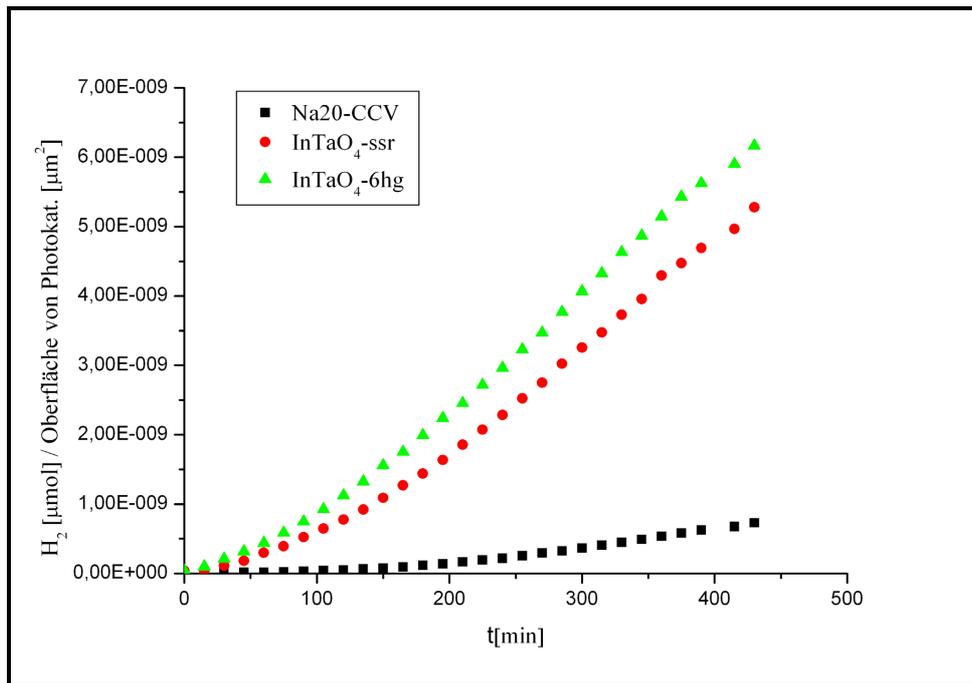


**Abbildung 10.1:** Vergleich der  $\text{H}_2$ -Entwicklung von Photokatalysatoren mit hoher Aktivität.



**Abbildung 10.2:** Vergleich der  $\text{H}_2$ -Entwicklung gegen die Stoffmenge von Photokatalysatoren mit hoher Aktivität

Bei einigen Proben, wie z.B.  $\text{InTaO}_4$ -ssr und  $\text{InTaO}_4$ -6hg, zeigt sich eine deutlich geringere  $\text{O}_2$ -Entwicklung als nach der  $\text{H}_2$ -Entwicklung zu erwarten wäre, d. h. deutlich weniger als die Hälfte des Wertes für  $\text{H}_2$ . Dies könnte an einer unvollständigen Reduktion des Sauerstoff und der Bildung von Wasserstoffperoxid liegen. Photokatalysatoren mit geringeren  $\text{H}_2$ -Bildungsraten zeigten dies nicht, zumindest nicht in signifikantem Maß.



**Abbildung 10.3:** Vergleich der  $\text{H}_2$ -Entwicklung gegen die Oberfläche des Photokatalysators mit hoher Aktivität

Abbildung 10.3 zeigt einen Vergleich der Wasserstoffbildungsrate entsprechend die Oberfläche von Photokatalysatoren, die in destilliertem Wasser suspendiert wurden.

Man nimmt an, dass das berechnete Volumen sich auf  $1 \mu\text{m}$  große Würfel verteilt. Also das Volumen wurde nach den Gleichungen 10.1, 10.2 und 10.3 berechnet. Und dann berechnet man die Oberfläche d.h. Volumen durch  $1 \mu\text{m}$  große Würfel. Das 6 Stunden lang gemahlene  $\text{InTaO}_4$  zeigt die höhere Aktivität im Lauf der Zeit

$$\rho_{\text{theoretisch}} = \frac{n \times M}{N_A \times V} \quad (\text{Gleichung 10.1})$$

