

Synthese und Charakterisierung anorganischer photokatalytisch aktiver Halbleitermaterialien



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Fakultät für Chemie und
Pharmazie

der Universität Regensburg

vorgelegt von

Dominik Gigl

aus Zwiesel

im Jahr 2021

Einreichung des Promotionsgesuches: 01.03.2021

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.

Die praktischen Arbeiten wurden von November 2013 bis November 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Arbeitskreis Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 29.04.21

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Apl. Prof. Dr. R. Müller

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. A. Pfitzner

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. R. Wehrich

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. F.-M. Matysik

Die Erfahrung ist wie eine Laterne im Rücken, sie beleuchtet stets nur das Stück Weg, das wir bereits hinter uns gebracht haben.

Konfuzius, chinesischer Philosoph

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einer Vielzahl an Personen bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

Zuerst gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Gelegenheit diese Arbeit anfertigen zu dürfen und außerdem für die gute fachliche Unterstützung und den großen Freiraum, der mir für die Forschungsaufgaben gewährt wurde.

Frau Dr. Matina Andratschke für die große Hilfe zum Thema Pulverdiffraktometrie und die angenehmen Gespräche.

Herrn Dr. Marc Schlosser für die große Hilfe bei Fragen aller Art und der guten Zusammenarbeit bei der Betreuung von Praktika.

Frau Bianca Frömel und Katharina Trögl für die geduldige Hilfe bei organisatorischen Anliegen und die nette Arbeitsatmosphäre.

Frau Ulrike Schließl für die Messungen der thermischen Analysen und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Herrn Florian Truska für die Unterstützung beim Aufbau neuer Apparaturen und anderen Belangen, die die Ausstattung des Lehrstuhls betrafen.

Herrn Severin Bauer und Dr. Max Vilsmeier für die ausgezeichnete Laborgemeinschaft.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls von Prof. Dr. Arno Pfitzner für die stets gute Zusammenarbeit, die gute Arbeitsatmosphäre, für nette und anregende Gespräche, für die mittägliche Schafkopfrunde, die half den Kopf frei zu bekommen und auch für private Unternehmungen: Frau Daniela Garcia, Frau Freya von Krziwanek, Frau Latisha Mainka, Frau Heidi Paulus, Frau Carola Prockl, Frau Dr. Sharareh Arab Bagheri, Herrn Florian Buchecker, Herrn Dr. Thomas Buchecker, Herrn Dr. Stephan Dankesreiter, Frau Dr. Viktoria Enzmann, Herrn Sebastian Fäth, Herrn Dr. Dominik Frank, Herrn Dr. Daniel Friedrich, Frau Dr. Claudia De Giorgi, Herrn Dr. Sebastian Greil, Herrn Dr. Sebastian Haumann, Herrn Dr. Sebastian

Huber, Herrn Dr. Christian Klimas, Frau Dr. Ria Mandal, Herrn Christoph Meier, Herrn Maximilian Obermeier, Herrn Dr. Philipp Peter, Herrn Dr. Constantin Pompe, Herrn Dr. Thomas Rödl, Herrn Dr. Stephan Rommel, Herrn Dr. Jan Rothballer, Herrn Dr. Thomas Rothenaigner, Frau Dr. Nadia Rück, Herrn Maximilian Sehr, Herrn Alexander Spengler, Herrn Samuel Amadeus Tragl, Herrn Dr. Christoph Vitzthumecker, Herrn Sebastian Waldinger, Frau Dr. Verena Winkler und Herrn Wenjie Yan.

Den Mitgliedern des Graduiertenkollegs GRK 1626 chemische Photokatalyse für die freundliche Aufnahme und die Beratung in Sachen organische Chemie. Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Burkhard König, Frau Dr. Petra Hilgers, Frau Susanne Schulze und Frau Britta Badziura bedanken.

Allen Mitgliedern des Stammtisches „MB mia is wuascht“, besonders Christoph Körner und Reinhard Kurz, auf die ich mich immer verlassen kann.

Meinen Freunden Jakob Eichinger, Suanne Eichinger, Johanna Greindl, Dr. Julian Greindl, Dr. Julia Greindl-Junghans, Dr. Florian Hastreiter, Veronika Hastreiter und Aaron Schrettenbrunner, die mit mir stets Freud und Leid teilen.

Der größte Dank gilt meiner Familie, Christian Gigl und Ute Bachmann-Gigl, Nadine und Daniel Marquard mit meiner Nichte Valerie Marquard, Romina Gigl und besonders meinen Eltern Johann und Theresia Gigl, deren Unterstützung zu dieser Arbeit geführt hat.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus Quellen direkt, oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher, oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe. Über die im § 25 Abs. 5 vorgesehenen Rechtsfolgen habe ich Kenntnis.

Regensburg, 01.03.21

Dominik Gigl

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Wichtige Eigenschaften von Halbleitern für die Photokatalyse	9
2.1	Photokatalytische Reaktion mit einem heterogenen anorganischen Halbleiter	9
2.2	Energiebänder im Halbleiter	10
2.3	Lage der Bandlücke und das Fermi-Niveau	12
2.4	Größeneffekte und Ladungstrennung	14
3	Experimenteller Teil	17
3.1	Verwendete Chemikalien	17
3.2	Synthese von SnWO_4	18
3.3	Synthese von $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$	19
3.4	Synthese von $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$	20
3.5	Synthese von $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Sn, Mn, Ni, Co, Fe}$)	20
3.6	Synthese von $M_xT_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Mischreihen ($M = \text{Mn, Ni; T} = \text{Fe, Ni, Co}$)	21
3.7	Synthese von $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikeln ($M = \text{Mn, Ni, Co, Fe}$)	22
3.8	Synthese von TaON und Ta_3N_5	24
3.9	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	27
3.10	Diffuse Reflexionsspektroskopie (DRS)	27
3.11	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	29
3.12	Photokatalytische Performance	29
3.13	Thermische Analysen	33
3.14	Gaschromatographie	33
4	Ergebnisse und Diskussion	34
4.1	SnWO_4	34
4.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	35
4.1.2	Diffuse Reflexionspektroskopie DRS	38
4.1.3	Rasterelektronenmikroskopie REM	39

4.1.4	Photokatalytische Performance	40
4.2	PbTi_(1-x)Ni_xO_(3-x)	46
4.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	47
4.2.2	Diffuse Reflexionspektroskopie DRS	49
4.2.3	Rasterelektronenmikroskopie REM	51
4.2.4	Photokatalytische Performance	52
4.3	Sn₂Nb_xTa_(2-x)O₇	56
4.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	57
4.3.2	Diffuse Reflexionspektroskopie DRS	59
4.3.3	Rasterelektronenmikroskopie REM	62
4.3.4	Photokatalytische Performance	63
4.4	MNb₂O₆ (M= Sn, Mn, Ni, Co, Fe)	67
4.4.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	68
4.4.2	Diffuse Reflexionspektroskopie DRS	70
4.4.3	Rasterelektronenmikroskopie REM	73
4.4.4	Photokatalytische Performance	74
4.5	M_xT_(1-x)Nb₂O₆ Mischreihen (M = Mn, Ni; T = Fe, Ni, Co)	79
4.5.1	Mn _x Fe _(1-x) Nb ₂ O ₆	80
4.5.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	80
4.5.1.2	Diffuse Reflexionspektroskopie DRS	82
4.5.1.3	Rasterelektronenmikroskopie REM	84
4.5.1.4	Photokatalytische Performance	85
4.5.2	Mn _x Ni _(1-x) Nb ₂ O ₆	88
4.5.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	88
4.5.2.2	Diffuse Reflexionspektroskopie DRS	91
4.5.2.3	Rasterelektronenmikroskopie REM	93
4.5.2.4	Photokatalytische Performance	94
4.6	MNb₂O₆ Nanopartikel (M= Mn, Ni, Co, Fe)	97
4.6.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	98
4.6.1.1	MnNb ₂ O ₆ Nanopartikel	98
4.6.1.2	NiNb ₂ O ₆ Nanopartikel	103
4.6.1.3	CoNb ₂ O ₆ Nanopartikel	106
4.6.1.4	FeNb ₂ O ₆ Nanopartikel	109
4.6.2	Diffuse Reflexionspektroskopie DRS	114
4.6.3	Rasterelektronenmikroskopie REM	116
4.6.4	Photokatalytische Performance	117
4.7	TaON und Ta₃N₅	121
4.7.1	TaON	121

4.7.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	122
4.7.1.2	Diffuse Reflexionspektroskopie DRS	125
4.7.1.3	Rasterelektronenmikroskopie REM	126
4.7.1.4	Photokatalytische Performance	128
4.7.2	Ta ₃ N ₅	131
4.7.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	132
4.7.2.2	Diffuse Reflexionspektroskopie DRS	133
4.7.2.3	Rasterelektronenmikroskopie REM	135
4.7.2.4	Photokatalytische Performance	135
4.7.3	Photokatalytische Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin	138
5	Zusammenfassung und Ausblick	141
6	Literaturverzeichnis	147
7	Anhang	156

1 Einleitung

Im Rahmen der Energiewende wird weltweit versucht den CO₂ Ausstoß zu verringern, um den Prozess der globalen Erwärmung nicht weiter zu beschleunigen. Zum Erreichen dieses Ziels ist es unabdingbar den Verbrauch an fossilen Brennstoffen zu verringern. Zusätzlich wurde in Deutschland 2011 der Ausstieg aus der Kernenergie beschlossen. Durch den Wegfall solcher großen Energielieferanten ist es nötig Alternativen zu schaffen. Eine nachhaltige Lösung dieser Problematik ist der Einsatz regenerativer Energien. Darunter versteht man beispielsweise die Nutzbarmachung von Geothermie, Windenergie, Biomasse, oder speziell Biogas und Wasserkraft. Des Weiteren stellt die Sonne eine unbegrenzt nutzbare Energiequelle dar. Gut etabliert ist z. B. die Umwandlung der Sonnenenergie in thermische Energie in thermischen Solaranlagen, die wiederum nach Bedarf in elektrische oder mechanische Energie umgewandelt werden kann [1]. Die Umwandlung von Lichtenergie mit Solarzellen in Strom wird ebenfalls schon seit Jahrzehnten angewandt. Für diesen Prozess werden siliziumbasierte Halbleiter verwendet, die in der Lage sind Licht im sichtbaren Bereich des Sonnenlichts zu absorbieren. Bei der Absorption von Licht werden Elektron-Loch-Paare, sogenannte Excitonen, erzeugt. Um mit Hilfe dieser Excitonen elektrischen Strom zu erzeugen, müssen die Ladungsträger getrennt werden. Die Trennung der Ladungsträger erfolgt durch ein internes elektrisches Feld bei einem p-n-Übergang. Ein p-n-Übergang wird durch Dotierung der Halbleiter erzeugt. [1]-[3]. Für diesen Vorgang sind optimale Einstrahlungsbedingungen von Vorteil, die aus verschiedenen Gründen, z. B. Jahreszeiten, nicht immer gegeben sind. Dies könnte zu Engpässen in der Energieversorgung führen, die ausgeglichen werden müssen. Dafür können beispielsweise Energiespeicher verwendet werden. Eine Möglichkeit solche Speicher anzulegen, ist die Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie. Ein wichtiges Mittel dies zu erreichen, stellt die heterogene Photokatalyse mit anorganischen Halbleitern dar. Hierbei können die erzeugten Excitonen beispielsweise zur Spaltung von Wasser verwendet werden, um Sauerstoff und Wasserstoff als Energieträger zu erzeugen. Die photokatalytische Wasserspaltung ist nun schon seit mehreren Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen [4]-[15]. Ein Vorteil gegenüber der homogenen Photokatalyse ist, dass der heterogene Photokatalysator oft relativ leicht von der Produktphase trennbar ist, beispielsweise

1 Einleitung

durch Sedimentation, und eine große Stabilität aufweist. Kernziele sind es (i) Photokatalysatoren zu entwickeln, die im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums Licht absorbieren und (ii) die Effizienz dieser Halbleiter zu steigern, indem bestimmte Materialeigenschaften modifiziert werden.

Die heterogene Photokatalyse mit anorganischen Halbleitern kann viel mehr leisten als nur die Herstellung von chemischen Energiespeichern. Saubere Luft ist ein wichtiges Umweltanliegen der Europäischen Union. Stickoxide NO_x stehen unter anderem als Luftschadstoffe im Fokus. Eine Verringerung dieses Schadstoffes verbessert nicht nur die Luftqualität, sondern beugt auch dem Entstehen von Sekundärschadstoffen, wie Ozon, vor. Mit heterogener Photokatalyse lässt sich die Luftqualität verbessern, indem Luftschadstoffe wie NO_x oder flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds VOC) zu unschädlichen Spezies abgebaut werden. Dies wird im Labor mit einem auf TiO_2 basierenden Katalysator bis zu 80 % erreicht [16]-[19]. Ein Problem, welches bei der heterogenen Photokatalyse auftreten kann, ist der Schritt vom Laborversuch zur praktischen Anwendung. Dies wurde bei der Anwendung dieses TiO_2 Katalysators im Leopold-II-Tunnel 2011-2013 in Brüssel anschaulich gezeigt [20][21]. Zu diesem Zweck wurde der Tunnel mit photokatalytischem Spritzmörtel beschichtet und UV-Lampen zur Bestrahlung eingebaut. Es stellte sich jedoch heraus, dass kein signifikanter Abbau von NO_x stattfand und sich zusätzlich der Schadstoff Formaldehyd bildete. Ersteres kann durch die Passivierung der katalytischen Oberfläche durch Abgaspartikel und eine fehlende Selbstreinigung begründet werden, während Zweites durch die photokatalytische Zersetzung von Additiven des Mörtels und VOC aus dem Abgas zustande kommt. In weiterer Betrachtung der hohen Energiekosten der UV-Beleuchtung wurde festgestellt, dass eine photokatalytische Anwendung dieses Katalysators, der im Labor 80 % Abbau der Zielverbindungen erzielt hat, in Tunneln nicht zu empfehlen ist [20][21]. Dies zeigt, dass die heterogene Photokatalyse in diesem Bereich zwar großes Potenzial aufweist, aber die Umsetzung vom Laborversuch in die Praxis noch Platz für gezielte Untersuchungen bietet.

Neben Luft stellt auch Wasser einen der wichtigsten Rohstoffe unserer Erde dar. Der Erhalt der Verfügbarkeit und Sauberkeit des Wassers sollte aus diesem Grund ein dringendes Anliegen sein. Auch hier kann die heterogene Photokatalyse mit anorganischen Halbleitermaterialien sinnvolle Ansätze bieten. Eine in der Literatur sehr verbreitete Anwendung ist dabei der Abbau von Farbstoffen in wässrigen

1 Einleitung

Lösungen, als Modellreaktion für die Abwasseraufbereitung, oder den Abbau von anthropogenen Spurenstoffen, wie z. B. Medikamentenrückstände, um beispielsweise der Bildung von resistenten Keimen vorzubeugen [22]-[34]. Trotz der vielen verfügbaren Daten findet man selten vergleichbare Ergebnisse, weil die Parameter für diese Modellreaktion in der Literatur keiner einheitlichen Methodik folgen. Es gibt z. B. eine Bandbreite an Farbstoffen, die für diese Reaktionen verwendet werden, wie Rhodamin, Methylorange, oder Methylenblau. Betrachtet man verschiedene Arbeiten, die sich mit dem gleichen Farbstoff Methylenblau befassen, so kann man Unterschiede in der Katalysatorkonzentration, der Methylenblaukonzentration, der Lichtquelle, des Reaktionsgefäßes, der verwendeten Lichtfilter und somit die Bandbreite der verwendeten Wellenlänge, der Messmethode, usw. feststellen. Betrachtet man z. B. die Arbeit von Xiao *et al.* [31] so wurde eine 100 W Wolframlampe mit einem UV cut off Filter für die Bestrahlung einer Methylenblaulösung verwendet, bei Liang *et al.* wurde eine 500 W Halogenlampe mit cut off Filtern bei 420 nm und 760 nm gebraucht [32], oder Li *et al.* haben eine 300 W Hochdruckquecksilberlampe mit einem 420 nm cut off Filter benutzt [33]. Dies macht einen Vergleich der erhaltenen Daten nicht möglich. Ein weiterer wichtiger Faktor beim Methylenblauabbau, der oft nicht beachtet wird, ist die Absorption des Farbstoffes. Das Absorptionsmaximum von Methylenblau liegt bei einer Wellenlänge von etwa 665 nm in Wasser. Bei den oben genannten Beispielen wurde das UV-Licht herausgefiltert und es erfolgte eine Bestrahlung im Bereich dieses Maximums. Dies hat zur Folge, dass Methylenblau-Moleküle elektronisch angeregt werden. Diese angeregten Moleküle können Elektronen an das Leitungsband eines Halbleiters abgeben. So entsteht ein oxidiertes Farbstoffradikal, welches instabil ist und zerfällt. Dies hat ein lichtinduziertes Ausbleichen der Farbstofflösung zur Folge, die nicht im Zusammenhang mit der eigentlichen photokatalytischen Aktivität des zu untersuchenden Halbleiters steht [35]-[37]. Dies wird in der Literatur häufig nicht beachtet, was zur Folge hat, dass beim Betrachten der Ergebnisse dieser lichtinduzierte Bleicheffekt nicht zu vernachlässigen ist und der gemessene Abbau nicht ausschließlich der photokatalytischen Aktivität des Halbleiters geschuldet sein muss.

Ein weiteres Feld in dem die heterogene Photokatalyse mit anorganischen Halbleitern Anwendung findet, ist die komplexe chemische Synthese. Besonders im Bereich der organischen Chemie kommt dieses Verfahren zum Einsatz [38]-[49]. Bei

1 Einleitung

der organischen Synthese ist die Knüpfung neuer Bindungen ein unentbehrliches Mittel zum Aufbau komplexer Produkte. So kann durch heterogene Photokatalyse der Aufbau von C-H-, C-N-, C-C-, C-S-, oder N-H-Bindungen bewerkstelligt werden [43]-[47]. Ein schönes Beispiel für die Entwicklung eines Katalysators, der für den Einsatz in organischen Synthesen geeignet ist, stellt die Verbindung PbBiO_2Br dar. Diese Verbindung wurde zunächst 2009 am Lehrstuhl A. Pfitzner synthetisiert und strukturchemisch aufgeklärt [50]. PbBiO_2Br kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139) mit $a = b = 3.981 \text{ \AA}$, $c = 12.766 \text{ \AA}$ und $V = 202.39 \text{ \AA}^3$. Die Verbindung weist eine Bandlücke von 2.47 eV auf und ist somit für Photokatalyse im sichtbaren Bereich geeignet. Dies wurde für die quantitative Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin verwendet. Auch Nitrobenzolderivate konnten durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht und der Verwendung von PbBiO_2Br als Photokatalysator selektiv hergestellt werden [52]. Zur Optimierung des Katalysators, der bis dahin ausschließlich durch klassische Festkörperreaktion hergestellt wurde, wurden bis 2013 am Lehrstuhl A. Pfitzner neue Synthesewege erschlossen. So konnte gezeigt werden, dass durch eine Dispersionsmethode und Präzipitationsmethode die Eigenschaften von PbBiO_2Br -Partikel so steuerbar sind, dass die photokatalytische Aktivität beträchtlich gesteigert wird [51]. Diese Optimierung des Photokatalysators PbBiO_2Br ebnete den Weg für die Anwendung bei einer stereoselektiven Alkylierungsreaktionen eines chiralen McMillan-Amins [53]. Stereoselektive Reaktionen in Verbindung mit einem heterogenen Photokatalysator sind ein innovatives Forschungsgebiet, für das es nicht viele Beispiele gibt. Aber auch in diesem Anwendungsbereich der heterogenen Photokatalyse mit anorganischen Halbleitern gibt es ungelöste Probleme. So gibt es kaum analytische Werkzeuge, um die Prozesse zwischen Edukt und Katalysatoroberfläche zu beobachten, was zur Folge hat, dass viele mechanistische Fragen ungeklärt sind. Außerdem ist es oft schwierig zu sagen, ob nun tatsächlich eine rein heterogene Katalyse stattgefunden hat, oder ob sich Spuren des Katalysators während der Reaktion in Lösung befanden [49].

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von photokatalytisch aktiven Halbleitermaterialien und der Vergleich deren katalytischer Aktivität. Dies wurde durchgeführt, um vielversprechende Kandidaten zu finden, die ebenso wie PbBiO_2Br , für komplexe organische Reaktionen nutzbar sein könnten. Dabei wurde

1 Einleitung

besonderes Augenmerk auf die Absorption von sichtbarem Licht und chemische Stabilität gelegt. Aufgrund der oft unterschiedlichen experimentellen Bedingungen in der Literatur, die bei katalytischen Reaktionen zu finden sind, wurde in dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk die Verwendung einer vergleichbaren Modellreaktion gelegt. Für diese Modellreaktion wurde der Abbau von Methylenblau gewählt, der unter identischen Bedingungen stattfand. Die synthetisierten Halbleitermaterialien wurden auf folgende Charakteristika untersucht: Absorptionseigenschaften, Partikelmorphologie, photokatalytische Aktivität und Stabilität. Zur Verbesserung der photokatalytischen Aktivität ausgewählter Verbindungen wurde die Oberflächenvergrößerung, z. B. durch Synthese von Nanopartikeln untersucht.

2 Wichtige Eigenschaften von Halbleitern für die Photokatalyse

2.1 Photokatalytische Reaktion mit einem heterogenen anorganischen Halbleiter

Bereits 1972 konnten Fujishima und Honda zeigen, dass mit Hilfe einer Halbleiterelektrode und Licht Wasser gespalten werden kann [54]. Im Folgenden soll die Reaktionsabfolge mit einem anorganischen Halbleiter als Katalysator und Licht beschrieben werden. Diese ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

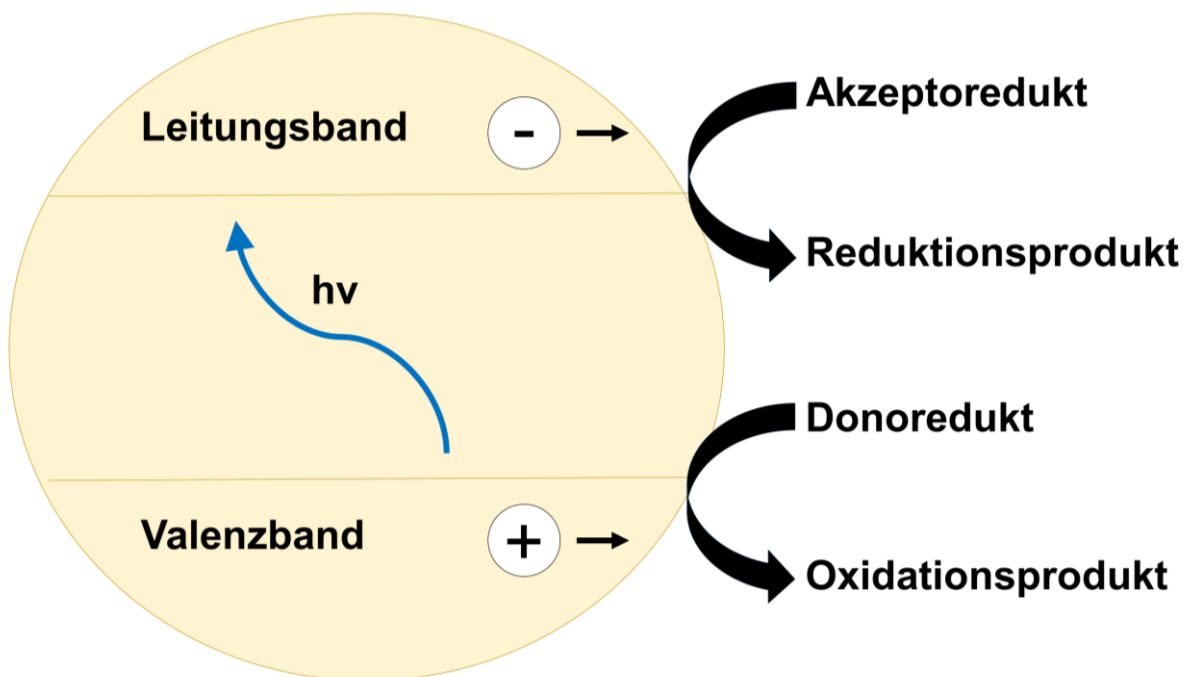


Abbildung 1: Schematische Darstellung von photokatalytischen Redoxreaktionen an einer anorganischen Halbleiteroberfläche (nach Ref. [55])

Als Ausgangssituation befinden sich Halbleiterpartikel in einem Lösungsmittel suspendiert. In diesem Lösungsmittel können Akzeptoredukt und Donoredukt gelöst sein. Wird nun der anorganische Halbleiter mit Licht angeregt, das eine größere Energie als die Bandlücke aufweist, so entstehen Elektronen-Loch-Paare, sog. Excitonen. Diese Elektron-Loch-Paare können nun strahlungsfrei, durch Abgabe von Wärme rekombinieren, oder durch Freisetzung von elektromagnetischen Wellen wieder in den Ausgangszustand zurückfallen. Letzterer Vorgang kann durch sog.

2 Wichtige Eigenschaften von Halbleitern für die Photokatalyse

Oberflächenzuständen begünstigt werden [55]. Bei Oberflächenzuständen handelt es sich um lokale elektronische Zustände innerhalb der Bandlücke. Solche Zustände werden zum Beispiel durch Defekte in der Kristallstruktur erzeugt. Steht in der Suspension ein Reaktionspartner zur Verfügung, können die Exzitonen an Redoxreaktionen teilnehmen. Liegt ein Donoredukt vor, kann eine Oxidationsreaktion ablaufen. Enthält die Suspension ein Akzeptoredukt, kann eine Reduktion ablaufen (interfacial electron transfer IFET) (Abbildung 1; [55]). Damit ein IFET stattfinden kann, muss das angeregte Elektron energetisch höher liegen als das energetische Niveau des Akzeptoredukts. Im Falle einer Oxidation muss das energetische Niveau des Donoredukts energetisch höher liegen als das Energieniveau des Lochs. Unter diesen Umständen kommt es zur Bildung der entsprechenden Reaktionsprodukte (s. Abbildung 1). Wie gut diese Redoxprozesse ablaufen hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie Energie und Intensität des einfallenden Lichtes, der Bandlücke des Halbleiters, der Oberfläche des Halbleiters, energetische Position der Bandlücke, der Potentiale der Edukte oder der Lebensdauer der Exzitonen. Die Wichtigsten dieser Faktoren werden in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

2.2 Energiebänder im Halbleiter

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, ist die Überwindung der Bandlückenenergie, oder „Bandlücke“ eine Voraussetzung für das Erzeugen von Exzitonen, die im Rahmen eines IFET an Redoxreaktionen teilnehmen können. Die Bandlücke resultiert aus der Bandstruktur eines Festkörpers. Die Bandstruktur beschreibt energetisch erlaubte und verbotene Zustände von Elektronen [56][57]. Die in der Bandstruktur enthaltenen Zustände, die energetisch erlaubt sind, bezeichnet man als „Valenzband“ (valence band, VC) und Leitungsband (conduction band, CB). Das Valenzband beinhaltet die energetisch am höchsten liegenden, mit Elektronen besetzten Zustände, während das Leitungsband die Gesamtheit an unbesetzten Zuständen darstellt, die energetisch über dem Valenzband liegen. Die verbotene Zone zwischen diesen Zuständen wird als „Bandlücke“ (band gap, BG) bezeichnet [56]. Um ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband anzuregen, muss mindestens der Energiebetrag ΔE_{BG} der Bandlücke zugeführt werden (Gl. (1)). Dieser Prozess kann beispielsweise durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen, also Licht,

2 Wichtige Eigenschaften von Halbleitern für die Photokatalyse

erfolgen. Die Energie der Bandlücke wird in der Literatur oft in der Einheit [eV] oder [nm] angegeben. Die Einheit der Bandlückenenergie ΔE_{BG} kann nach Gl. (1) umgerechnet werden [58]; [63]. Dabei handelt es sich bei c um die Lichtgeschwindigkeit bei h um das Planck'schen Wirkungsquantum, bei λ um die Wellenlänge und bei ν um die Frequenz.

$$\Delta E_{BG} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

Es gibt zwei unterschiedliche Arten von Bandlücken, die direkte Bandlücke und die indirekte Bandlücke. Bei der direkten Bandlücke ändert sich nach dem Übergang nur die Energie des Elektrons, während sich bei einer indirekten Bandlücke zusätzlich der Impuls des angeregten Elektrons ändert. Eine direkte Bandlücke kann beispielsweise an einer scharfen Absorptionskante bei der UV/Vis Spektroskopie erkannt werden. Beim indirekten Übergang handelt es sich um einen Zweiphotonenprozess, wodurch der Vorgang langsamer und somit unwahrscheinlicher wird, was zu einer geringeren Effizienz bei der Lichtabsorption führen kann [59].

Zur Vereinfachung wird die Bandstruktur oft im Bändermodell dargestellt. Dabei wird das Valenz- und Leitungsband als Box dargestellt und dazwischen befindet sich die Bandlücke (s. Abbildung 2). Innerhalb der Bandlücke befindet sich das Fermi-Niveau. Am Fermi-Niveau beträgt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons $\frac{1}{2}$. Bei undotierten Halbleitern befindet sich das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke. Dieses verschiebt sich durch p-Dotierung in Richtung Valenzband und durch n-Dotierung in Richtung Leitungsband [63].

Die Bandstruktur wird ausschließlich durch die Art der Atome im Kristall und die Kristallstruktur bestimmt. Dies bedeutet, dass ein Material, welches aus den gleichen Elementen aufgebaut ist, durch unterschiedliche Kristallstrukturen unterschiedliche Bandlücken besitzt. Ein prominentes Beispiel dafür ist TiO_2 . TiO_2 kristallisiert als Rutil (Raumgruppe $P4_2/mmm$ [60]), als Anatas (Raumgruppe $I4_1/amd$ [61]) und Brookit (Raumgruppe $Pbac$ [62]). Diese unterschiedlichen Modifikationen weisen eine Bandlücke von 3.0 eV, 3.2 eV und 3.1 eV auf (410 nm, 385 nm und 400 nm) [63]. Dies zeigt, dass die Modifikation einer Verbindung einen beträchtlichen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften hat und bei der Untersuchung von anorganischen Halbleitermaterialien zum Zweck der Photokatalyse berücksichtigt werden muss.

2 Wichtige Eigenschaften von Halbleitern für die Photokatalyse

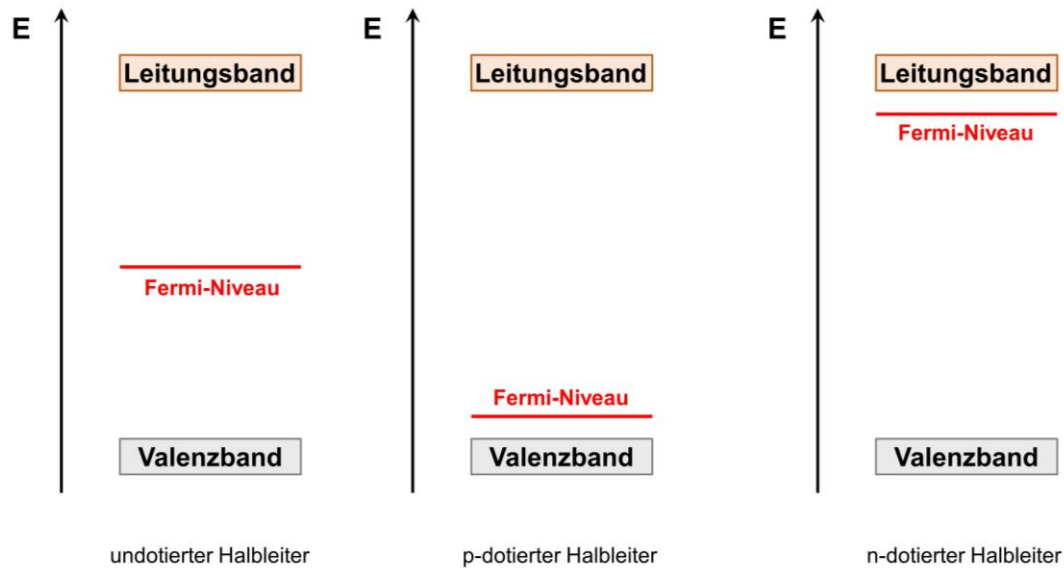


Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung der Bandstruktur eines Halbleiters gemäß dem Bändermodell (nach Ref. [55])

2.3 Lage der Bandlücke und das Fermi-Niveau

Möchte man in einer Halbleitersuspension mit vorgegebenen Edukten eine Redoxreaktion mit Exitonen durchführen ist die Lage der Bandlücke ausschlaggebend, da die entsprechenden Energieebenen auf die Edukte abgestimmt sein müssen oder umgekehrt (vgl Kapitel 2.1). Abbildung 3 zeigt die energetische Lage der Bandlücke verschiedener anorganischer Halbleiter in Bezug auf die Spaltung von Wasser [64]. Diese Auswahl stellt nur einen geringen Auszug der enormen Vielzahl an anorganischen Halbleitermaterialien dar. Es zeigt sich, dass Bi_2O_3 trotz seiner relativ großen Bandlücke nicht in der Lage ist Wasser zu spalten, da die Leitungsbandkante unterhalb des benötigten Potentials liegt, sprich die angeregten Elektronen weisen nicht genügend Energie auf um Protonen zu reduzieren. Am Beispiel CdO und CdS kann man erkennen, dass bei unterschiedlichen Elementzusammensetzung nicht nur die Bandlückenenergie unterschiedlich sein kann, sondern auch die absolute Lage der Bänder. So ist CdS für die Wasserspaltung einsetzbar, CdO jedoch nicht. Anatas und Rutil weisen, wie in 2.2 beschrieben, nicht nur eine unterschiedliche Bandlücke auf, sondern die Lage der Bänder ist aufgrund der unterschiedlichen Modifikation leicht verschoben. Aufgrund der großen Bandlücke wäre eine Wasserspaltung jedoch möglich. WO_3 weist eine ebenso große Bandlücke auf wie CdS , jedoch ist diese so verschoben,

2 Wichtige Eigenschaften von Halbleitern für die Photokatalyse

dass dieses Material keine Protonen reduzieren kann. Dies zeigt, dass auch bei ähnlicher Bandlücke die Einsatzmöglichkeiten für photokatalytische Reaktionen sehr unterschiedlich sein können.

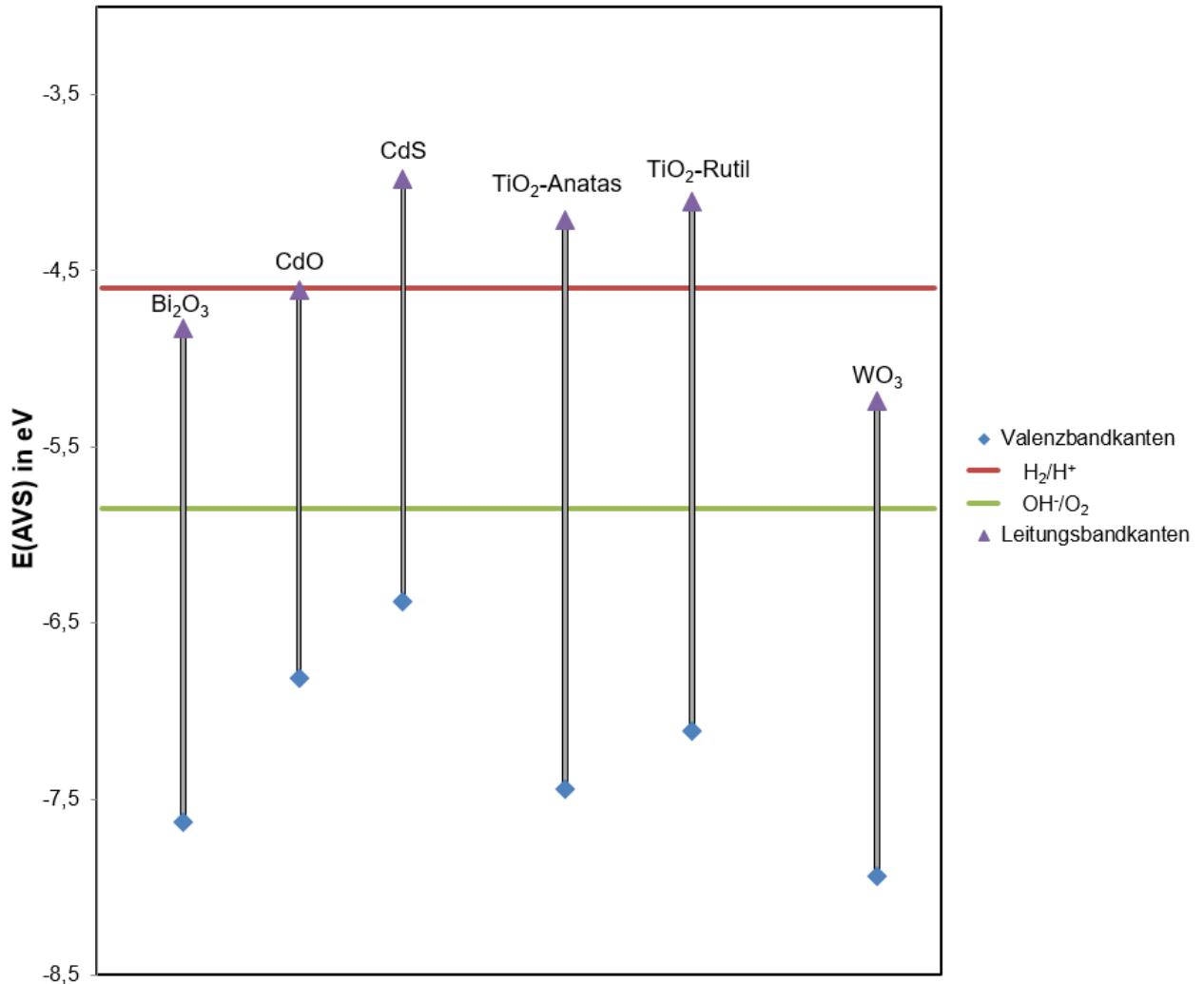


Abbildung 3: Lage der Bandlücke verschiedener anorganischer Halbleiter in Bezug auf die Spaltung von Wasser (Werte aus [64])

Nun gibt es verschiedene Möglichkeiten die Position der Bänder zu bestimmen. Eine Möglichkeit ist die rechnerische Bestimmung der Bandpositionen. Die Berechnungen werden meist bei einer Temperatur von 0 K durchgeführt [56]; [65]. Außerdem wird bei solchen Berechnungen der Einfluss des Mediums, wie Lösungsmittel und Reagenzienkonzentrationen, in dem sich der Halbleiter während der photokatalytischen Reaktion befindet kaum berücksichtigt. Aus diesem Grund gibt es experimentelle Ansätze die Position der Bandlücke zu bestimmen. Bei elektrochemischen Ansätzen wird eine Spannung an eine Halbleiterelektrode

2 Wichtige Eigenschaften von Halbleitern für die Photokatalyse

angelegt und das Nullladungspotential, oder auch Flachbandpotential bestimmt. Im Falle des Flachbandpotentials weisen der Halbleiter und die Elektrolytlösung das gleiche Potential auf und die Grenzfläche ist frei von Überschussladungen [66]. Kennt man das Flachbandpotential und den Halbleiter-Typ (vgl. Abbildung 2) kann man mit bekannter Bandlückenenergie auf die vollständige Position der Energiebänder zurückrechnen.

Eine weitere experimentelle Methode zur Bestimmung des Flachbandpotentials ist die Messung der Photospannung einer Halbleitersuspension. Diese Methode wurde 1983 von Bard *et al.* veröffentlicht und von Roy *et al.* modifiziert. Die Photospannung wird in Abhängigkeit des *pH*-Werts und eines Elektronenakzeptors gemessen. Dabei muss der Akzeptor ein *pH*-unabhängiges Redoxpotential besitzen. Durch Änderung des *pH*-Werts wird das Potential an der Halbleiteroberfläche verändert, bis ein photoangeregtes Elektron auf den Akzeptor übergehen kann, was zu einem sprunghaften Anstieg der gemessenen Spannung führt. Aus diesen *pH*-Spannungskurven kann nun das Flachbandpotential ermittelt werden.

Mit der Methode der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie kann das Flachbandpotential ebenfalls bestimmt werden. Hierbei wird die Kapazität der Helmholtzschicht an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche durch Impedanzspektroskopie bestimmt. Das Flachbandpotential wird hierbei mit Hilfe eines Mott-Schottky Plots bestimmt [67]-[69].

2.4 Größeneffekte und Ladungstrennung

Photokatalytische Reaktionen mit suspendierten anorganischen Halbleitern findet an der Partikeloberfläche statt (vgl. Kap. 2.1). Eine Erhöhung der Oberfläche kann sich demzufolge positiv auf die Performance des Katalysators auswirken. Solch eine Vergrößerung kann durch kleinere Partikelgrößen des Halbleitermaterials, oder durch eine Mesostrukturierung (z. B. poröses Material) erreicht werden. Zugleich ist es jedoch wichtig, dass dadurch die Kristallinität und die Konzentration an Defekten in der Struktur nicht erhöht wird. Erzeugte Excitonen können nicht nur eine photokatalytische Reaktion eingehen, sondern auch rekombinieren. In diesem Fall stehen sie nicht mehr für die Photokatalyse zur Verfügung. Verunreinigung, Doping, Korngrenzen und Kristalldefekte gelten als Erzeuger von Rekombinationszentren und wirken sich somit schlecht auf die photokatalytische Performance aus [9] [70]. Oft

2 Wichtige Eigenschaften von Halbleitern für die Photokatalyse

wirkt sich die Reduzierung der Oberfläche, zum Beispiel bei der Synthese von Nanopartikeln, nachteilig auf die Kristallinität aus. In diesem Fall ist zu untersuchen, welcher Effekt sich mehr auf die Performance des Photokatalysators auswirkt. Generell kann man sagen, dass versucht werden kann viele komplementäre Parameter zu optimieren, um die Performance eines Photokatalysators zu erhöhen. Man muss jedoch im Einzelnen untersuchen, ob sich die Optimierungen vorteilig oder nachteilig auf die Leistungsfähigkeit des Materials auswirken. Der perfekte anorganische Halbleiter sollte also aus möglichst kleinen, defektfreien und perfekt kristallinen Partikeln bestehen. In der Realität wird man nie solch ein perfektes Material erhalten können [71]. Geht man allerdings von einer idealen Substanz aus, stellt sich die Frage, was die ideale Partikelgröße für die gewünschten Eigenschaften wäre. Diese hängt von der Lebensdauer und der Diffusionsgeschwindigkeit der Ladungsträger ab. Abbildung 4 zeigt den idealen Durchmesser für einen runden Halbleiterpartikel. Dieser berechnet sich nach $D = 2W + 2L_p$, wobei W den Durchmesser der Raumladungszone darstellt und L_p die Strecke die innerhalb der Exciton-Lebensdauer durch Diffusion zurückgelegt werden kann. Damit ein Exciton zur Reaktion zur Verfügung steht, muss es die Raumladungszone erreichen, oder dort erzeugt werden. Dann kann es an der Oberfläche für eine photokatalytische Reaktion zur Verfügung stehen. Wird ein Exciton erzeugt, hat es eine gewisse Lebensdauer. Diese ist zum Beispiel für TiO_2 unter 50 ps [71]. In dieser Zeit kann das Exciton in die Raumladungszone diffundieren und an einer Reaktion teilnehmen. Entspricht der Partikeldurchmesser $2W$ und $2L_p$, kann ein Optimum an Ladungsträger an der photokatalytischen Reaktion teilnehmen (vgl. Abbildung 4). Durch eine höhere Lebensdauer der Excitonen kann also eine Erhöhung der photokatalytischen Performance erreicht werden.