Wobei  $n$  : Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

$M$  : Die molare Masse

$N_A$  : Die Avogadro-Konstante

V: Volumen der primitiven Elementarzelle

$$\rho_{\text{theoretisch}} = \frac{m_{\text{Photokat.}}}{V_{\text{Photokat.}}} \quad (\text{Gleichung 10.2})$$

wobei  $m_{\text{photokat}}$  : Masse des Photokatalysators

$V_{\text{Photokat}}$ : Volumen des Photokatalysators

$$\text{Also Das Volumen des Photokatalysators: } V_{\text{Photokat.}} = \frac{m_{\text{Photokat.}}}{\rho_{\text{Theoretisch}}} \quad (\text{Gleichung 10.3})$$

Aus einer solchen Gegenüberstellung wird deutlich, dass die Effektivität der Apatit-Phasen im Vergleich zu den Wolframit-Typ-Phasen sogar noch schlechter ist als in einer zunächst naheliegenden Darstellung gemäß Abbildung 10.1.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Synthese und die Charakterisierung von undotiertem und Ni-dotiertem  $\text{InTaO}_4$  und verschiedenen Chlorovanadat-Verbindungen mit Apatit-Struktur beschrieben, sowie die Eignung dieser Proben als heterogene Photokatalysatoren untersucht. Während sieben Stunden langen Bestrahlungsexperimenten mit ultravioletter Strahlung zeigten die Suspensionen der Proben in destilliertem Wasser stets eine photokatalytische Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Es wurde neben einer konventionellen Festkörperreaktion für  $\text{InTaO}_4$  eine neue Präparationsmethode eingesetzt:  $\text{InTaO}_4$  wurde erstmals über eine Sol-Gel-Synthese hergestellt. Hierbei wurde bereits bei deutlich niedrigerer Kalzinationstemperatur als nach der Festkörperreaktion eine Reinphase erhalten. Ein Vergleich der beiden Produkte anhand röntgenographischer Untersuchungen zeigte ein ähnliches Volumen der Elementarzellen und ähnliche Atomlagen. Eine Realbauanalyse zeigte, dass  $\text{InTaO}_4$ , das durch Sol-Gel-Synthese hergestellt wurde ( $\text{InTaO}_4\text{-sg}$ ), nanokristallin ist, und das durch Festkörperreaktion hergestellte  $\text{InTaO}_4$  ( $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$ ) hingegen grobkristallin ist. Trotzdem erreichte das  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$  bessere photokatalytischen Eigenschaften und eine höhere Bildungsrate für  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  als  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$ .

Um die photokatalytische Aktivität der Photokatalysatoren zu erhöhen, wurde  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$  sechs bzw. zwölf Stunden lang in der Kugelmühle behandelt. Die Realbauanalyse zeigte, dass die 6 Stunden lang gemahlene Probe ( $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$ ) deutlich kleinere Kristallite ( $D_{\text{vol}}=41\text{nm}$ ) als die ungemahlene Probe ( $D_{\text{vol}}>100\text{nm}$ ) und etwas höhere Verzerrungen aufweist. Nach 12 Stunden Mahldauer (Probe  $\text{InTaO}_4\text{-12hg}$ ) ergab sich keine erkennbare Veränderung der Kristallitgröße, sondern nur ein stark erhöhtes Maß an Verzerrungen. Die Probe  $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$  zeigte die höchste photokatalytische Aktivität von allen zu dieser Arbeit untersuchten Proben, während die Probe  $\text{InTaO}_4\text{-12hg}$  dahinter zurückblieb. Eine höhere Oberfläche begünstigt die photokatalytische Aktivität (dominant für  $\text{InTaO}_4\text{-6hg}$ ), während sich Verzerrungen, und somit auch Störungen der Oberfläche, stark absenkend auswirken (dominant für  $\text{InTaO}_4\text{-12hg}$ ). Ein ähnliches Zusammenspiel von günstiger Oberflächengröße und einer überwiegend nachteiligen Oberflächenstörung liegt möglicherweise auch der niedrigen Photolyseaktivität des  $\text{InTaO}_4\text{-sg}$  ( $\epsilon_0=0.17\%$ ) im Vergleich zu  $\text{InTaO}_4\text{-ssr}$  ( $\epsilon_0=0.09\%$ ) zugrunde.