2 Wichtige Eigenschaften von Halbleitern für die Photokatalyse

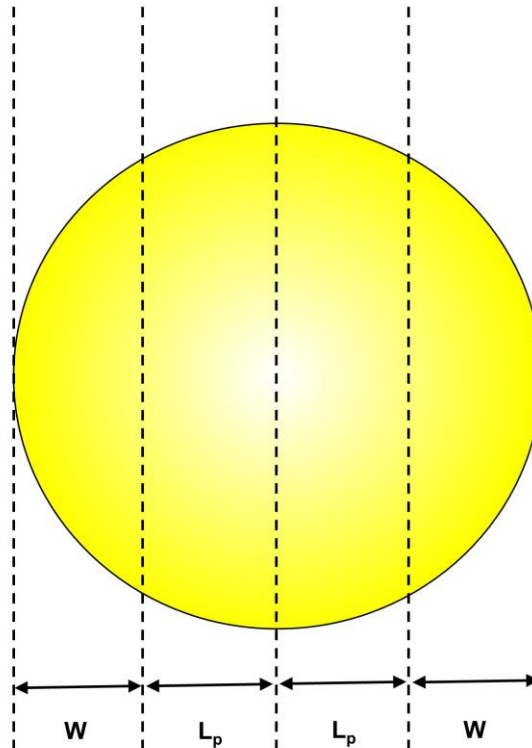


Abbildung 4: Ideale Größe für einen runden Halbleiterpartikel mit W = Raumladungszone und L_p = Diffusionsstrecke innerhalb der Exciton-Lebensdauer

Die Lebensdauer der Ladungsträger kann auch von der Struktur des Halbleitermaterials beeinflusst werden. So kann durch einen Schichtaufbau der Kristallstruktur die Ladungstrennung erhöht werden. Die entstehenden Excitonen werden durch die Schichten voneinander isoliert und dadurch wird die Lebensdauer der Excitonen erhöht [63]. Auch polare Verbindungen, wie sie in der Stoffklasse der Perovskite auftreten können, zeigen ähnliche Effekte [8].

3 Experimenteller Teil

Im Folgenden werden die Synthesemethoden für die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten anorganischen Halbleitermaterialien beschrieben. Dabei werden klassische Festkörperreaktionen, Hydrothermalsynthesen und Reaktionen mit der Gasphase beschrieben. Des Weiteren wird kurz auf die verwendeten Chemikalien und die apparativen Untersuchungsmethoden eingegangen.

3.1 Verwendete Chemikalien

Zur Synthese und für die verschiedenen Messverfahren wurden ausschließlich die Chemikalien in Tabelle 1 ohne weitere Aufreinigung verwendet. Für sämtliche Lösungen wurde entionisiertes Wasser verwendet. Außerdem wurde konz. HCl der Firma Fischer Chemicals (p. A.), 25 %-ige Ammoniaklösung (*w/w*; reinst) der Firma Roth, Ethanolamin der Firma Merck (99 %) und Ethanol absolut der Firma J. T. Baker (99.9 %) verwendet.

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien

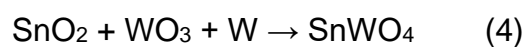
Substanz	Molekulargewicht / gmol^{-1}	Hersteller	Reinheit
Na_2WO_4	329.86	Merck	99 %
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	225.63	Merck	98 %
SnO	134.72	selbst hergestellt	pulverröntgenographisch rein
WO_3	231.85	Aldrich	99 %
SnO_2	150.71	selbst hergestellt	pulverröntgenographisch rein
W	183.85	Ventron GmbH	99 %
WO_2	215.85	Chempur	99.9 %
PbO	223.20	Chempur	99.999 %
TiO_2	79.88	Merck	Ph. Eur.
NiO	74.69	Chempur	99 %
NaCl	58.44	Merck	p. A.; 99.5 %
Nb_2O_5	265.81	Ventron	99.9 %

3 Experimenteller Teil

Ta ₂ O ₅	441.89	H.C. Starck	ceramic grade
MnO	70.94	Aldrich	99 %
Co ₃ O ₄	240.8	Chempur	99 %
Co	58.93	Chempur	99.9 %
Fe ₂ O ₃	159.70	Chempur	99.9 %
Fe	55.85	Riedl de Haen	99 %
NbCl ₅	270.17	H.C. Starck	high purity grade
TaCl ₅	358.21	H.C. Starck	high purity grade
MnCl ₂ ·4H ₂ O	197.91	Merck	p. A.
FeCl ₂	126.75	Ventron	k. A.
CoCl ₂	129.84	Chempur	99 %
Zitronensäure C ₆ H ₈ O ₇	192.12	Merck	Ph. Eur.
NiCl ₂ ·6H ₂ O	237.70	Sigma Aldrich	99.9 %
CrCl ₃ ·6H ₂ O	266.41	Sigma Aldrich	p. A.
NH ₃ (g)	17.03	Linde	3.8
BaSO ₄	233.39	Sigma Aldrich	Ph. Eur.
C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S·3 H ₂ O Methylenblau	373.90	Sigma Aldrich	99 %
Naphthalin C ₁₀ H ₈	128.17	Sigma Aldrich	99.7 %
Nitrobenzol C ₆ H ₅ NO ₂	123.11	Sigma Aldrich	≥ 99 %

3.2 Synthese von SnWO₄

α- und β-SnWO₄ wurden über eine klassische Festkörperreaktion synthetisiert [75]. Dabei wurden verschiedene Edukte verwendet:



SnO, SnO₂, WO₂, WO₃ und W wurden gemäß Gleichung (2)-(4) stöchiometrisch in eine Quarzampulle eingewogen. Daraufhin wurde die Probe dreimal evakuiert und

3 Experimenteller Teil

mit Argon gespült. Danach wurde die Probe unter Vakuum mit einem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Die Edukte wurden zunächst 1 d bei 830 °C in einem Röhrenofen getempert. Um die β -Modifikation zu erhalten wurde die Probe anschließend bei 730 °C für 6 d getempert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser auf 0 °C abgeschreckt. Es wurde ein graues Pulver mit weißen Kristallen erhalten. Für die Synthese von α -SnWO₄ wurde die Probe von 830 °C auf 600 °C abgekühlt und 6 d getempert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur konnte ein rotes Pulver als Produkt erhalten werden. Die abweichenden Temperaturen im Vergleich zur Literatur [75] wurden aufgrund einer DTA-Messung (Anhang 3.2.1) verwendet.

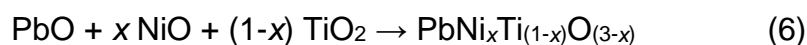
Es wurde außerdem eine amorphe Phase von SnWO₄ durch eine Fällungsreaktion synthetisiert [76]:



Als Edukt wurde wasserfreies SnCl₂ benötigt. Dazu wurde wasserhaltiges Zinn(II)chlorid vorher mit Essigsäureanhydrid getrocknet. 50 mL einer ethanolischen SnCl₂-Lösung (0.626 g) wurden in 100 mL einer wässrigen Na₂WO₄·H₂O-Lösung (1.089 g) unter heftigem Rühren zugegeben. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Es konnte eine sofortige Fällung des gelben Reaktionsproduktes beobachtet werden. Die Suspension wurde bei 25000 rpm zentrifugiert. Das Produkt wurde anschließend mit dest. H₂O gewaschen und im Ultraschallbad 5 min redispergiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Danach wurde das Produkt 1 d bei 70 °C getrocknet. Es wurde ein gelbes Pulver erhalten.

3.3 Synthese von PbTi_(1-x)Ni_xO_(3-x)

Verbindungen mit der Zusammensetzung PbNi_xTi_(1-x)O_(3-x) wurden über eine klassische Festkörperreaktion synthetisiert:



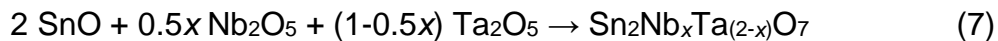
Dazu wurden die Edukte PbO, NiO und TiO₂ gemäß Gl. (6) stöchiometrisch, mit $0 \leq x \leq 0.04$ und $\delta x = 0.01$, homogenisiert und in eine Quarzampulle gefüllt. Als

3 Experimenteller Teil

Ansatzgröße wurde 1 g gewählt. Die Edukte wurden dann dreimal abwechselnd evakuiert und mit Argon gespült. Die evakuierte Quarzampulle wurde anschließend mit einem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Dann wurde die Probe 1 d bei 950 °C getempert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur konnte für $x = 0$ ein hellgelbes Pulver PbTiO_3 FK als Produkt erhalten werden. Die Produkte $\text{PbNi}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{2.99}$, $\text{PbNi}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{2.98}$ und $\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$ kristallisierten als leicht grünliches Pulver. Des Weiteren wurde eine Flux-Synthese gemäß Gl. (6) mit $x = 0$ durchgeführt [77]. Dazu wurden die Edukte im Porzellantiegel mit einer äquimolaren Menge NaCl als Flux-Reagenz versetzt. Das Gemisch wurde für 1 d bei 950 °C im Muffelofen erhitzt. Der Schmelzkuchen wurde gemörsert und mit Wasser NaCl-frei gewaschen. Es konnte ein hellgelbes Pulver für das Produkt PbTiO_3 flux erhalten werden.

3.4 Synthese von $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$

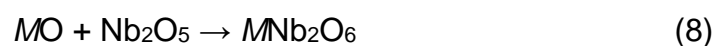
Eine $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ Mischreihe wurde über eine klassische Festkörperreaktion hergestellt:



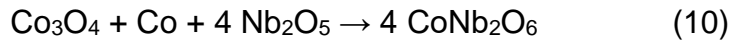
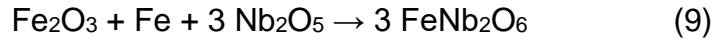
Zur Synthese wurde die Edukte in stöchiometrischen Mengen (Gl. (7)) homogenisiert und in Quarzampullen gefüllt. Dies wurde im Bereich $0 \leq x \leq 2$ und mit $\delta x = 0.2$ durchgeführt. Die Ampulle wurde anschließend dreimal evakuiert, mit Argon gespült und danach unter Vakuum mit einem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Als nächstes wurden die Proben 12 h bei 900 °C getempert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur konnte ein gelbes Pulver erhalten werden. Die gelbe Farbe erschien mit fallendem x blasser.

3.5 Synthese von $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Sn, Mn, Ni, Co, Fe}$)

$M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen ($M = \text{Sn, Mn, Ni, Co, Fe}$) konnten ebenfalls über eine klassische Festkörperreaktion synthetisiert werden:



3 Experimenteller Teil



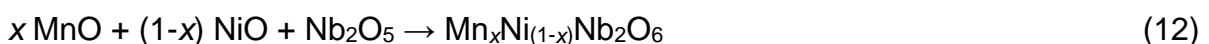
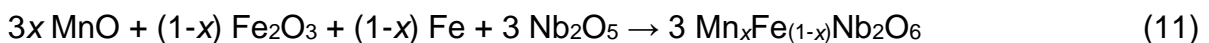
Die Edukte wurden gemäß Gl. (8)-(10) eingewogen, im Achatmörser homogenisiert und in eine Quarzampulle gefüllt. Bei $M = \text{Sn}$, Mn und Ni findet Gl. (8) Anwendung, die Herstellung von FeNb_2O_6 erfolgte nach Gl. (9) und die Synthese von CoNb_2O_6 geschah gemäß Gl. (10). Die Proben wurden dreimal evakuiert, mit Argon gespült und unter Vakuum mit einem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Anschließend wurden die Ansätze bei 950 °C für 5 d getempert. Im Falle von $M = \text{Sn}$ wurde der Ansatz bei 900 °C 4 h getempert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur konnten pulverförmige Produkte erhalten werden. Die erhaltenen Farben können Tabelle 2 entnommen werden. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften mittels diffuser Reflexionsspektroskopie ist in Kapitel 4.4.2 beschrieben.

Tabelle 2: Optische Erscheinung von $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen ($M = \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$)

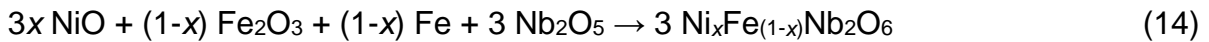
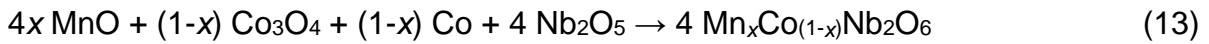
Produkt	Farbe
SnNb_2O_6	gelb
MnNb_2O_6	hellgelb
NiNb_2O_6	grün
FeNb_2O_6	dunkelrot
CoNb_2O_6	blau

3.6 Synthese von $M_xT_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Mischreihen ($M = \text{Mn}, \text{Ni}; T = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$)

Die Synthese von $M_xT_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Mischreihen ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}; T = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$) erfolgte über eine klassische Festkörperreaktion, wie in Kapitel 3.5 für $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen beschrieben. Es wurden folgende Mischreihen synthetisiert:



3 Experimenteller Teil



3.7 Synthese von $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikeln ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$)

Für die Darstellung von $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikeln ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) wurde zunächst ein $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Precursor benötigt. Als Edukt wurde dazu NbCl_5 verwendet. Das hat den Vorteil, dass bei der Herstellung des Precursors giftige Flusssäure vermieden werden kann [78]. Da NbCl_5 an Luft zu HCl und zum Oxid reagiert, wurde es vor der Synthese aus der Glove-Box entnommen. Es wurden 5 g NbCl_5 unter heftigem Rühren in 100 mL wasserfreiem Ethanol gelöst. Das Ethanol wurde während des Lösungsvorgangs mit Argon gespült. Es wurde eine leicht gelbe Lösung erhalten. Danach wurde eine basische Lösung aus 40 mL dest. H_2O und 10 mL Ethanolamin hinzugefügt. Es konnte ein sofortiges Ausfallen eines weißen Niederschlags von $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ beobachtet werden. Nach 20 min Rühren wurde der Niederschlag mit 25000 rpm abzentrifugiert und mit Ethanol gewaschen. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde das weiße, amorphe Produkt bei 70 °C 1 d im Trockenschrank getrocknet. Es ergab sich eine durch Thermogravimetrie ermittelte Zusammensetzung von $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ (s. Anhang 3.7.1).

Aus $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ konnte zusätzlich eine Nb^{5+} -Lösung mit $c(\text{Nb}^{5+}) = 0.037 \text{ mol/L}$ gewonnen werden. Dazu wurde $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nicht getrocknet, sondern in einer basischen Lösung von 10 mL Ethanolamin und 490 mL dest. Wasser dispergiert. Diese Suspension wurde bei 60 °C 24 h lang gerührt. Man erhielt eine leicht gelbliche Nb^{5+} -Lösung.

$M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikeln ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) wurden über eine Hydrothermalsynthese mit festem Precursor $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ (Produktbezeichnung „HTS“) und mit gelöstem Nb^{5+} (Produktbezeichnung „Lösung“) hergestellt:



Bei der Hydrothermalsynthese mit $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ soll die Produktbildung durch partielle Lösung des Precursors im Basischen und unter Druck erfolgen. Bei der Hydrothermalsynthese mit der hergestellten Nb^{5+} -Lösung sind bereits Polyoxoniobate

3 Experimenteller Teil

in Lösung [30] und es soll untersucht werden welchen Einfluss dies auf die Reaktionsprodukte hat. Es wurden die Metallchloride aus Tabelle 1 verwendet (vgl. Gl. 15). Die Reaktionen fanden in Stahlautoklaven mit Teflonhülsen statt (Abbildung 5). Der Stahldeckel mit dem Teflondeckel darunter wurde mit sechs Schrauben, die durch Deckel und Stahlbehälter geführt sind, befestigt.

Bei der Hydrothermalsynthese HTS wurde festes $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ wurden mit den Metallchloriden in stöchiometrischen Mengen in ein Quarzampullen gefüllt und mit 5 mL Ethanolaminlösung versetzt. Der *pH*-Wert der Ethanolaminlösung wurde mit einem *pH*-Meter auf *pH* = 10 (ca. 1 mL Ethanolamin in 99 mL H_2O) oder *pH* = 11.6 (ca. 10 mL Ethanolamin in 90 mL H_2O) eingestellt. Die Reaktion wurde bei beiden *pH*-Werten durchgeführt, um dessen Einfluss auf die gebildeten Produkte zu untersuchen. Die Suspension wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, sodass die Proben evakuiert werden konnten. Anschließend wurde sie mit dem Knallgasbrenner versiegelt. Im Stahlautoklav wurden 20 mL Wasser in die Teflonhülse als Gegendruckmittel gegeben. Die Reaktion fand bei 200°C im Trockenschrank für 48 h statt.



Abbildung 5: Darstellung der verwendeten Stahlautoklav mit Teflonhülse

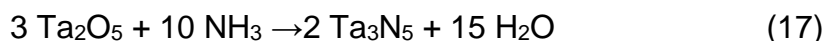
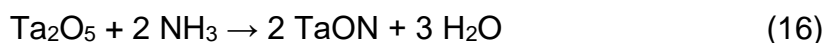
3 Experimenteller Teil

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Proben aus dem Autoklav entnommen, mit dem Glasschneider geöffnet und die Suspension in Zentrifugenröhrchen gegeben. Die Reinigung erfolgte durch Zentrifugieren bei 25000 rpm und Waschen mit Wasser. Diese Prozedur wurde viermal wiederholt. Beim vorletzten Reinigungsschritt wurde statt Wasser verd. HCl verwendet, um überschüssiges Ethanolamin zu entfernen. Die Rohprodukte (Bezeichnung $M\text{Nb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, \text{pH} = x}$ mit $x = 10$ oder 11.6) wurden bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ 1 d im Trockenschrank getrocknet. Um den Kristallisationsgrad von $M\text{Nb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, \text{pH} = x}$ zu erhöhen wurden die Materialien zusätzlich 20 min bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum in einem Röhrenofen getempert (Produktbezeichnung $M\text{Nb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, \text{pH} = x} 20\text{min}, 800^\circ\text{C}$ mit $x = 10$ oder 11.6). Teilmengen von $M\text{Nb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, \text{pH} = x}$ wurden außerdem bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ für 5 d in einem Röhrenofen getempert (Produktbezeichnung $M\text{Nb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, \text{pH} = x} 7\text{d}, 950^\circ\text{C}$ mit $x = 10$ oder 11.6), um die Zusammensetzung zu überprüfen.

Bei der Hydrothermalsynthese mit der Nb^{5+} -Lsg. wurden die entsprechenden Metallsalze in stöchiometrischen Mengen in 50mL Nb^{5+} -Lsg. mit 2 g Zitronensäure gelöst (Stoffmengenverhältnis MCl_2 zu Nb^{5+} 1:2 nach Gl. (15)). Von diesen Lösungen wurden je 5 mL in Quarzampullen gefüllt und analog zur HTS-Methode zur Reaktion gebracht und gereinigt (s. oben). Es wurden die Produkte $M\text{Nb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$ erhalten. $M\text{Nb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$ wurde ebenso wie $M\text{Nb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, \text{pH} = x}$ thermisch behandelt (s. oben). Es wurden entsprechend die Produkte $M\text{Nb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}} 20\text{min}, 800^\circ\text{C}$ und $M\text{Nb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}} 7\text{d}, 950^\circ\text{C}$ erhalten.

3.8 Synthese von TaON und Ta₃N₅

TaON und Ta₃N₅ sind interessante anorganische Halbleiter für den Einsatz in photokatalytischen Reaktionen. Dies wird zum Beispiel durch ihre Fähigkeit gezeigt Wasser zu spalten [80]-[81]. Die Synthese dieser Verbindungen ist in der Literatur aber oft sehr unterschiedlich beschrieben [80]-[83]. Die Synthese erfolgt gemäß Gl. (16) und Gl. (17) mit Ta₂O₅ als Edukt, das mit gasförmigen Ammoniak bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht wurde.



3 Experimenteller Teil

Die Unterschiede der Reaktionsparameter in der Literatur kann dadurch erklärt werden, dass die obigen Reaktionen von vielen Einflussfaktoren abhängen. Solche Einflussfaktoren sind z. B. apparative Eigenschaften, Gasdurchfluss, Reinheit des Gases (z. B. Wassergehalt von Ammoniakgas) usw. Ziel war es, eine eigene Apparatur zur Synthese von TaON und Ta₃N₅ aufzubauen und die zur Produktbildung benötigte Reaktionszeit und Temperatur bei gegebenem Gasfluss zu ermitteln.

Abbildung 6 zeigt die Anlage, in der die Reaktionen (15) und (16) durchgeführt wurden. Rechts im Bild befindet sich eine Ammoniakgasflasche (I) und ein Ventil für die Zuführung von Argon (II). Dies erlaubt es Reaktionen unter inerten Bedingungen durchzuführen und es ermöglicht die Spülung der Anlage vom aggressiven NH₃-Gas. Ein Durchflussmessung (III) erlaubte es, den Gasfluss genau einzustellen und so reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Es besteht die Möglichkeit den Gasfluss von NH₃ ((III) oben) und O₂ ((III) unten) zu kontrollieren. Der O₂-Durchflussmesser konnte von der hausinternen O₂-Leitung gespeist werden (nicht im Bild) Danach folgt eine Gasmischkammer (IV) in der sich die Reaktionsgase vermischen und dann in die Reaktionsröhre aus Quarzglas (V) geleitet werden. In dieser befindet sich das Edukt in einem Korundschißchen. Die Temperatur kann durch einen Röhrenofen (VI) kontrolliert werden. Das Gas wird dann über Waschflaschen, in denen eine Adsorptionsflüssigkeit bereitgestellt werden kann, in den Abzug geleitet.

Für β-TaON wird in der Literatur eine gelbe und eine grüne Variante beschrieben [163]-[164]. Zum Vergleich der photokatalytischen Performance wurden beide Varianten synthetisiert. Dazu wurden für gelbes β-TaON (Bezeichnung TaON NT) 0.25 g Ta₂O₅ in ein Korundschißchen gefüllt und in der Mitte des Quarzrohres (V) plaziert. Anschließend wurde der Ofen auf 800 °C erhitzt. Als nächstes wurde ein NH₃-Gasstrom von 10 L/h eingestellt. Als Absorptionsmaterial befand sich Wasser in der letzten Waschflasche. Die Produktbildung wurde bei einer Reaktionszeit von 1.5 h, 2h, 2.5 h oder 3 h untersucht. Für die Synthese wurde im Gegensatz zu [163] kein zusätzlicher O₂-Strom benötigt. Nach Beendigung der Reaktion kühlte das Produkt im leichten Argonstrom auf Raumtemperatur ab. Das reine Produkt TaON NT wies eine gelbe Farbe auf. Grünes β-TaON (Bezeichnung TaON HT) konnte bei einer Temperatur von 1000 °C mit einem NH₃-Durchfluss von 10 L/h und einem O₂-Durchfluss von 0.3 L/h bei 12 h Reaktionszeit hergestellt werden. Die verwendete Reaktionstemperatur lag dabei um 50°C niedriger als in [163] und [164].

3 Experimenteller Teil

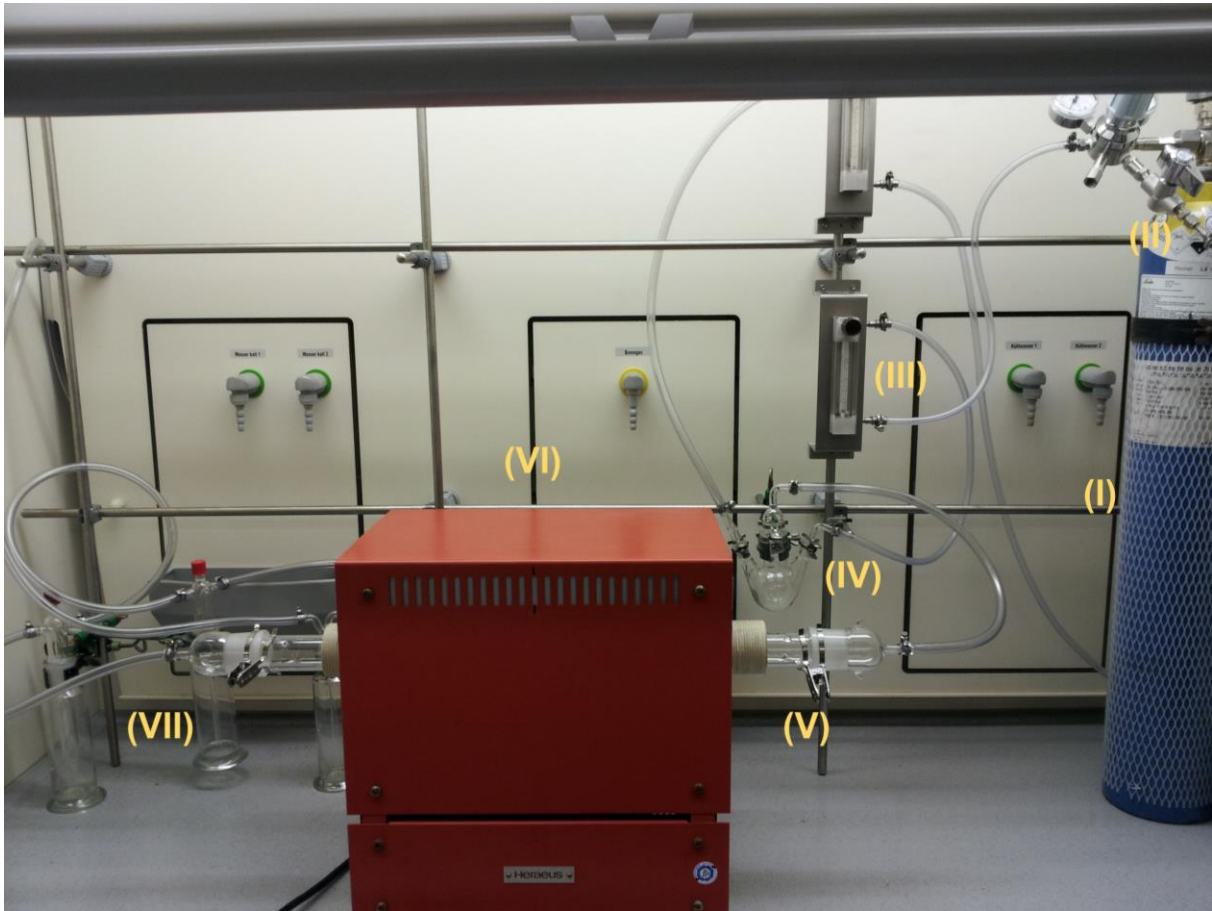


Abbildung 6: Nitridierungsanlage u. a. für die Herstellung von TaON und Ta₃N₅

Die Herstellung von Ta₃N₅ (Bezeichnung Ta₃N₅ A) wurde wie die Synthese von TaON NT durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug dabei 14 h. Als Produkt Ta₃N₅ A wurde ein rotes Pulver erhalten.

Um die Partikelgröße des Produktes zu beeinflussen, wurde ein Ansatz mit einem Ta₂O₅·3,7H₂O Precursor (TG-Messung Anhang 3.7.1) durchgeführt. Dieser Precursor wurde aus TaCl₅ wie unter Kapitel 3.7 (für NbCl₅ beschrieben) hergestellt. Die Reaktion wurde, wie bei Ta₃N₅ A, bei 800°C für 14h bei einem NH₃-Durchfluss von 10 L/h durchgeführt. Als Produkt mit der Bezeichnung Ta₃N₅ B wurde ein oranges Pulver erhalten.

Außerdem wurde versucht TaON durch eine klassische Festkörperreaktion herzustellen, da in der Literatur für diese Syntheseart bisher keine Methode gefunden wurde.



3 Experimenteller Teil

Die Edukte wurden gemäß Gl. (20) in stöchiometrischen Mengen in eine Quarzampulle gefüllt. Die Ansätze wurden dreimal evakuiert und mit Argon gespült und unter Vakuum am Knallgasbrenner abgeschmolzen. Die Edukte wurden bei 800 °C für 5 d oder 14 d bzw. bei 950 °C für 19 d getempert. Als Produkte wurden gelbgrüne Pulver TaON 800 °C 5d, TaON K 800 °C 14 d und TaON 950 °C 19 d erhalten.

3.9 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Zur Identifizierung und Charakterisierung von Reaktionsprodukten wurde die Röntgenpulverdiffraktometrie verwendet. Die Diffraktogramme wurden mit einem STOE STADI P (Cu-K α_1 , $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) mit einem Dectris Mythen 1K Halbleiterdetektor in Transmissionsgeometrie aufgezeichnet. Zur Monochromatisierung der Strahlung wurde ein Ge-Einkristall verwendet. Die Röntgenröhren wurden bei 40 kV und 40 mA betrieben. Die gepulverten Probesubstanzen wurden mit sehr wenig Siliconpaste zwischen zwei Mylarfolien fixiert und mittels eines Flachprobenhalters gemessen. Zur Auswertung der Daten wurde das WinX^{POW}-Softwarepaket benutzt. Größenbestimmungen wurden mit der Scherrer-Gleichung und geeineten Daten mit einem Williamson-Hall-Plot durchgeführt [172]; [170].

3.10 Diffuse Reflexionsspektroskopie (DRS)

Zur Ermittlung des Absorptionsverhaltens von Halbleitern wurden DRS-Messungen durchgeführt. Dazu wurde ein Omega 20 UV-Vis Photometer der Firma Bruins Instruments, ausgestattet mit einer Ulbricht-Kugel, verwendet. Die mögliche Aufnahmewellenlänge erstreckte sich mit Deuteriumlampe über einen Bereich von 190 nm bis 2400 nm. Die Daten konnten mit Hilfe der Software Omega Analyzer 5.50.0 visualisiert und exportiert werden. Es wurde eine Spatelspitze Probe in einem Mörser mit BaSO₄ als Weißstandard gut homogenisiert und in einen Flachprobenträger gepresst. Zur Auswertung der Spektren wurden die erhaltenen Reflexions-Daten mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion (Gl. 19) in Absorptionsdaten umgewandelt [84]. Zur Bestimmung der Bandlückenenergie wurde die modifizierte

3 Experimenteller Teil

Kubelka-Munk-Funktion (Gl. 20) herangezogen, um eine fehlerbehaftete Bestimmung zu vermeiden [55].

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = f(R_\infty) \quad (19)$$

$$(F(R_\infty)E)^{\frac{1}{2}} \propto E - E_{BG} \quad (20)$$

$F(R_\infty)$ = Kubelka-Munk-Funktion; R_∞ = gemessene Reflexion; E = Photonenenergie; E_{BG} = Bandlückenenergie; K = Absorptionskoeffizient; S = Streukoeffizient

Das graphische Vorgehen zur Bandlückenbestimmung ist in Abbildung 7 gezeigt. Die modifizierte Kubelka-Munk-Funktion wird in Abhängigkeit der Wellenlänge bzw. der Photonenenergie aufgetragen. Nun kann durch lineare Extrapolation des linear abfallenden Teils der Kurve die Bandlückenenergie durch den Schnittpunkt auf der x-Achse bestimmt werden.

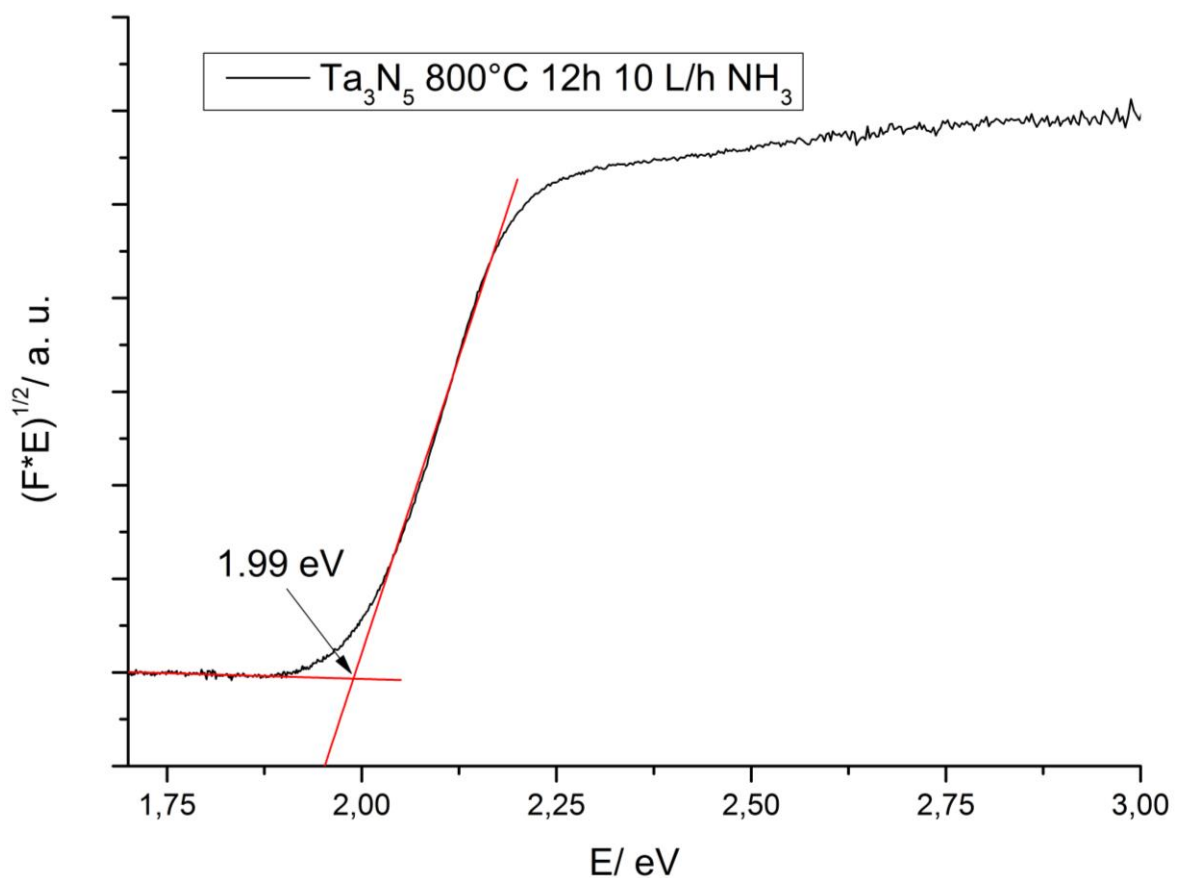


Abbildung 7: Bestimmung der Bandlückenenergie mit Hilfe der modifizierten Kubelka-Munk-Funktion

3 Experimenteller Teil

Liegt die Grundlinie der Absorption nicht bei 0, so wird an dieser eine zweite lineare Extrapolation angelegt. Die Bandlückenenergie ergibt sich dann aus dem Schnittpunkt dieser zwei linearen Extrapolationen. Der Fehler der linearen Fits am Geradenschnittpunkt wurde auf ± 0.02 eV bzw ± 5 nm abgeschätzt. Zur graphischen Darstellung wurden die Werte der modifizierten Kubelka-Munk-Funktion zum Teil auf 1 normalisiert, um mehrere Spektren vergleichen zu können.

3.11 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die Gewinnung topologischer Informationen wurden REM-Aufnahmen angefertigt. Dazu wurde ein Zeiss DSM Rasterelektronenmikroskop mit 15 kV Beschleunigungsspannung und einem Detektorabstand von der Probe von 7 mm verwendet. Um elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten, wurden die Proben entweder mit Gold oder Graphit besputtert.

3.12 Photokatalytische Performance

Um die photokatalytische Performance der hergestellten Verbindungen zu testen und zu vergleichen wurde als Testreaktion die Zersetzung von Metylenblau (MB) durch Photokatalyse angewandt (Abbildung 8). Grundsätzlich basiert das Verfahren auf den Vorgaben der ISO 10678 [85]. Die größte Abweichung stellt das Design der Messzelle dar, das im Rahmen dieser Arbeit für die Durchführung der Testreaktion mit anorganischen Halbleitern in wässriger Suspension entworfen wurde.

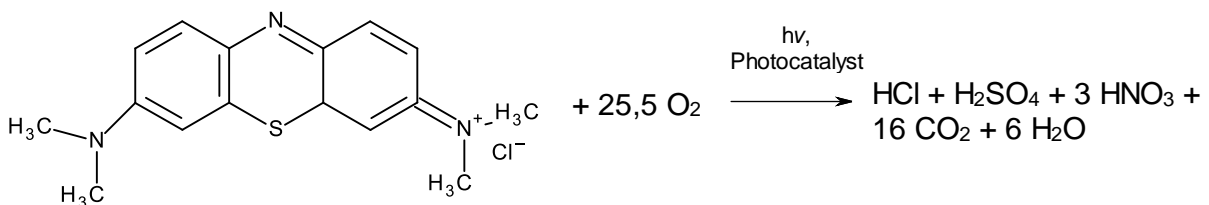


Abbildung 8: Reaktionsgleichung für den photokatalytischen Abbau von MB in wässriger Lösung [85]

Abbildung 9 zeigt diesen Reaktor. Er besteht aus einem rechteckigen Kunststoffkasten, dessen Seitenwände aus herausnehmbaren Aluminiumplatten bestehen (rechts). Dieser flexible Aufbau ermöglicht die Anpassung an verschiedene

3 Experimenteller Teil

Bedürfnisse bei der Verwendung. Auf der Vorderseite wurden zwei Ventilatoren angebracht, um durch Luftkühlung die Reaktion bei Raumtemperatur ablaufen zu lassen. Die linke und rechte Abdeckung ist mit je einer LED-Leiste ausgestattet auf der sich je sechs blaue LEDs ($\lambda = 400 \text{ nm}$, $12 \times 3 \text{ W}$) befinden. Der Reaktor befindet sich auf einer Rührplatte, um während der Reaktion eine gute Durchmischung der Suspension zu gewährleisten. Zum Verschluss kann ein Deckel mit Loch verwendet werden. Durch die abgeschlossene Verarbeitung kann das Eindringen von Fremdlicht minimiert werden und eine Augenirritation des Experimentators durch das blaue Licht vermieden werden. Als Reaktionsgefäß wurde ein hohes, zylindrisches Glasgefäß verwendet (rechts). Diese Form ist vorteilhaft, da das Licht nicht sehr weit in die Katalysatorsuspension eindringt und so eine große Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung gestellt wurde. Während der Reaktion ist das Gefäß nicht verschlossen, da zur Reaktion Sauerstoff benötigt wird (s. Abbildung 8). Die Wellenlänge von 400 nm wurde gewählt, um das in Kapitel 1 beschriebene lichtinduzierte Ausbleichen des Farbstoffes in Verbindung mit einem Halbleiter zu vermeiden. Dies wird in der Literatur durch Verwenden von beispielsweise cut-off-Filtern oft nicht beachtet.



Abbildung 9: Reaktor für die photokatalytische Zersetzung von MB.

3 Experimenteller Teil

Abbildung 10 zeigt das Absorptionsspektrum von MB. Bei 400 nm findet kaum Absorption statt, d. h. bei dieser Wellenlänge ist der Abbau des Farbstoffes hauptsächlich der Effektivität des Photokatalysators geschuldet. Bestrahlt man nun bei höheren Wellenlängen, wird der Farbstoff angeregt und lichtinduziertes Ausbleichen von MB tritt auf (Absorptionsmaximum MB ca. 665 nm). Man misst also nicht mehr nur die Effektivität des Photokatalysators. Aus diesem Grund ist es zu empfehlen die Performance eines Photokatalysators, der auch im höheren sichtbaren Wellenlängenbereich absorbiert, bei einer niedrigen Wellenlänge zu messen, sofern man MB als Farbstoff auswählt.

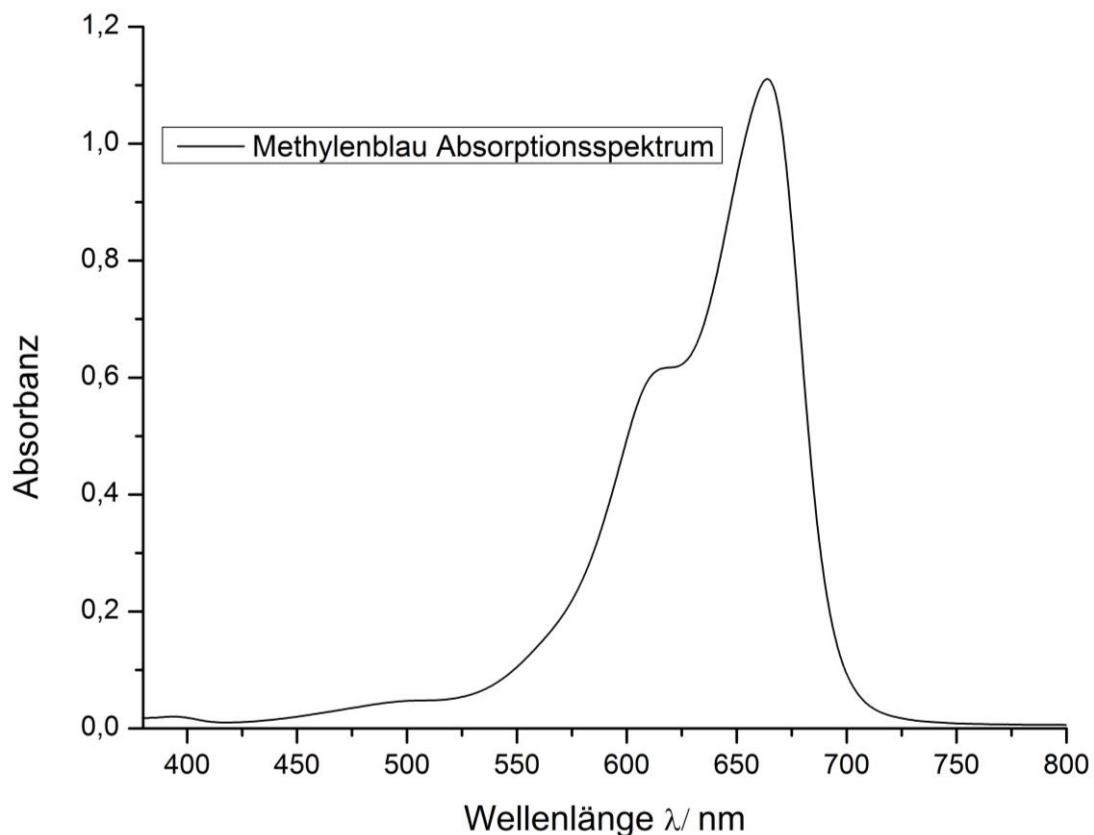


Abbildung 10: Absorptionsspektrum von Methylenblau in wässriger Lösung.