Weiterhin wurde die Verbesserung von photokatalytischen Eigenschaften von  $\text{InTaO}_4$  versucht. Dafür wurde eine Dotierung der Probe  $\text{InTaO}_4$ -ssr mit Nickeloxid durchgeführt. Bis 15% Nickeloxid ( $\text{In}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{TaO}_{3.925}$ ) ist die Probe reinphasig und das Zellvolumen nimmt ab. Ab 20% Nickeloxid ( $\text{In}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{TaO}_{3.9}$ ) geht Nickel nicht mehr vollständig in das Gitter und es bilden sich Nebenphasen, wie z.B.  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$ . Um die Oberfläche von  $\text{InTaO}_4$ -ssr zu verändern, wurde diese auch mit  $\text{NiO}_y$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_z$  als Co-Katalysator beladen.

Im Gegensatz zu  $\text{InTaO}_4$ -Proben wurden Apatit-Proben nur über eine Festkörperreaktion hergestellt. Es wurde einerseits reines  $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$  (CCV) synthetisiert, aber andererseits auch das Calcium durch Dotieren mit Silber (Ag-CCV) und Natrium (Na-CCV) teilweise ersetzt oder in homologen Verbindungen durch Strontium (SCV) oder Barium (BCV) vollständig substituiert. Die strukturellen Parameter wurden über eine Rietveld-Verfeinerung aus den Pulverdaten ermittelt. Wie in Chlorapatit liegen die Halogen-Ionen X (hier  $\text{X} = \text{Cl}$ ) innerhalb der Kanäle, die durch die Kationen M auf der Wyckoff-Position 6h gebildet werden, aber außerhalb von den Dreiecken aus diesen Kationen (hier  $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  oder  $\text{Ba}^{2+}$ ). Im Fall von SCV und BCV lassen sich die Positionen von X ziemlich gut in der Lage (0, 0, 0) lokalisieren. Die Verteilung von Cl im Falle des CCV ist komplexer. Die Fourier-Analyse der Elektronverteilung zeigte, dass die Chlor-Ionen über verschiedene Lagen xyz ( $x, y \approx 0.03, z = 0 \dots 0.25$ ) mit verschiedener Besetzungswahrscheinlichkeit verteilt sind.

Nur CCV-Apatit wurde mit Silber und Natrium dotiert und das Calcium dadurch teilweise zu  $\text{Ca}_{10-x}\text{A}_x(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_{2-x}$  ( $\text{A} = \text{Ag}^+, \text{Na}^+$ ) ersetzt. Die Struktur wurde anhand des gleichen Modells wie beim CCV verfeinert. Bis  $x = 25\%$  ( $\text{Ca}_{9.75}\text{Na}_{0.25}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_{1.75}$ ) Natrium bzw. 20% Silber ( $\text{Ca}_{9.8}\text{Ag}_{0.2}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_{1.8}$ ) ist die Probe reinphasig. Die Split-Positionen für Chlor werden für Na-CCV und Ag-CCV auch gebraucht, um die Beugungsdiagramme adäquat zu beschreiben, auch wenn dieses hier etwas besser lokalisiert erscheint.

Alle Apatit-Proben wurden ohne Co-Katalysator verwendet. Sie zeigten eine Aktivität für die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff unter UV-Bestrahlung. Dies bedeutet, dass die Oxidations- und Reduktionsstärke hoch genug ist, um die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff zu ermöglichen, und darüber hinaus besitzen die Oberflächen eine katalytische Fähigkeit für die Bildung von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ .

$\text{InTaO}_4$  und die mit Nickeloxid und Silberoxid beladenen  $\text{InTaO}_4$  Verbindungen zeigten unter UV-Bestrahlung eine geringere Aktivität als der undotierte und nicht beladene Katalysator,

was darauf schließen lässt, dass in diesem Fall die Co-Katalysatoren unnötig oder nicht ausreichend konditioniert sind.

Ein Zusammenhang von katalytischer Aktivität und Realbau ist in dieser Arbeit nicht zuverlässig zu erkennen. Die Proben von  $\text{InTaO}_4$ -ssr, die mit 10% und 20% Nickel dotiert wurden, zeigen gleiche Kristallitgröße aber unterschiedliche photokatalytische Aktivität. Die Probe mit 15% Nickel dotiert zeigt sogar eine geringere Aktivität als  $\text{Ni10\%-InTaO}_4$ -ssr und  $\text{Ni20\%-InTaO}_4$ -ssr, obwohl die Kristallitgröße deutlich kleiner ist. Ein Zusammenhang zwischen Verzerrungen und Aktivität kann aber nach Daten aus gemahlenden Proben vermutet werden.