Zur Durchführung des Tests wurden 100 mg Katalysator ($\beta = 0.67$ g/L) in 150 mL MB-Lösung ($c(\text{MB}) = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L) unter ständigem Rühren und Luftkühlung suspendiert. Es wurde für 30 min im Dunkeln gerührt, damit sich das Adsorption-Desorptiongleichgewicht des Farbstoffes an der Katalysatoroberfläche einstellen kann. Bei diesem Vorgang nimmt die Konzentration des gelösten Farbstoffes ab. Diese Konzentrationsabnahme wird als Blindwert bezeichnet. Die Adsorption hängt von der Oberfläche des Photokatalysators und der Affinität des Farbstoffs zur

3 Experimenteller Teil

Oberfläche ab (abhängig von z. B. Ladung, pH-Wert). Man hat also durch das Ausmaß der Konzentrationsabnahme bei der Blindprobe ein qualitatives Indiz auf die Katalysatoroberfläche. Anschließend wurde die Suspension mit Licht bestrahlt. Während der Bestrahlung wurden bei geeigneten Zeitintervallen Proben entnommen. Der Aufbau ermöglichte es, während des Versuches 3 mL Suspension mit einer Spritze zu entnehmen. Die entnommenen Proben wurden je nach Katalysator entweder 10 min mit 6000 rpm, oder 10 min mit 25000 rpm zentrifugiert. Von der überstehenden Lösung wurde dann photometrisch die Absorbanz und somit die Konzentration an MB bestimmt. Da die MB-Konzentration nach Lambert Beer direkt proportional zur gemessenen Absorbanz ist, wurde das Verhältnis des nicht abgebauten MB $c_t(\text{MB})$ zur Anfangskonzentration $c_0(\text{MB})$ nach Gleichung 23 berechnet. Dabei stellt $A_{664\text{nm}}(t)$ die Absorbanz bei der Zeit t und der Wellenlänge 664 nm dar. Bei dieser Wellenlänge weist MB sein Absorptionsmaximum in wässriger Lösung auf (Abbildung 10). Dieser Wert wird mit der Absorbanz der Grundlinie $A_{780\text{nm}}(t)$ bei 780 nm korrigiert. Hier ist die Absorbanz nahezu null. Können beim Zentrifugieren nicht alle Feststoffteilchen entfernt werden, kann sich das gesamte Spektrum geringfügig zu höheren Absorbanzen verschieben, was in inkorrekten Konzentrationswerten resultieren würde. Durch den Bezug auf die Grundlinie kann dies behoben werden. Die erhaltenen Werte bei einer bestimmten Zeit t werden dann durch den Wert bei $t = 0$ dividiert. Das Verhältnis $c_t(\text{MB})/c_0(\text{MB})$ kann dann gegen die Zeit t aufgetragen werden, um den Abbau der MB-Konzentration mit der Zeit sichtbar zu machen und die Abbaugeschwindigkeit mit anderen Katalysatoren zu vergleichen.

$$\frac{c_t(\text{MB})}{c_0(\text{MB})} = \frac{A_{664\text{nm}}(t) - A_{780\text{nm}}(t)}{A_{664\text{nm}}(0) - A_{780\text{nm}}(0)} \quad (23)$$

Als zusätzliche photokatalytische Testreaktion wurde für ausgewählte Katalysatoren die Umsetzung von Nitrobenzol zu Anilin gewählt. In der Literatur wird das Reduktionspotential für Nitrobenzole zwischen -0.59 und -0.25 V vs NHE berichtet [86]. Es wurden Katalysatoren ausgewählt, die diese Potentiale erreichen könnten. Es wurden 20 mg Katalysator in 2 mL einer 0.1 M Nitrobenzollösung in Isopropanol gegeben. Die Suspension wurde anschließend 5 min im Ultraschallbad behandelt und das Glasgefäß wurde mit einem Aluminiumdeckel mit Gummiseptum versiegelt. Die Suspension wurde 5 min mit Ar gespült und dann unter Rühren 20 h mit einer

3 Experimenteller Teil

blauen LED (455 nm, 3 W) von unten bestrahlt. Die Reaktionslösung wurde durch einen Wasserkühlblock, der von einem Thermostat gespeist wurde, konstant bei 20 °C gehalten. Die Proben wurden mit GC-FID analysiert (Kapitel 3.14) [86].

3.13 Thermische Analysen

Zur Bestimmung von Schmelz- und Phasenumwandlungspunkten wurde die Differenzthermoanalyse (DTA) angewandt. Zu diesem Zweck wurde ein Setaram TG-DTA 92-16 Gerät im Temperaturbereich von 25 °C bis 1000 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min gemessen. Bei der Messung befanden sich die Proben in kleinen evakuierten Quarzampullen. Als Referenzmaterial wurde Al₂O₃ verwendet. Zur Auswertung wurde die Software SETSOFT 2000 Version 1.5 verwendet.

Zur Bestimmung des Wassergehalts der Precursor aus Kapitel 3.7 und 3.8 wurden thermogravimetrische Untersuchungen mit dem oben genannten Gerät und Software durchgeführt. Der Temperaturbereich war derselbe wie oben erwähnt. Damit der Massenverlust der Probe aufgezeichnet werden konnte wurde keine Quarzampulle, sondern ein Al₂O₃-Tiegel als Probegefäß verwendet.

3.14 Gaschromatographie

Zur Ermittlung der Produktbildung aus der Reaktion in Abbildung 62 wurden gaschromatographische Messungen (GC) an einer GC 7890 der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Zur Auswertung wurde die Software Agilent ChemStation Rev.C.01.04 verwendet. Als Säule wurde eine HP-5MS/30 (0.25 mm/0.25 µM Film) und als Trägergas He (1 mL/min) verwendet. Die Injektionstemperatur war 280 °C und die Detektionstemperatur war 300 °C. Es wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Als interner Standard wurde Naphthalin verwendet. Zur Auswertung wurde die Integralfläche der Peaks herangezogen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit den Ergebnissen der durchgeführten Synthesen und Messungen. Dabei steht vor allem die Vergleichbarkeit der photokatalytischen Performance im Fokus, die wie im Kapitel 1 beschrieben, in der Literatur durch unterschiedliche Bedingungen oft nicht erfüllt ist.

4.1 SnWO₄

SnWO₄ kristallisiert in zwei unterschiedlichen Polymorphen. Die α -Modifikation kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnna* [88]. Die Kristallstruktur besteht aus Schichten von eckenverknüpften WO₆-Oktaedern (Abbildung 11 a)). Die Sn-Atome befinden sich zwischen diesen Schichten und weisen eine verzerrte sechsfache Koordination von O-Atomen auf. Die Verzerrung resultiert aus dem freien Elektronenpaar des Sn²⁺, das als separater Ligand gesehen werden kann [88]. Die β -Modifikation stellt die Hochtemperaturphase von SnWO₄ dar. Sie kristallisiert kubisch in der Raumgruppe *P2₁3* [75]. Die Struktur besteht aus isolierten WO₄-Tetraedern (Abbildung 11 b)). Die Sn-Atome befinden sich im Zwischenraum und weisen, wie oben, eine verzerrte sechsfache Koordination auf, die sich durch das Vorhandensein des freien Elektronenpaares am Sn²⁺ begründen lässt.

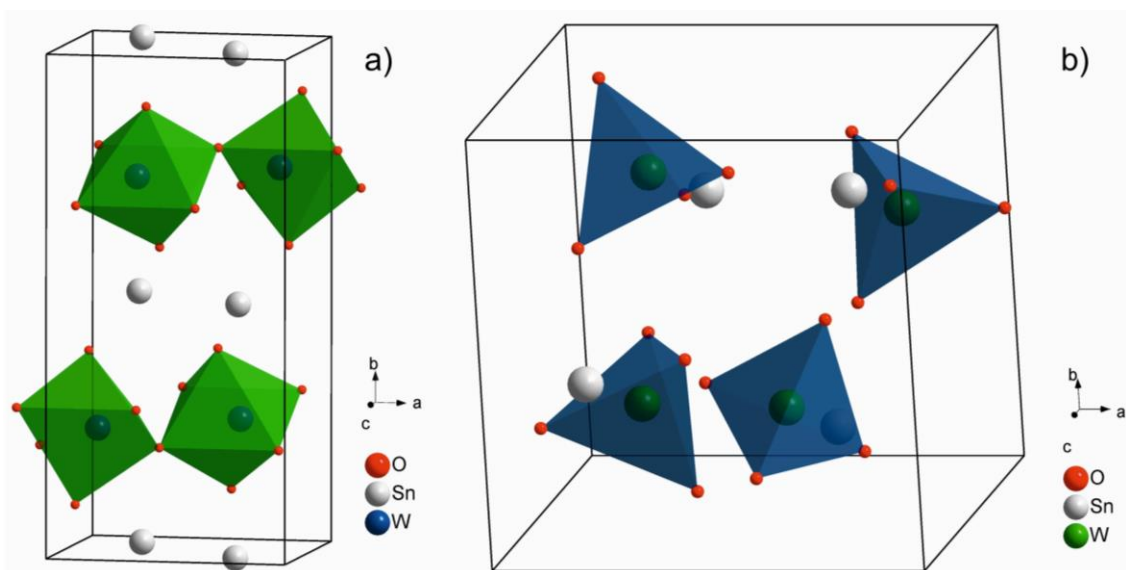


Abbildung 11: a) Struktur der α -Modifikation und b) Struktur der β -Modifikation von SnWO₄ mit Daten aus [88]; [75]

Durch die Schichtstruktur der α -Modifikation, des freien Elektronenpaares am Sn^{2+} und der Bandlücke im sichtbaren Bereich ist diese Verbindung interessant für die heterogene Photokatalyse. In der Literatur wurden die unterschiedlichen Modifikationen von SnWO_4 durch Cho *et al.* auf ihre photokatalytischen Eigenschaften untersucht [89]. Außerdem wurden von Feldmann *et al.* Nanopartikel der β -Modifikation photokatalytisch getestet [76]. Jedoch wurden die Versuche mit unterschiedlichen Farbstoffen und unterschiedlichen Bedingungen gemessen, sodass die Ergebnisse nicht untereinander vergleichbar sind. Aus diesem Grund wurden die Verbindungen erneut synthetisiert und unter vergleichbaren photokatalytischen Bedingungen untersucht.

4.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Überprüfung der Reinheit der Syntheseprodukte wurden diese pulverdiffraktometrisch untersucht. Die Produkte wurden nach den Methoden von Kapitel 3.2 synthetisiert. Abbildung 12 a) zeigt das Diffraktogramm des Produkts der α - SnWO_4 -Synthese und mit negativer Intensität das berechnete Diffraktogramm des α - SnWO_4 . Diese beiden Diffraktogramme stimmen gut überein und das Produkt weist keine Fremdreﬂexe auf. Die bestimmten Zellkonstanten befinden sich in Tabelle 30 (Anhang). Sie stimmten sehr gut mit den Literaturwerten überein. Es konnte also phasenreines α - SnWO_4 hergestellt werden.

Abbildung 12 b) zeigt die Ergebnisse der pulverdiffraktometrischen Untersuchung der Produkte der β - SnWO_4 Synthese und mit negativer Intensität das berechnete Diffraktogramm von β - SnWO_4 . Es wurden verschiedene Edukte verwendet (Abbildung 12 b) schwarz, blau, grün). Bei Vergleich der Diffraktogramme der entstandenen Produkte können keine Unterschiede erkannt werden. Vergleicht man die Zellkonstanten stellt man fest, dass diese ebenfalls fast gleich sind (Tabelle 31 Anhang). Dies bedeutet, dass mit der Synthese nach Gl. (2), (3) und (4) gleichwertige Produkte erhalten werden können. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Produkte aus der Schmelze erhalten wurden und so der Einfluss der verwendeten Edukte vernachlässigbar war. Es können keine Fremdreﬂexe gefunden werden und die erhaltenen Gitterparameter stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein (Tabelle 31 Anhang).

4 Ergebnisse und Diskussion

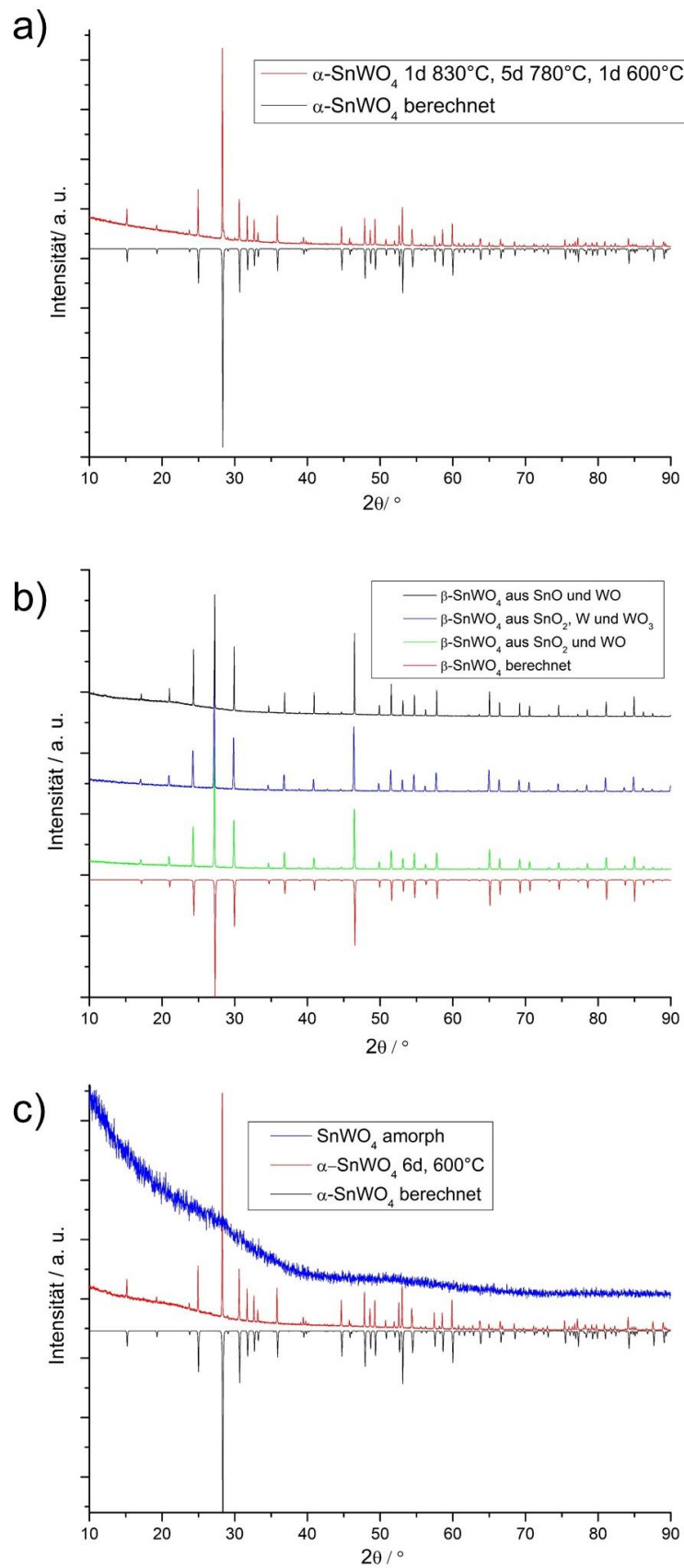


Abbildung 12: Röntgenpulverdiffraktogramme der Syntheseprodukte von SnWO₄ a) α -Modifikation; b) β -Modifikation; c) amorphes SnWO₄ vor und nach der thermischen Behandlung; mit negativer Intensität die berechneten Diffraktogramme anhand der Literaturdaten [88]; [75]

4 Ergebnisse und Diskussion

Dies bedeutet, es konnten phasenreine Produkte synthetisiert werden. Für die weiteren Untersuchungen wurde das β -SnWO₄ nach Gl. (3) verwendet. Abbildung 12 c) zeigt das Diffraktogramm des Produkts der Nanopartikelsynthese von β -SnWO₄ nach Feldmann *et al.* [76] (blaue Kurve). Es können keine definierten Reflexe festgestellt werden, was auf ein amorphes Produkt hinweist. Dies ist durchaus plausibel, da durch die Synthesemethode die Partikel so schnell entstehen können, dass eine definierte Kristallisation nicht stattfindet. Bereits bei der ersten Zugabe von WO₄²⁻-Lösung in die Sn²⁺-Lösung kann das sofortige Ausfallen eines gelben Niederschlags beobachtet werden. Durch Zusammenbringen von Sn²⁺ und WO₄²⁻-Tetraedern in Lösung soll die Synthese der β -Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur möglich sein [76]. Dies kann durch Pulverdiffraktometrie nicht nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wird das Produkt als SnWO₄ amorph bezeichnet. Um die Reinheit des entstandenen SnWO₄ amorph zu testen, wurde eine Probe bei 600 °C 6 d im Vakuum getempert (Abbildung 12 c) rote Kurve). Das Diffraktogramm stimmt gut mit dem von α -SnWO₄ überein, was bei dieser Temperatur zu erwarten ist. Die Zellparameter stimmen ebenfalls gut mit der Literatur überein und es können keine Fremdreflexe festgestellt werden (Tabelle 32 Anhang). Dies zeigt, dass SnWO₄ amorph stöchiometrisch entsteht und somit keine Verunreinigung von Fremdstoffen enthält.

4.1.2 Diffuse Reflexionspektroskopie DRS

Zur Bestimmung der Bandlückenenergie von α -SnWO₄, β -SnWO₄ und SnWO₄ amorph wurden DRS-Spektren aufgenommen (Abbildung 13 schwarz, blau, rot)). Die Bestimmung der Bandlücke durch linearen Fit (vgl. Kapitel 3.10) ist in Anhang 4.1.2 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde die modifizierte Kubelka-Munk Funktion normalisiert. Das dunkelrote α -SnWO₄ absorbiert bis zu einer Wellenlänge von 708 nm weit in den sichtbaren Bereich, sodass das Lichtspektrum der Sonne gut ausgenutzt werden könnte. Der gemessene Wert stimmt außerdem gut mit dem Literaturwert überein (s. Tabelle 3). Das β -SnWO₄ bildet weiße Kristalle. Das pulverförmige Produkt ist allerdings grau. Dies liegt an Defekten, die bei der Synthese entstehen [75]. Die DRS-Messung resultiert in einer Bandlücke von 523 nm, was immer noch gut mit der Literatur übereinstimmt (s. Tabelle 3). Das gelbe SnWO₄ amorph absorbiert bis 546 nm, was auch durch Literaturwerte bestätigt werden kann. Dieser Wert passt sehr gut mit dem der β -Modifikation zusammen, was darauf schließen lässt, dass diese Phase in amorpher Form bei der Synthese entsteht. Für den Unterschied der Bandlückenenergie gibt es bereits Erklärungen in der Literatur. DFT-Rechnungen von Cho *et al.* zeigen, dass in beiden Polymorphen das Valenzband, welches durch die 2p-Orbitale des Sauerstoffs gebildet wird, durch den Beitrag des 5s-Orbitals des Zinns verbreitert wird und so die Bandlückenenergie verringert [89]. Durch die Kristallfeldaufspaltung der W- und O-Atome, die bei der β -Modifikation durch die kürzen W-O-Bindungslängen stärker ausgeprägt ist, wird das Leitungsband im Vergleich zur α -Modifikation energetisch nach oben verschoben. Dies führt zur höheren Bandlückenenergie im Vergleich zur α -Modifikation [89]. Außerdem wurde von Cho *et al.* die Position der Bandlücken bestimmt. Zu diesem Zweck wurde per elektrochemischer Impedanzspektroskopie eine Mott-Schottky-Auftragung erstellt. Das Fermi-Niveau beträgt für α -SnWO₄ -0.66 V und für β -SnWO₄ -0.61 V (vs. SCE) bei $pH = 7.0$ in Wasser [89]. Die Positionen liegen also trotz der unterschiedlichen Modifikation sehr nahe beieinander und unterscheiden sich durch die verschiedene Bandlückenenergie also hauptsächlich beim Oxidationspotential.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3: Bandlückenenergie der synthetisierten SnWO₄ Produkte

Verbindung	E _{Bandlücke} /eV	λ / nm	E _{Bandlücke} /nm Lit.
α-SnWO ₄	1.75 ± 0.02	708 ± 5	692 [89]
β-SnWO ₄	2.37 ± 0.02	523 ± 5	537 [89]
SnWO ₄ amorph	2.27 ± 0.02	546 ± 5	554 [76]