Bei Apatit steigt die photokatalytische Aktivität bei Substituierung von Calcium in CCV durch Sr und Ba mit der Größe der zweiwertigen Kationen an. Barium-Apatit zeigte eine bessere Aktivität als SCV und CCV zur Spaltung von Wasser zu  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$ , aber ab einer bestimmten Zeit wurde die Oberfläche bei BCV degradiert.

Die photokatalytische Aktivität steigt auch durch Dotierung mit Natrium und Silber an. Die beste photokatalytische Aktivität bei den Apatit-Verbindungen wurde bei mit  $x = 20\%$  Natrium dotiertem Ca-Apatit gefunden.

Zum Schluss wurde ein Vergleich zwischen den beiden Familien von Photokatalysatoren gegeben. Die besten Photokatalysatoren aus diesen Familien, die zu dieser Arbeit synthetisiert wurden, sind sechs Stunden gemahlene  $\text{InTaO}_4$ -ssr bzw. mit  $x = 20\%$  Natrium dotierter Calcium-Apatit. Diese zeigten  $\text{H}_2$ -Bildungsraten von  $6,3 \mu\text{mol/h}$  bzw.  $2,4 \mu\text{mol/h}$ .

Manche Proben zeigten eine Absenkung der Bildungsrate von Wasserstoff im Laufe der Zeit bei Bestrahlung mit UV-Licht. Dies sieht man z.B. bei der Probe von mit 15% Nickel dotiertem  $\text{InTaO}_4$  und bei der Apatit-Probe BCV. Dieses Phänomen könnte eine kontinuierliche Degradation sein, die zu einer stärkeren Rekombination der Ladungsträger führt.

Das schwierigste Problem der Photokatalyse ist die schnelle Rekombination von getrennten positiven und negativen Ladungen, das gelöst werden muss, um effiziente Photokatalyse zu erhalten. Diesem Problem widmen sich viele Arbeiten, insbesondere über Systeme zur Energieumwandlung durch sichtbares Licht, nur einem Teilschritt der photochemischen Energieumwandlung. Dabei werden teure Elektronendonoren oder -akzeptoren als sog. opfernde Systeme verwendet, die den jeweils zweiten Schritt übernehmen sollen, um das Problem der Rekombination der Ladungsträger durch eine bevorzugte Reaktion mit dem

---

jeweiligen Reagens zu reduzieren. Solche Modellreaktionen zur photochemischen Umwandlung sollten in Zukunft zu einem optimalen System zur Umwandlung der Photoenergie erweitert werden.

## Verwendete Chemikalien

Die Chemikalien, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden, sind:

- Indiumoxide ChemPur/ 99.90%
- Tantalum(V)oxide ChemPur/ 99.99%
- Tantalum(V)ethoxide Aldrich/ 99.98%
- Indium(III)acetylacetonate ABCR/ 98%
- Nickeloxide Kristallhandel Kelpin/ 99.995%
- Vanadin(V)-oxide Merck/ >99.00%
- Calciumcarbonat Merck/ 99.00%
- Natriumchloride Flucka/ >99.50%
- Silver Chloride ChemPur/ 99.00%
- Silver Nitrate ChemPur/ 99.90%
- Nickel(II) Nitrate Hexahydrat Fluka/ >99.00%
- Essigsäure Sigma-Aldrich/ >99.90%
- Ethylendiamin Sigma-Aldrich/ >99.80%

**Literaturverzeichnis**

- [1]:Zou Zhigang, Ye Jinhua, Sayama Kazuhiro, Arakawa Hironori, *Nature* 414, (2001) 625-627.
- [2]:Tausch, M.; Wöhrle, D.; *PdN-Ch.*, 3, (1989), 38, 37-46.
- [3]:Serpone, N.; Pelizzetti, E.; *Photocatalysis-Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, New York, (1989).
- [4]:Kisch, H.; Künne, R.; *Photocatalysis by semiconductor powders-preparative and mechanistic aspects*, in: *Photochemistry and Photophysics*, J. Rabek, ed., CRC Press Inc., (1991), S. 131-175.
- [5]:Ameta s. C., Ameta R., Vardia J., Ali Z., *Photocatalysis*, *Journal of Indian Chemistry Society*, 76 (1999) 281-287.
- [6]:Yamazaki s., Matsunaga s., Hori k, *Water Research*, 35 (4) (2001) 1022-1028.
- [7]:Rasaiah j., Hubbard j., Rubin r., Lee S. h., *Journal of Physical Chemistry*, 94 (1990) 652-662.
- [8]:Wöhrle, D.; Tausch, M.W.; Stohrer, W.-D.; *Photochemie- Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH, Weinheim, (1998).
- [9]:Kisch, H.; Macyk, W.; *Nachr. Chemie*, 50 (2002) 1078-1082.
- [10]:Cunningham J., Sedlak P., *journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 77 (1994) 255-263.
- [11]:Brezova V., Blazkova A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 109 (1997) 177-183.
- [12]:Hachem C., Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M., *Dyes and Pigments*, 49 (2001) 117-125.
- [13]:Piscopo Antoine, Robert Didier, Weber Jean Victor; *Applied Catalysis B: Environmental*, 35 (2001) 117-124.
- [14]:Serpone Nich, Pelizzetti Ezio; *Photocatalysis Fundamentals and Applications* p 315 (1989).
- [15]:Matsushima Shigenori, Nakamura Hiroyuki, Arai Masao and Kobayashi Kenkichi; *Chemistry Letters* Vol.32, No.1 (2003).
- [16]:Dare-Edwards M.P., Goodenough J.B., Hamnett A., Nicholson N.D.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 77 (1981) 643.
- [17]:Kisch, H.; Künne, R.; *Photocatalysis by semiconductor powders-preparative and*

mechanistic aspects, in: Photochemistry and Photophysics, J. Rabek, ed., CRC Press Inc., S. (1991) 131-175.

[18]:Torck B., Catalyse acido-basique, Technique de l'ingénieur, J 1200.

[19]:Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. and Bahnemann D, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", Chem. Rev. 95 (1995) 69 – 96.

[20]:Hoffmann A. J., Carraway E. R. and Hoffmann M. R., "Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides on quantum-sized semiconductor colloids", Environ. Sci. Technol. 28 (1994) 776 – 785.

[21]:Kormann C., Bahnemann D. W. and Hoffmann M. R., "Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and desert sand", Environ. Sci. Technol. 22 (1988) 798 – 806.

[22]:Dionysiou D., Suidan M., Bekou E., Baudin I., Laine, J., Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, Applied Catalysis B: Environmental, 26 (2000) 153-171.

[23]:Muneer M., Theurich J., Bahnemann D., Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron, Res. Chem. Intermed., 25 (7) (1999) 667-683.

[24]:Malato S., Blanco J., Richter C., Curco D., Gimenez J., Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification: a comparison with a medium concentrating solar collector, Water Science Technology, 35 (4) (1997) 157-164.

[25]:Palmisano L., Sclafani A.; Thermodynamics and kinetics for heterogeneous photocatalytic processes, Heterogeneous Photocatalysis, Wiley series in photoscience and photoengineering, vol 3 (6) (1997) 109-132.

[26]:Wayne, P.P.: Principles and Applications of Photochemistry; Oxford University Press (1988).

[27]:Scheller Matthias, Dissertation 2001; Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität.

[28]:Harneit O. und Hk. Müller-Buschbaum InTaO<sub>4</sub> und GaTaO<sub>4</sub> mit geordneter und ungeordneter Metallverteilung J. Alloys and Compounds 194 (1993) 101

[29]:Keeling R.; Acta crystallogr. [Copenhagen] 10 (1957) 209.

[30]:BY R. D. SHANNON; Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides; *Acta Cryst.* (1976). A32, 751

[31]:Chang Hyunju, Kong Kijeong, Choi Yong Soo, In Eunjeong, Choi Youngmin, Baeg Jin-Ook, Moon Sang-Jin; Chemical Physics Letters 398 (2004) 449-452.

[32]:Liebertz J.; Acta Cryst. B28 (1972) 3100.