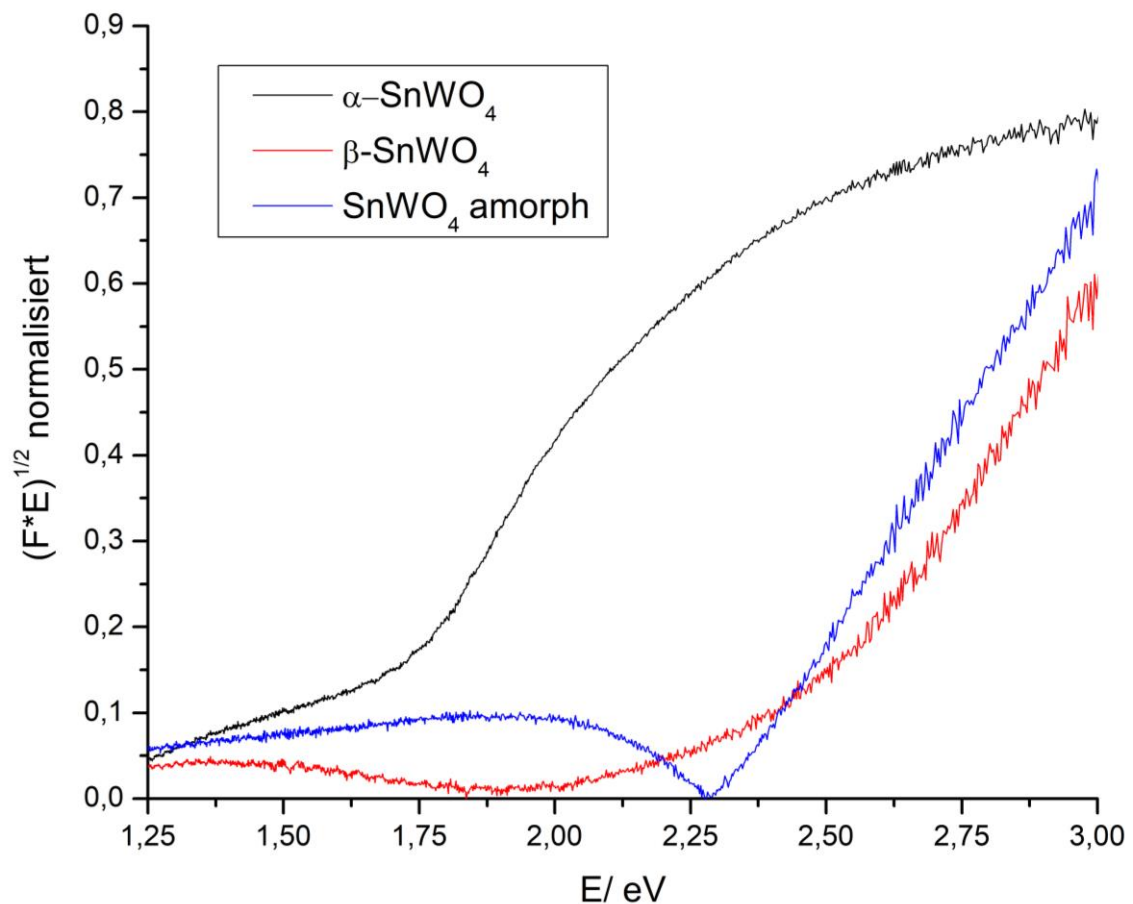


Abbildung 13: DRS-Spektren des synthetisierten α -SnWO₄ (schwarz), β -SnWO₄ (rot) und SnWO₄ amorph (blau)

4.1.3 Rasterelektronenmikroskopie REM

Abbildung 14 zeigt die REM-Aufnahmen von α -SnWO₄, β -SnWO₄ und SnWO₄ amorph von rechts nach links. α -SnWO₄ liegt in verschieden großen Brocken vor, was bei der Festkörpersynthese zu erwarten ist. Die Größe der Brocken erstreckt sich von 1 μ m bis 20 μ m für α -SnWO₄. β -SnWO₄ weist verschmolzene, rundliche Partikel auf. Dies kann durch die Synthese begründet werden, bei der der Ansatz

4 Ergebnisse und Diskussion

kurz unter den Schmelzpunkt abgeschreckt wird. Die Größe der Partikel beträgt etwa 10 μm . SnWO_4 amorph weist ein Agglomerat von Produktpartikeln auf. Dies macht die Evaluation einer Partikelgröße schwierig. Die unregelmäßige Oberfläche weist darauf hin, dass sehr kleine Partikel vorhanden sein könnten. Die Auflösung des verwendeten Rasterelektronenmikroskops reicht aber nicht aus, um diese Vermutung zu bestätigen. Von Feldmann *et al.* durchgeführte REM weist auf einen Partikeldurchmesser von 13 nm bei ähnlichen Synthesebedingungen hin [76].

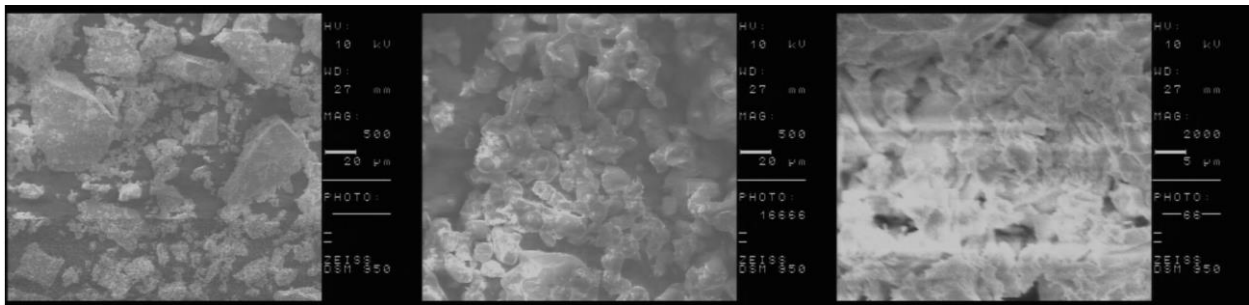


Abbildung 14: REM-Aufnahmen von $\alpha\text{-SnWO}_4$ links, $\beta\text{-SnWO}_4$ mittig und SnWO_4 amorph rechts

4.1.4 Photokatalytische Performance

Die photokatalytische Performance der Produkte $\alpha\text{-SnWO}_4$, $\beta\text{-SnWO}_4$ und SnWO_4 amorph wurde wie unter Kapitel 3.12 beschrieben, bestimmt. Abbildung 15 zeigt die Abnahme der MB-Konzentration (rot) der Reaktionslösung nach dem Messen des Blindwerts (schwarz). Nach 30 min Rühren der Suspension im Dunkeln sinkt die Absorbanz der Lösung und somit auch die Konzentration von MB. Dies kommt durch Bildung eines Adsorptions-Desorptionsgleichgewichtes an der Katalysatoroberfläche zustande. Wie unter Kapitel 3.12 kann dies als qualitatives Indiz für die Katalysatoroberfläche verwendet werden. Tabelle 4 fasst die Abnahme der Konzentration des Blindwerts für die einzelnen Katalysatoren zusammen. Bei $\alpha\text{-SnWO}_4$ und $\beta\text{-SnWO}_4$ nimmt die MB-Konz. um 6 % ab. Diese geringe Abnahme lässt sich durch die große Partikelgröße der Substanzen erklären (vgl. Abbildung 14) und deutet auf eine geringe spezifische Oberfläche hin. Diese Beobachtung lässt sich durch einen bekannten Literaturwert bestätigen (vgl. Tabelle 4). In [89] wurde die spez. Oberfläche von $\alpha\text{-SnWO}_4$ und $\beta\text{-SnWO}_4$ durch Ermittlung der BET-Isotherme bestimmt. Die $\alpha\text{-SnWO}_4$ - und $\beta\text{-SnWO}_4$ -Pulver wurden unter ähnlichen Bedingungen, wie in dieser Arbeit synthetisiert. Dabei beträgt die spez. Oberfläche von $\alpha\text{-SnWO}_4$ 2.77 m^2/g und die von $\beta\text{-SnWO}_4$ 0.56 m^2/g (vgl. Tabelle 4). SnWO_4 amorph hingegen

4 Ergebnisse und Diskussion

adsorbiert 90 % des MB. Dies steht im Einklang mit der von Feldmann *et al.* (vgl. Kap. 4.1.3) ermittelten geringen Partikelgröße von 13 nm und der im Vergleich zu α - und β -SnWO₄ relativ hohen spez. Oberfläche von 71 m²/g (vgl. Tabelle 4) [76].

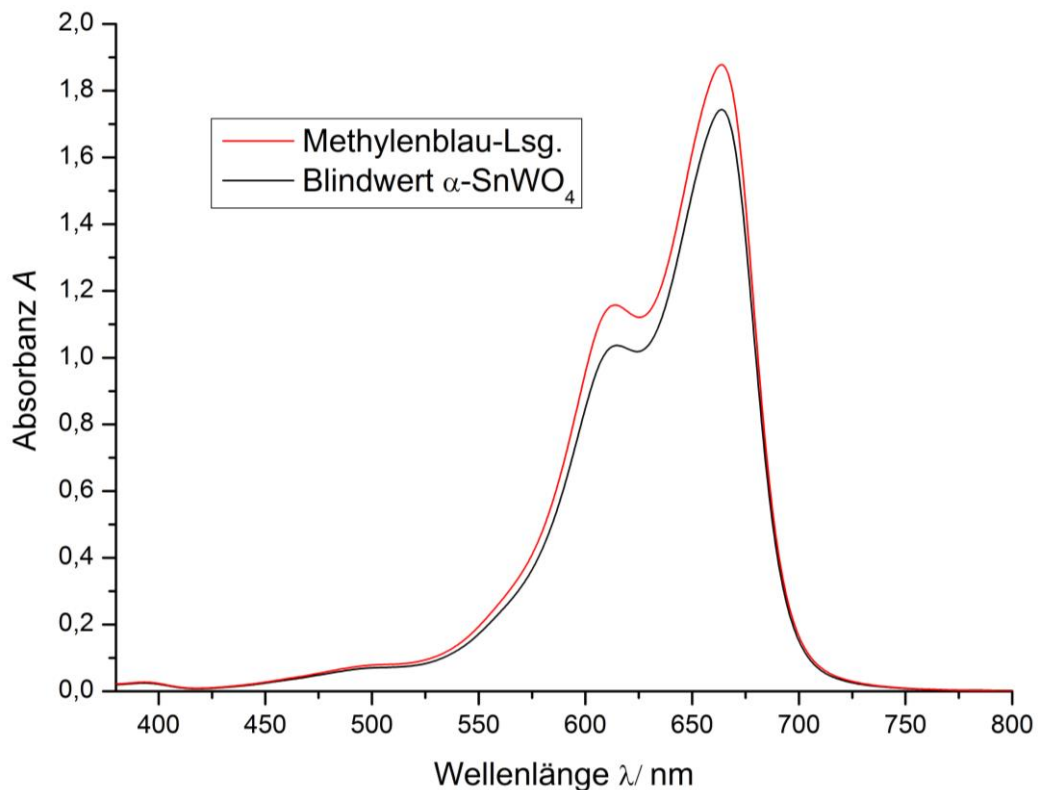


Abbildung 15: Vergleich der Absorbanz vor und nach der Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts beim Blindwert von α -SnWO₄

Tabelle 4: Abnahme der MB-Konzentration des Blindwerts nach Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts (vgl. Kap. 3.12)

Verbindung	Blindwert Abnahme MB-Konz.	Spez. Oberfläche Lit.
α -SnWO ₄	6 %	2.77 m ² /g [89]
β -SnWO ₄	6 %	0.56 m ² /g [89]
SnWO ₄ amorph	90 %	71 m ² /g [76]

Abbildung 16 zeigt die Abnahme der Absorbanz der Reaktionslösung bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht mit steigender Zeit am Beispiel von α -SnWO₄. Die abfallende Absorbanz resultiert aus der photokatalytischen Zersetzung des MB nach Abbildung 8. Wie in Kapitel 3.12 beschrieben kann daraus die Abnahme der MB-

4 Ergebnisse und Diskussion

Konzentration über die Belichtungszeit berechnet werden. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 17 gezeigt und in Tabelle 5 zusammengefasst. Die pinke Kurve zeigt die Abnahme der MB-Konzentration ohne Photokatalysator. Es ist zu erkennen, dass die Konzentration mit der Zeit leicht sinkt. Nach 370 min ist die Konzentration um 7 % gesunken. Es findet also geringfügig Photolyse von MB ohne Katalysator statt.

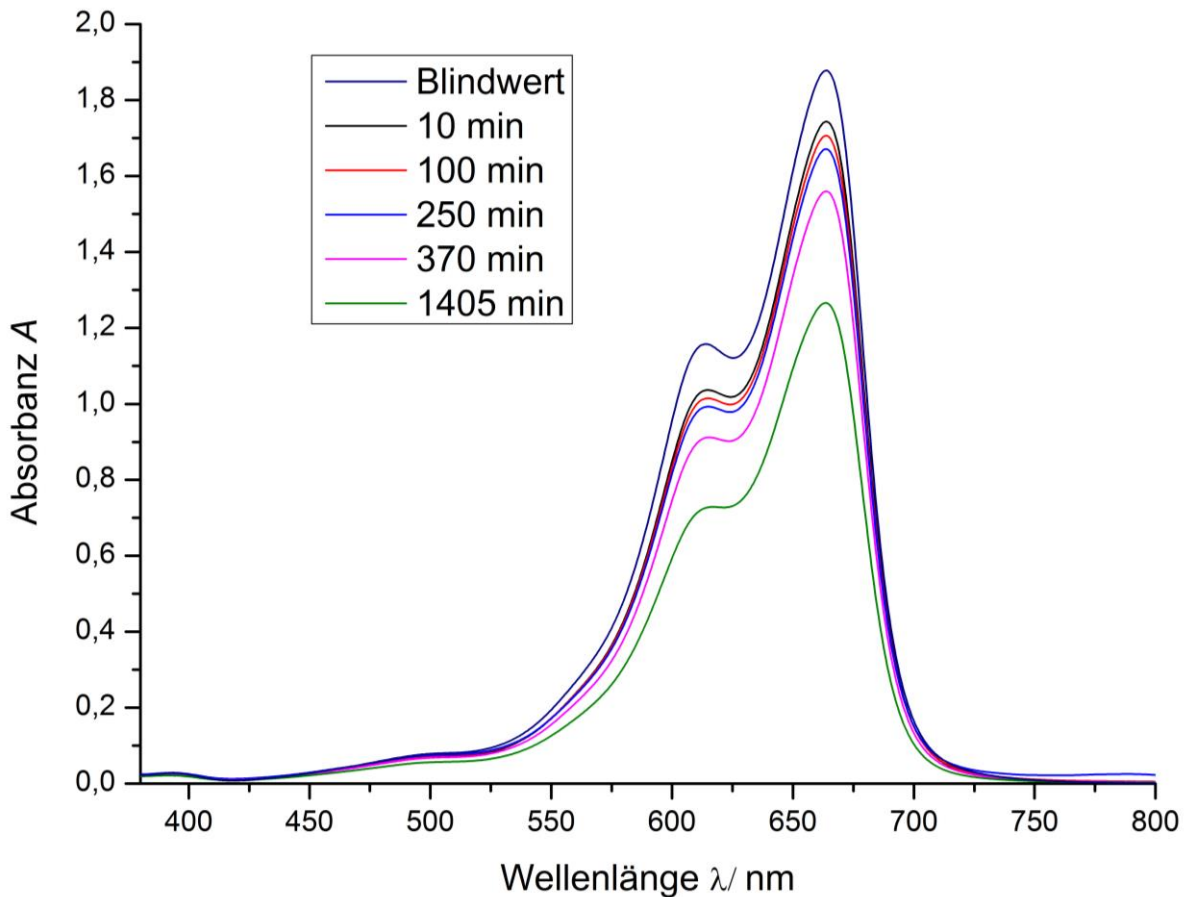


Abbildung 16: Abnahme der Absorbanz der MB-Lösung bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht mit der Zeit durch photokatalytische Zersetzung von Methylblau durch α -SnWO₄

Betrachtet man die Performance von α -SnWO₄ (schwarze Kurve) und β -SnWO₄ (rote Kurve) so lässt sich kaum ein Abbau von MB im Vergleich zur Photolyse ohne PC feststellen. Nach 370 min bzw. 360 min wurden 11 % MB mit α -SnWO₄ bzw. 5 % MB mit β -SnWO₄ abgebaut. Im Falle von β -SnWO₄ ist dieser Wert sogar leicht höher als ohne PC. Geht man davon aus, dass keine Photokatalyse stattfindet, kann man dies erklären, dass durch die Bestrahlung mit Licht die Lösung trotz der Luftkühlung leicht erwärmt wurde. Durch den Temperaturanstieg erfolgte eine geringere Adsorption des Farbstoffes an der Katalysatoroberfläche, was die MB-Konzentration in der Lösung

4 Ergebnisse und Diskussion

leicht erhöht hat. Da die Photokatalysatoren α -SnWO₄ und β -SnWO₄ geeignete Potentiale für die verwendete Testreaktion aufweisen (vgl. Kapitel 4.1.2), kann ein Grund für diese geringe und nicht zu messende photokatalytische Leistungsfähigkeit (Tabelle 5) die Größe der Partikel sein. Für α -SnWO₄ und β -SnWO₄ wurden Partikel in der Größenordnung 1-20 μ m erhalten (vgl. Kap. 4.1.3). Durch die hohe Partikelgröße ist eine geringe spez. Oberfläche zu erwarten. Es ist möglich das die spez. Oberfläche von α -SnWO₄ und β -SnWO₄ nicht ausreicht, um eine messbare Umsetzung von MB zu erzielen. Bei SnWO₄ amorph (blaue Kurve) ist ein deutliches Absinken der MB Konzentration zu sehen. Nach 190 min sind bereits 54 % des MB abgebaut, nach 370 min ist ein 61%iger Abbau zu erwarten (berechnet, Messwert nach 1210 min 87%iger Abbau).

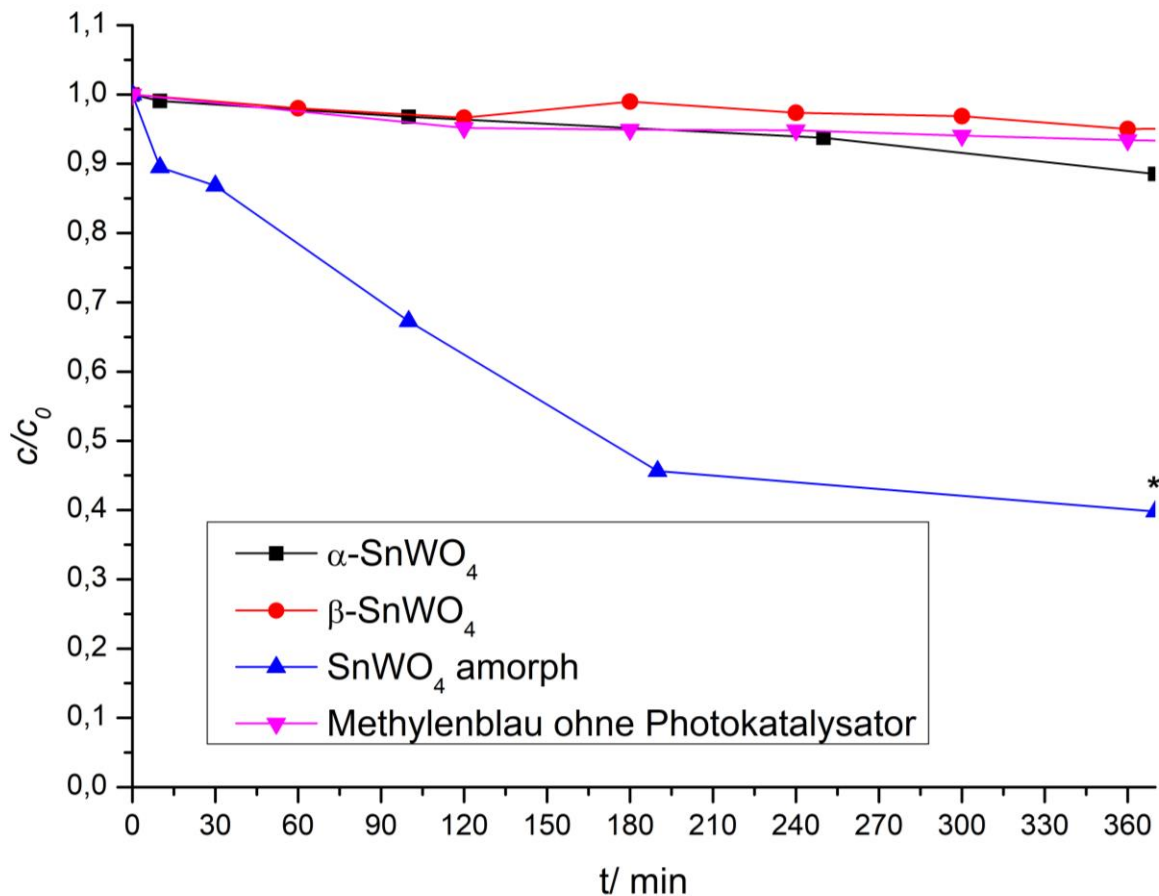


Abbildung 17: Abnahme der MB-Konzentration c/c_0 über die Zeit t mit α -SnWO₄ (schwarz), β -SnWO₄ (rot), SnWO₄ amorph (blau) mit * dem berechneten Abbau bei 370 min (Messwert 87% Abbau nach 1210 min) und die MB-Lösung ohne PC (pink)

Dieser Katalysator ist den durch Festkörpersynthese hergestellten Polymorphen also in Sachen photokatalytischer Performance weit überlegen. Dieses Ergebnis ist

4 Ergebnisse und Diskussion

ebenfalls mit der Partikelgröße erklärbar. Eine genaue Größenangabe ist mit der Auflösung der REM-Aufnahmen aus Kapitel 4.1.3 zwar nicht möglich, es lässt sich aber vermuten, dass es sich um Agglomerate kleinerer Partikel im Vergleich zu α -SnWO₄ und β -SnWO₄ handelt. Durch eine vergrößerte spezifische Oberfläche können mehr MB-Moleküle mit dem PC in Kontakt gebracht werden und so wird die photokatalytische Performance gesteigert.

Tabelle 5: Vergleich MB-Abbau nach der Zeit t der genannten Verbindungen α -SnWO₄, β -SnWO₄, SnWO₄ amorph und MB ohne Photokatalysator (PC)

Verbindung	Zeit t	Abbau MB
α -SnWO ₄	370 min	11 %
β -SnWO ₄	360 min	5 %
SnWO ₄ amorph	370 min*	54 %
MB ohne PC	360 min	7 %

*berechneter Abbau bei 370 min (Messwert 87% Abbau bei 1210 min)

Cho *et al.* stellte für β -SnWO₄ eine etwas höher photokatalytische Aktivität als für α -SnWO₄ fest [89]. Dies konnte nicht reproduziert werden. Jedoch kann durch die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen kaum ein Vergleich gezogen werden. Bei Cho *et al.* wurde ein cut-off-Filter für die Rhodamin B Zersetzung bei 420 nm verwendet, was die Vermutung zulässt, dass bei den gemessenen Aktivitäten das lichtinduzierte Ausbleichen des Rhodamin B (Absorptionsmaximum ca. 560 nm) in Verbindung mit einem Halbleiter eine große Rolle spielt (vgl. Kapitel 1).

Es konnte durch die gleichen Reaktionsbedingungen in dieser Arbeit ein Vergleich zu SnWO₄ amorph und zu α -SnWO₄ und β -SnWO₄ hergestellt werden und gezeigt werden, dass SnWO₄ amorph den durch Festkörpersynthese hergestellten Polymorphen weit überlegen ist. Die lässt sich über die Partikelgröße und der spez. Oberfläche begründen.

Durch die bessere photokatalytische Performance im Vergleich zu α -SnWO₄ und β -SnWO₄, der einfachen, „grünen“ Synthese und der geringen Herstellungskosten ist

4 Ergebnisse und Diskussion

SnWO₄ amorph ein guter Kandidat für den Einsatz in der organischen Chemie für photochemische Reaktionen.

Während dieser Arbeit wurden von Feldmann *et al.*, neben sphärischen SnWO₄ Nanopartikel, mehrere Nanometer große Mikrokristalle von β-SnWO₄ hergestellt. Diese Mikrokristalle wiesen eine höher photokatalytische Aktivität bei der Zersetzung von MB im Vergleich zur sphärischen Variante auf. Als weitere Applikation wurde die Verwendung dieser Mikrokristalle in der photokatalytischen Krebstherapie untersucht [90]-[91].

4.2 $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$

Perovskite der Form ABO_3 (in diesem Fall $A = \text{Pb}$ und $B = \text{Ti}$) stehen im Fokus der Forschung für die photokatalytische Wasserspaltung [77]; [93]. Diese Materialien eignen sich besonders gut für photokatalytische Reaktionen durch die Nutzung des ferroelektrischen Effektes zur Ladungstrennung. Durch die elektrische Polarisierung im Kristallgitter werden Elektronen und Löcher spontan getrennt und ihre Lebensdauer somit erhöht. Dies vergrößert die Wahrscheinlichkeit an der Teilnahme einer Photoredoxreaktion (Kapitel 2.4). Dieser Effekt wurde z. B. in Bulkphasen von $\text{Pb}(\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, LiNbO_3 und BaTiO_3 beobachtet [94]-[98]. Viele dieser Perovskite absorbieren Licht im UV-Bereich und sind somit schlecht geeignet für Photokatalyse mit Sonnenlicht [99]. Es wird daher in der Literatur versucht die Bandlückenenergie durch Substitution zu verringern [100]-[103]. DFT-Studien haben gezeigt, dass man mit der Substitution des B -Kations eine Verringerung der Bandlücke in Perovskiten erzielen kann und durch Einbau von O-Fehlstellen der ferroelektrische Effekt verstärkt werden kann [104]-[105]. In dieser Arbeit wurde zur Untersuchung PbTiO_3 ausgewählt, da dieser Perovskit bereits im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbiert. Abbildung 18 zeigt die Kristallstruktur von PbTiO_3 . Es kristallisiert in einer tetragonalen Zelle in der Raumgruppe $P4mm$. Dabei sind die Ti-Atome verzerrt oktaedrisch von O-Atomen koordiniert. Die Oktaeder sind über gemeinsame Ecken verknüpft. Die Verzerrung der TiO_6 -Oktaeder ist für die ferroelektrischen Eigenschaften dieses Materials verantwortlich. Die Pb-Atome sind 12-fach von O-Atomen koordiniert. Rappe *et al.* haben durch DFT-Studien vorhergesagt, dass durch die Substitution des B -Metalls Ti mit d10 Metallen (Ni, Pd, Pt) die Bandlückenenergie verringert werden kann, bei Erhalt, oder Verstärkung der Polarisierung der erhaltenen Produkte [105]. Aus diesem Grund wurden $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischkristalle synthetisiert, charakterisiert und auf photokatalytische Performance untersucht.

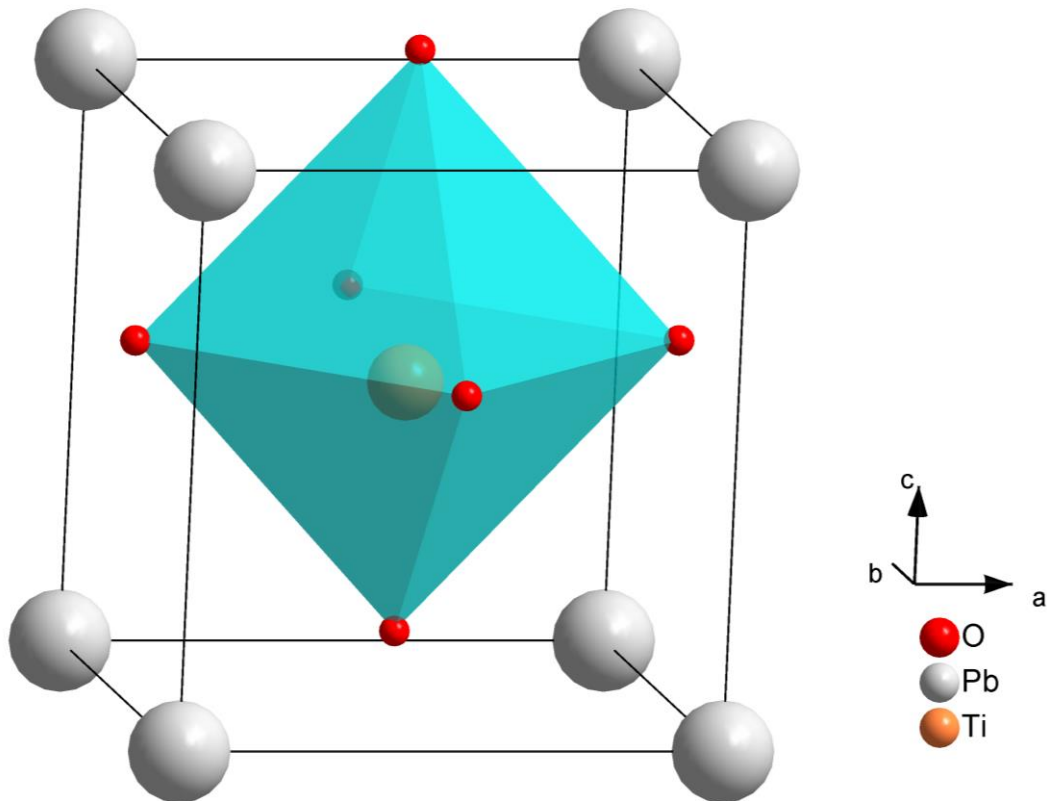


Abbildung 18: Kristallstruktur von PbTiO_3 mit Daten aus [77]

4.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Abbildung 19 zeigt das Diffraktogramm des Produktes PbTiO_3 flux (dunkelblau) und mit negativer Intensität das Diffraktogramm des Produkts PbTiO_3 FK. PbTiO_3 FK konnte phasenrein erhalten werden und die Zellparameter stimmen gut mit den Literaturwerten überein (Tabelle 33 Anhang). Als Produkt der klassischen Festkörpersynthese dient PbTiO_3 FK als Vergleich für die weiteren Syntheseprodukte. PbTiO_3 flux konnte ebenfalls phasenrein erhalten werden. Die bestimmten Zellparameter sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Im Vergleich der beiden Diffraktogramme weist das von PbTiO_3 flux verbreiterte Reflex auf. Dies kann ein Indiz für eine verringerte Partikelgröße im Vergleich zum Festkörperansatz sein. Das Ziel der Flux-Synthese sollte eben diese Partikelverkleinerung sein, um eine größere katalytische Oberfläche zu erzeugen. Die röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen sind also ein erster Hinweis auf das Erreichen dieses Ziels.

4 Ergebnisse und Diskussion

Betrachtet man die Pulverdiffraktogramme von $\text{PbNi}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{2.99}$, $\text{PbNi}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{2.98}$ und $\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$ (Abbildung 19 schwarz, rot und blau), so weisen sie dieselben Reflexe wie PbTiO_3 FK auf. Dies bedeutet, dass durch die Substitution von Ti^{4+} durch Ni^{2+} bis 3 % keine gravierenden strukturellen Veränderungen hervorgerufen werden. Die Perovskitstruktur bleibt also erhalten und es konnten keine Reflexe von NiO beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass bis zu einem NiO-Gehalt von 3 % ein phasenreines Substitutionsprodukt erhalten werden konnte. Es konnte ebenfalls eine Reflexverbreiterung im Vergleich zu PbTiO_3 FK gefunden werden. Diese kann ebenfalls durch eine geringere Partikelgröße verursacht werden, oder aber durch Sauerstoffstellen im Kristallgitter, hervorgerufen durch die Substitution [105]. Zur Untersuchung der Partikelgröße wurden REM-Aufnahmen der Produkte aufgenommen.

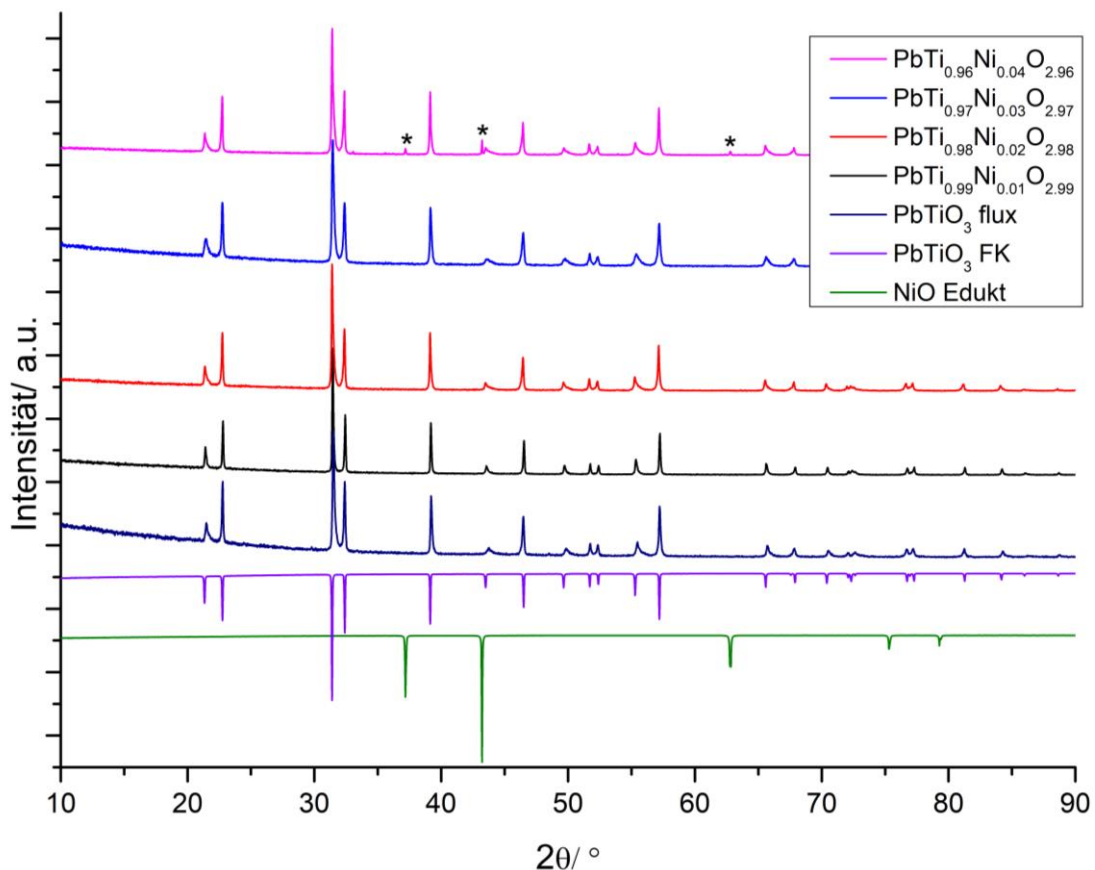


Abbildung 19: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Syntheseprodukte mit $0 \leq x \leq 0.04$ und $\Delta x = 0.01$ (schwarz, rot, blau, pink) und das Produkt der Flux-Synthese (dunkelblau) und mit negativer Intensität die gemessenen Diffraktogramme von NiO (grün) und PbTiO_3 hergestellt durch Festkörpersynthesen, mit * sind Reflexe von NiO gekennzeichnet

4 Ergebnisse und Diskussion

Zu erwartende Veränderungen der Gitterparameter durch die Substitution bei $\text{PbNi}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{2.99}$, $\text{PbNi}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{2.98}$ und $\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$ konnten nicht gemessen werden. Die Gitterparameter sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur und weisen keine systematischen Veränderungen auf (vgl. Tabelle 33 Anhang). Auch die berechneten c/a -Verhältnisse schwanken nur geringfügig um den Literaturwert.

Das Diffraktogramm von $\text{PbNi}_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{O}_{2.96}$ (Abbildung 19 pink) weist neben den Reflexen von PbTiO_3 auch Fremdreflexe auf (mit Stern markiert). Vergleicht man diese Fremdreflexe mit dem Diffraktogramm von NiO (Abbildung 19 mit negativer Intensität grün), lassen sich diese eindeutig dieser Substanz zuordnen. Dies bedeutet, dass $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ eine Substitution bis $x=0.03$ möglich ist. Ab $x=0.04$ wird kein phasenreines Produkt mehr erhalten und NiO als Edukt bleibt übrig. Betrachtet man die theoretische Arbeit von Rappe *et al.*, wurden die Berechnungen für Gehalte von 33 % Ni^{2+} durchgeführt [105]. Diese großen Stoffmengen konnten in realen Ansätzen nicht substituiert werden.

4.2.2 Diffuse Reflexionspektroskopie DRS

DRS-Spektren von $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischkristalle wurden, wie in Kapitel 3.10 beschrieben, gemessen und ausgewertet. Abbildung 20 zeigt, zur besseren Vergleichbarkeit, die normalisierten Spektren. Die Produktspektren (grün, schwarz, pink, blau, rot) weisen ähnliche Kurven auf. Lediglich der Untergrund weicht bei einigen Messungen ab. Dies liegt an unterschiedlichen Analytkonzentrationen, die bei den Messungen verwendet werden. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Bandlückenbestimmung zusammengefasst. Es zeigt sich, dass PbTiO_3 FK, PbTiO_3 flux, $\text{PbNi}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{2.99}$, $\text{PbNi}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{2.98}$ und $\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$ im Rahmen der Auswertegenauigkeit die gleiche Bandlückenenergie von 2.75 eV, oder 451 nm besitzen. Dies entspricht außerdem exakt dem Literaturwert. Rappe *et al.* sagten bei Ihren Berechnungen eine beträchtliche Erniedrigung der Bandlückenenergie von 2.4 eV auf 0.8 eV bei der Substitution von Ti^{4+} mit Ni^{2+} zur Verbindung $\text{PbTi}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_{0.67}$ voraus [105]. Die durchgeführten Substitutionen liegen zwar im Maximum bei einem Zehntel des Literaturwertes, aber durch die berechnete drastische Verringerung der Bandlückenenergie hätte man durchaus einen Effekt erwarten können. Alle Bandlückenenergien der $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischphasen stimmen gut mit dem Literaturwert von PbTiO_3 von 2.75 eV überein (s. Tabelle 6). Dies bedeutet, dass

4 Ergebnisse und Diskussion

durch die Substitution von Ti^{4+} mit Ni^{2+} in PbTiO_3 , keine messbare Verringerung der Bandlückenenergie erzielt werden konnte. Die dunkelblaue Kurve zeigt das Absorptionsspektrum von NiO (Abbildung 20). NiO weist charakteristische Absorptionsmaxima bei 1.7 eV (d-d Übergang), 1.9 eV (d-d-Übergang) und ab 2.5 eV (Bandlücke) auf [173]. Bei den Spektren der hergestellten Mischphasen $\text{PbNi}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{2.99}$, $\text{PbNi}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{2.98}$ und $\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$ sind keine dieser Absorptionsmaxima sichtbar. Dies ist zusätzlich zur Röntgenpulverdiffraktometrie eine weitere Bestätigung, dass die Produkte phasenrein erhalten wurden. Alle synthetisierten $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischkristalle können mit ihrer Bandlücke bei 451 nm für die Photokatalyse mit sichtbarem Licht verwendet werden (Bestimmung der BG vgl. Anhang 4.2.2).

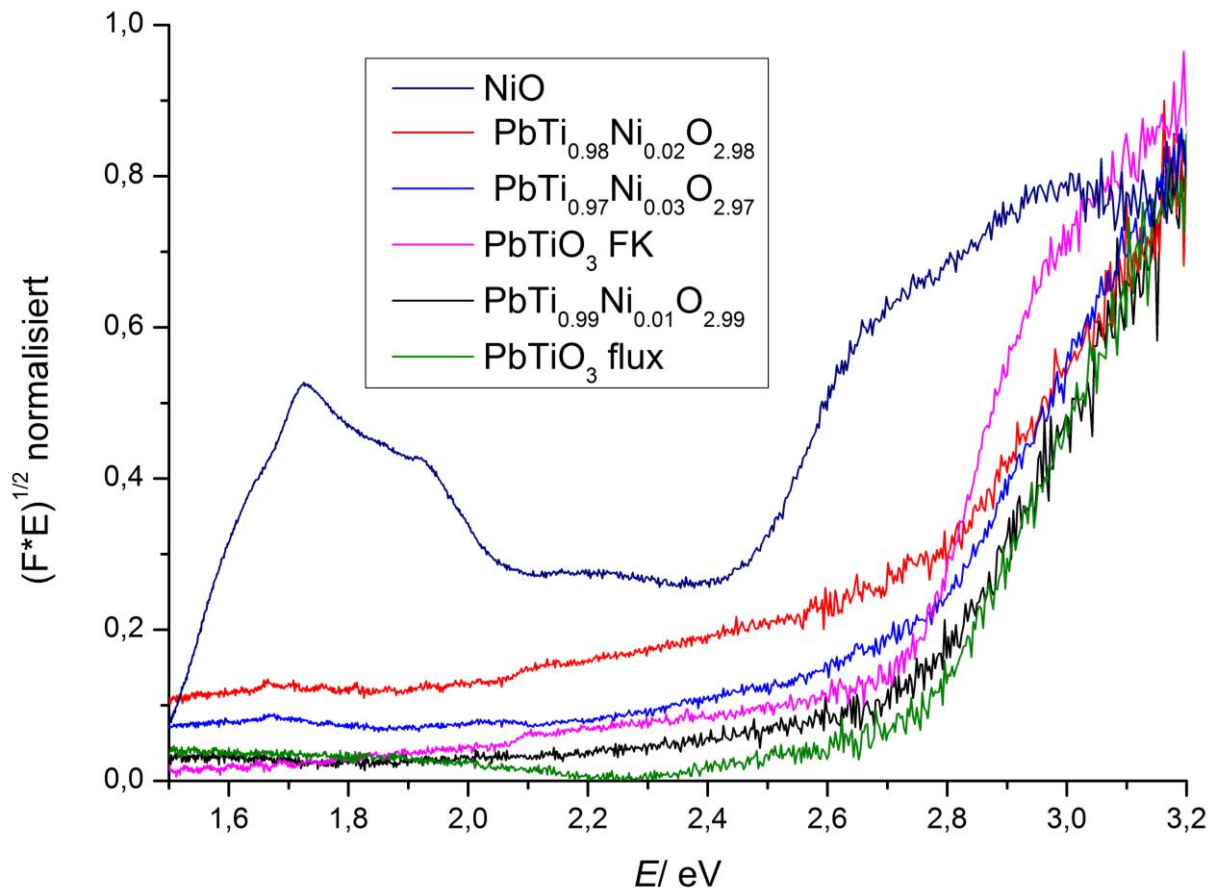


Abbildung 20: DRS-Spektren der $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischkristalle (grün, schwarz, pink, blau, rot) und des Edukts NiO (dunkelblau)

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6: Bandlückenenergie der $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Syntheseprodukte

Verbindung	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV}$	λ / nm	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{nm Lit.}$
PbTiO_3 FK	2.74 ± 0.02	453 ± 5	451 [77]
PbTiO_3 flux	2.75 ± 0.02	451 ± 5	
$\text{PbNi}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{2.99}$	2.75 ± 0.02	451 ± 5	
$\text{PbNi}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{2.98}$	2.75 ± 0.02	451 ± 5	
$\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$	2.73 ± 0.02	454 ± 5	

4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie REM

Zur Untersuchung der Partikelgröße und Topologie der $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischkristalle wurden REM-Aufnahmen angefertigt. Abbildung 21 zeigt die Bilder bei einer 2000-fachen Vergrößerung und einem Maßstabsbalken von 5 μm Länge. (Abbildung 21 a) zeigt die Partikel des Produkts PbTiO_3 FK. Es handelt sich um Brocken mit glatten Kanten und Partikelgrößen von 1 μm bis 8 μm . Dies ist ein typisches Aussehen für Materialien, die durch Festkörpersynthese bei hohen Temperaturen hergestellt wurden. Bei PbTiO_3 flux (Abbildung 21 b)) wurde zwar dieselbe Temperatur verwendet, aber das Fluxsalz NaCl hat dafür gesorgt, dass viel kleinere, rundliche Partikel von ca. 100 nm Größe erhalten werden konnten, welche agglomerieren. Das ist in guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen [77]. Durch diese geringe Partikelgröße kann die Reflexverbreiterung im Pulverdiffraktogramm von PbTiO_3 flux erklärt werden. Bei den länglichen Gebilden handelt es sich um Fasern des Papierfilters der zum NaCl frei Waschen des Produktes verwendet wurde. Betrachtet man die Partikel von $\text{PbNi}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{2.99}$, $\text{PbNi}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{2.98}$ und $\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$ (Abbildung 21 c), d), e)) stellt man fest, dass es sich ebenfalls um kleine, rundliche Partikel handelt, welche agglomerieren. Die Partikelgröße beträgt etwa 100-200 nm. Es handelt sich um ähnliche Partikel wie bei PbTiO_3 flux. Das erklärt auch die leichte Reflexverbreiterung, die in den Pulverdiffraktogrammen sichtbar ist. Da hier kein Flux-Reagenz bei der Synthese beteiligt war, lässt sich vermuten, dass die Substitution und die damit einhergehende Erzeugung von O-Fehlstellen, zu

4 Ergebnisse und Diskussion

schlechteren Kristallisationseigenschaften führt und daher eher kleinere Kristallite entstehen.