[33]:Arai Y.; Chemistry of Powder Production, Chapman und Hall, London (1996).

- [34]:Schwarz J. A., „Methods for preparation of catalytic materials“, Chem. Rev. 95 (1995) 477-510.
- [35]:Nicolaon G. A. and Teichner S. J.; „Sur une nouvelle méthode de préparation de xérogels et d'aérogels de silice et leurs propriétés texturales“, Bull. Soc. Chim. Fr., 1900-1906 (1968).
- [36]:Sanchez C. and Livage J.; „Sol-Gel chemistry from metal alkoxide precursors“, N.J. Chem. 14 (1990) 513.
- [37]:Elliott J.C., „Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates“, Inorganic chemistry, Volume 18, Elsevier, Amsterdam (1994).
- [38]:Schroeder H.E., „Orale Strukturbiologie, Struktur u. Funktion normaler Hart- u. Weichgewebe d. Mundhöhle“. Thieme, unveränd 2. Aufl, Stuttgart, New York (1982).
- [39]:LeGeros R.Z., „Calcium phosphates in Oral biology and medicine“. Monographs in Oral Science, Volume 15, Karger, Basel (1991).
- [40]:Krischner H.; „Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode“, Vieweg, ISBN: 3-528-48324-5, (1994).
- [41]:Schwedt, G. Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis; Wiley/VCH: Weinheim, (1995).
- [42]:Allmann Rudolf, Röntgenpulverdiffraktometrie (Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung).
- [43]:Haber Korn, R. Röntgenbeugung Erlay\_FormFit (2002).
- [44]:Bruker AXS (2003): TOPAS v2.1: General Profile and Structure analysis software for powder diffraction data, User manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.
- [45]:Poth J. Combustion-Synthesen nanoskaliger Perowskitkeramiken, Dissertation, universität des Saarlandes (1999).
- [46]:Oliver Bartels, Dissertation, Bremen im Dezember (2003).
- [47]:Kubelka P. und Munk F; Z. Techn. Phys. 593 (1931) 12.
- [48]:Advanced Spectroscopy Software Package (ASSP)for UV WinLab, Version 2.00, perkinElmer, Waltham, Massachusetts, USA, (2000).
- [49]:Kortüm G., Braun W. und Herzog G., Angew. Chem. 75 (1963) 653.
- [50]:Pitschke W., Mattern N., Hermann H.; Powder Diffraction 8 (1993) 223-228.
- [51]:Collazo J., hermann H., Pitschke W., Wetzig K.; J. Appl. Cryst. 30 (1997) 312-319.
- [52]:West, A.R.; Grundlagen der Festkörperchemie, VCH-Verlag Weinheim, S. 276-277 (1992).
- [53]:Ye Jinhua, Zou Zhigang, Matsushia Akiyuki, International Journal of Hydrogen Energy

28 (2003) 651-655.

[54]:Kaneko M., Okura I. (Eds.); Photocatalysis Science and Technology (2002), p69.

[55]:Beck Horst P., Douiheche Maoiheb, Haberkorn Robert, Kohlmann Holger, Solid State Sciences 8 (2006) 60-70.

[56]:Douiheche M.; Synthèse, caractérisation et étude structurale des chlorapatites vanadocalcique différemment substituées (2002).

[57]:Gopel R., Calvo C., Z. Kristallogr. Kristallgeo. Kristallphys., Kristallchem. 137 (1973) 67.

[58]:E.R., Kummel F.A., American Mineralogist 55 (1970) 170.

[59]:Kohlmuller R., Perraud J., Bull. Soc. Chim. De France 3, 5 (1964),(2): Klement R., Harth R., Chem. Ber. 94 (1961) 152.

[60]:Ehrenberg H., Theissmann R., Gassenbauer Y., Knapp M., Wltschck G., Weitzel H., Fuess H.; J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) 8573-8581.

[61]:Christy A.G., Henning P.A., Lidin S.A.; J. Solid State Chem. 156 (2001) 88-100.

[62]:Wu P., Zeng Y. Z., wang C. M., Biomaterials 25 (6) (2003) 1123-1130.

[63]:Prener J.S.; J. Solid State Chem. 3 (1971) 49-55.

[64]:Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, diverse Bände.