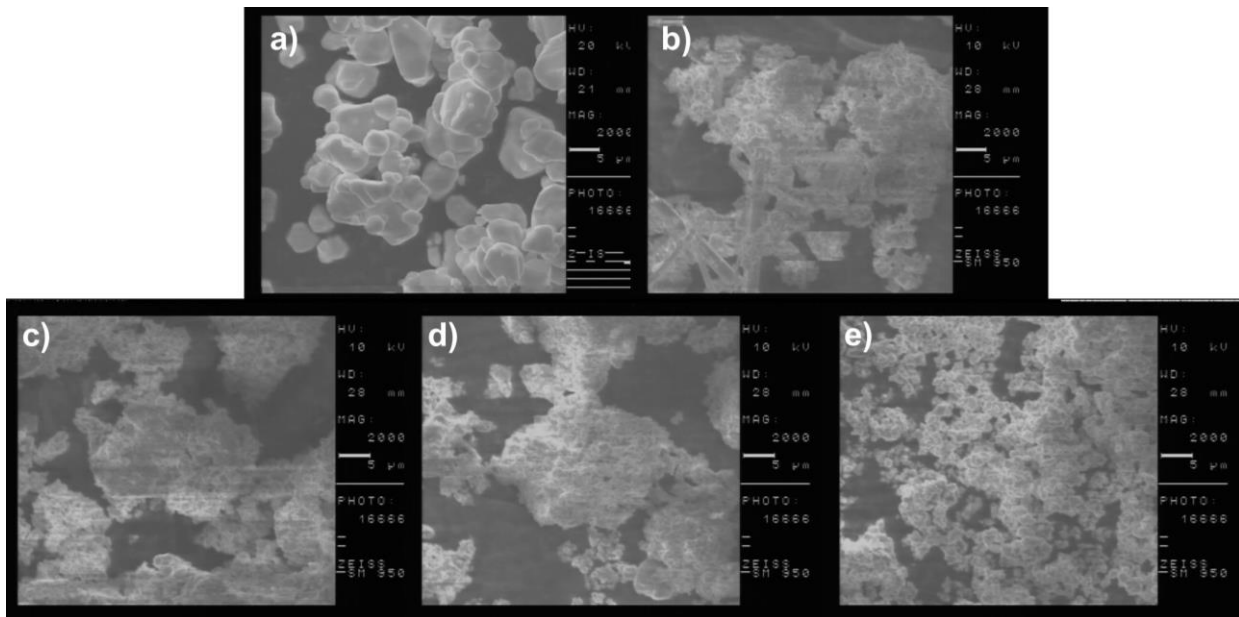


Abbildung 21: REM-Aufnahme von a) PbTiO_3 FK, b) PbTiO_3 flux, c) $\text{PbTi}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{2.99}$, d) $\text{PbTi}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{2.98}$, e) $\text{PbTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{2.97}$

4.2.4 Photokatalytische Performance

Zum Vergleich der photokatalytischen Performance der $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischkristalle wurde die in Kapitel 3.12 beschriebene Testreaktion durchgeführt. Auf die Auswertung der Blindwertmessungen und die Abnahme der Absorbanz mit der Reaktionszeit wurde bereits in Kapitel 4.1.4 eingegangen und wird daher hier aufgrund von Analogie nicht näher behandelt. Abbildung 22 zeigt die Abnahme der MB-Konzentration mit der Belichtungszeit. Die orange Kurve beschreibt die Photolyse des MB ohne PC. Nach 370 min ohne Katalysator hat sich 7 % MB zersetzt (s. Tabelle 8). Mit PbTiO_3 FK (pinke Kurve) als PC konnten nach 370 min 24 % MB zersetzt werden (s. Tabelle 8). Es konnte also eine photokatalytische Aktivität nachgewiesen werden. Mit Hilfe von PbTiO_3 flux wurden nach 360 min bereits 31 % MB photokatalytisch zersetzt (Tabelle 8). Diese Leistungsfähigkeit ist 7 % höher als die von PbTiO_3 FK. Dies liegt daran, dass PbTiO_3 flux eine ca. 10-20-fach geringere Partikelgröße aufweist als PbTiO_3 FK, wie im vorhergehenden Kapitel festgestellt wurde. Durch diese geringere Partikelgröße ergibt sich eine größere spezifische Oberfläche, die die photokatalytische Performance erhöht. Diese Begründung wird

4 Ergebnisse und Diskussion

durch die Adsorption von MB an der Partikeloberfläche bei Bestimmung des Blindwerts und den Literaturwerten der spezifischen Oberfläche gestützt (s. Tabelle 7). Nach Ermittlung des Blindwerts wurde 3 % MB an PbTiO_3 FK adsorbiert, während an PbTiO_3 flux 9 % MB adsorbiert wurde (Tabelle 7). Dies steht in gutem Zusammenhang mit der geringeren spezifischen Oberfläche von 0.46 g/m^2 von PbTiO_3 FK [77] und 1.43 g/m^2 von PbTiO_3 flux [77] (s. Tabelle 7). Die Literaturwerte aus [77] wurden bei ähnlichen Bedingungen, wie in dieser Arbeit erhalten. Mit Hilfe von $\text{PbNi}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{2.99}$ (schwarz), $\text{PbNi}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{2.98}$ (rot) und $\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$ (blau) konnten nach 380 min 37 %, 33 % und 46 % MB abgebaut werden. Betrachtet man die Kurven, weisen $\text{PbNi}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{2.99}$ (schwarz) und $\text{PbNi}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{2.98}$ (rot) eine sehr ähnliche photokatalytische Performance auf, während mit $\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$ (blau) die beste Abbaurrate erzielt wurde. Die Überlegenheit der photokatalytischen Leistungsfähigkeit der substituierten Verbindungen gegenüber PbTiO_3 FK und PbTiO_3 flux lässt sich nicht durch die Partikelgröße, oder die spezifische Oberfläche erklären.

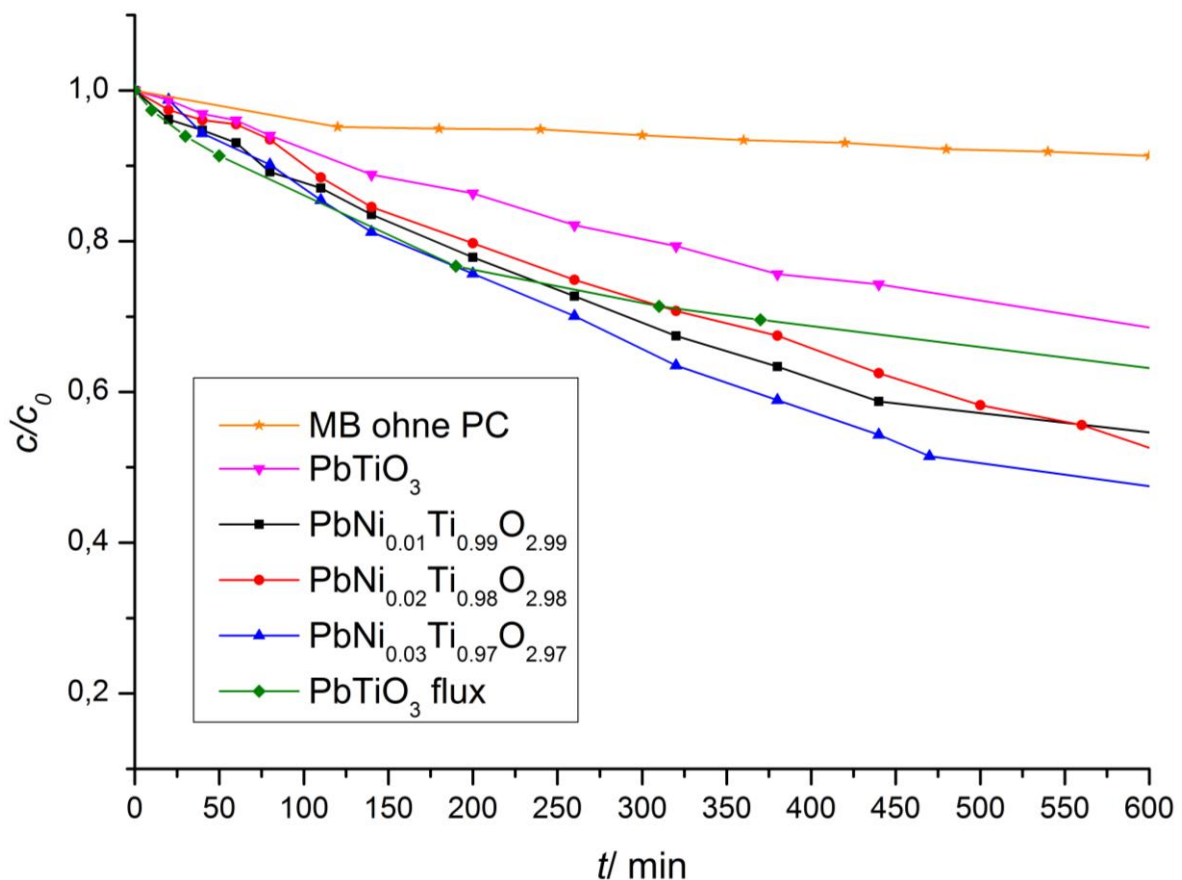


Abbildung 22: Relative Abnahme der MB-Konzentration c/c_0 über die Belichtungszeit t mit MB ohne PC (orange), PbTiO_3 (pink), $\text{PbTi}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{2.99}$ (schwarz), $\text{PbTi}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{2.98}$ (rot), $\text{PbTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{2.97}$ (blau) und PbTiO_3 flux (grün)

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7: Abnahme der MB-Konzentration des Blindwerts nach Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts (vgl. Kap. 3.12) mit $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischkristalle als PC

Verbindung	Blindwert Abnahme MB-Konz.	Spez. Oberfläche Lit.
PbTiO_3 FK	3 %	0.46 m ² /g [77]
PbTiO_3 flux	9 %	1.43 m ² /g [77]
$\text{PbNi}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{2.99}$	4 %	
$\text{PbNi}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{2.98}$	4 %	
$\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$	5 %	

Tabelle 8: Vergleich des MB-Abbaus nach der Zeit t mit $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischkristalle als PC und MB ohne PC

Verbindung	Zeit t	Abbau MB
PbTiO_3 FK	370 min	24 %
PbTiO_3 flux	360 min	31 %
$\text{PbNi}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{2.99}$	380 min	37 %
$\text{PbNi}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{2.98}$	380 min	33 %
$\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$	380 min	46 %
MB ohne PC	370 min	7 %

Die REM-Aufnahme zeigten zwar, dass die Partikelgröße kleiner ist als die der Festkörperreaktion, jedoch größer als die der Flux-Synthese. Dieses Ergebnis bestätigt sich beim Blindwert, also der Adsorption von MB. Dabei liegen $\text{PbNi}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_{2.99}$, $\text{PbNi}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{2.98}$ und $\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$ mit 4 %, 4 % und 5 % leicht höher als PbTiO_3 FK mit 3 %, jedoch niedriger als PbTiO_3 flux mit 9 % (Tabelle 7). Der Grund für die stärkere photokatalytische Leistungsfähigkeit könnte eine Erhöhung des ferroelektrischen Effekts durch die Substitution von Ti^{4+} mit Ni^{2+} und den daraus resultierenden Einbau von O-Fehlstellen in das Gitter sein. Auch Rappe

4 Ergebnisse und Diskussion

et al. sagt eine größere Polarisierung von PbTiO_3 durch Ti^{4+} Substitution mit Ni^{2+} voraus [105]. Die Polarisierung würde mit steigendem x größer [105]. In diesem Fall bedeutet das, dass die Elektronen und Löcher effektiver voneinander getrennt werden und so die Lebensdauer der Elektronen-Loch-Paare erhöht. Die erhöhte Lebensdauer führt zu einer Verbesserung der photokatalytischen Performance, die die Verbesserung durch Oberflächenvergrößerung überwiegen kann. Das würde in diesem Fall zutreffen, da für $\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$ die beste photokatalytische Performance erzielt wurde (vgl. Tabelle 8). Nach der Katalyse wurden Pulverdiffraktogramme der $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischkristalle aufgenommen, um die Stabilität der PCs zu ermitteln (Anhang 4.2.1.1 und 4.2.1.2). Es konnten keine Fremdreﬂexe oder signifikanten Abweichungen zu den Ausgangsmessungen festgestellt werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die verwendeten PCs während der Katalyse stabil sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es sich bei PbTiO_3 um einen günstigen, stabilen und einfach herzustellenden Photokatalysator handelt, der auch bei hoher Partikelgröße mit undefinierter Form photokatalytisch aktiv ist. So ist es gut vorstellbar, dass das Material dem Vorbild von PbBiO_2Br folgend organische Reaktionen mit Licht katalysieren kann.

Die $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischkristalle wurden durch klassische Festkörpersynthese synthetisiert. Es wurde gezeigt, dass durch flux-Synthese die Partikelgröße von PbTiO_3 im Vergleich zu PbTiO_3 FK verringert wurde. Für zukünftige Untersuchungen wäre es vorstellbar, $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischkristalle durch flux-Synthese zu synthetisieren und so möglicherweise geringere Partikelgrößen zu erhalten. So könnte die photokatalytische Performance von $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischkristalle gegebenenfalls weiter verbessert werden.

Auch eine Sol-Gel-Synthese wäre für $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ $0 \leq x \leq 0.03$ vorstellbar, um die Partikelgröße in den Nanometerbereich zu verschieben und somit die spezifische Oberfläche noch weiter zu vergrößern.

4.3 $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$

Pyrochlorverbindungen der Zusammensetzung $M^a_2M^b_2\text{O}_7$ mit $M^a = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Sn}$ und $M^b = \text{Nb}, \text{Ta}$ werden in Bezug auf photokatalytische Eigenschaften, vor allem bei der Spaltung von Wasser, intensiv untersucht [105]-[110]. Die Verbindungen $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ und $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ stellen in dieser Hinsicht besonders interessante Vertreter dieses Strukturtyps dar. Dies liegt unter anderem an der Beteiligung des 5s-Orbitals des Sn-Atoms am Valenzband, was die Absorptionskante dieser Halbleiter in den sichtbaren Bereich des solaren Spektrums verschiebt [108]. Theoretische Untersuchungen mit Hilfe von DFT-Rechnungen haben außerdem gezeigt, dass die Substitution von M^b durch Übergangsmetalle die Bandlückenenergie weiter in den sichtbaren Bereich verschieben kann [106].

$\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ und $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ kristallisieren in einer kubischen Elementarzelle in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ [111]. Der Aufbau der Kristallstruktur ist in Abbildung 23 gezeigt und entspricht dem Pyrochlorstrukturtyp. Die Struktur besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpfter NbO_6 -Oktaedern. Die Sn-Atome befinden sich in Tunneln entlang der [101]- und $[\bar{1}01]$ -Richtung und sind von acht O-Atomen in einem verzerrten Polyeder koordiniert. Diese Verzerrung wird durch das freie Elektronenpaar am Sn-Atom verursacht. Der gleiche strukturelle Aufbau von $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ und $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ und der ähnliche Atomradius von Nb^{5+} und Ta^{5+} in oktaedrischer Koordination legt den Schluss nahe, dass eine Substitution von Ta-Atomen durch Nb-Atome dieser Verbindungen möglich sein kann. Die 5d-Orbitale des Ta liegen in diesem Material energetisch höher als die 4d-Orbitale des Nb [112]. Dies hat zur Folge, dass $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ zwar ein höheres Reduktionspotential im photoangeregten Zustand besitzt, jedoch auch eine größere Bandlücke als $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Durch eine Substitution der beiden Elemente Ta und Nb könnte man möglicherweise die Position der Bandlücke in diesem Material verschieben und so das Reduktionspotential angeregter Elektronen entsprechenden Bedürfnissen anpassen. Taira *et al.* synthetisierten 2012 die Mischreihe $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ mit $\Delta x = 0.4$ [112]. Die Syntheseprodukte wurden auf Phasenreinheit, Absorptionseigenschaften und photokatalytische H_2 -Erzeugung untersucht. Das Material war in der Lage mit einem Pt-Cokatalysator H_2 zu erzeugen, jedoch ergab sich kein klarer Zusammenhang zwischen der photokatalytischen Performance und der Zusammensetzung x . Aufgrund des oben beschriebenen Potentials dieser

4 Ergebnisse und Diskussion

Verbindungen wurde in dieser Arbeit $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ mit $\Delta x = 0.2$ synthetisiert, um die photokatalytische Performance mit anderen PC aus dieser Arbeit vergleichen zu können und den unklaren Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und photokatalytischer Leistungsfähigkeit näher zu untersuchen.

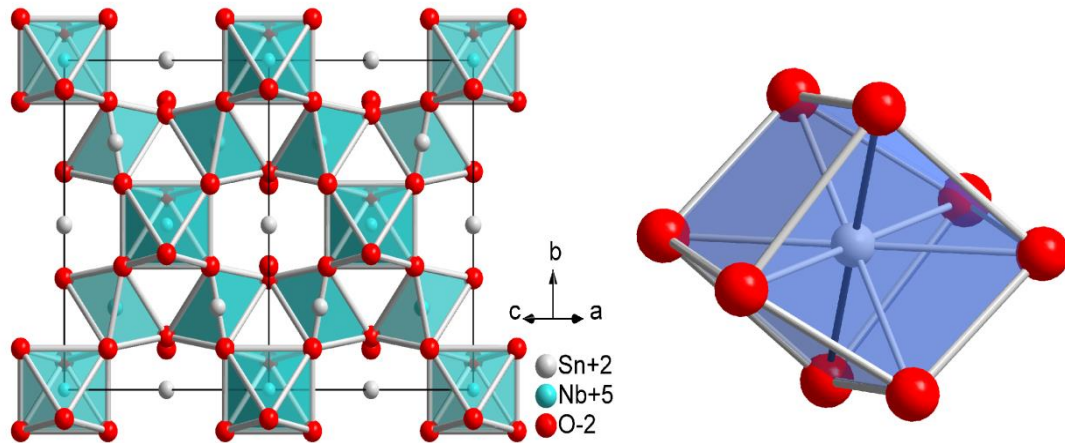


Abbildung 23: Kristallstruktur von $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ mit Daten aus [111]

4.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Abbildung 24 oben zeigt die Diffraktogramme der $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Syntheseprodukte für $0 \leq x \leq 2$ und die Diffraktogramme der Randphasen $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ und $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sind mit negativer Intensität dargestellt. Es sind keine Eduktreflexe zu erkennen und bei der Bestimmung der Zellparameter können keine Fremdreflexe gefunden werden (vgl. Tabelle 34 Anhang). Da die Zellparameter der Randphasen sehr ähnlich sind, unterscheiden sich die Positionen der [222]-Reflexe kaum. Die ähnlichen Zellparameter lassen sich auch durch die ähnlichen Ionenradii für Ta^{5+} und Nb^{5+} in sechsfacher Koordination erklären. Diese ist nach Shanon für Nb^{5+} und Ta^{5+} 0.64 \AA [174]. Für $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ wurde für $a = 10.5897(4) \text{ \AA}$ und für $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ für $a = 10.5671(2) \text{ \AA}$ gemessen (vgl. Tabelle 34 Anhang). Demnach weist $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ eine geringfügig größere Elementarzelle als $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ auf. In der Literatur ist für $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ für $a = 10.539(2) \text{ \AA}$ und für $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ für $a = 10.48 \text{ \AA}$ [106]; [111]. Auch in diesem Fall wird für $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ein geringfügiges größeres Zellvolumen gefunden. Sind die Mischverbindungen phasenrein müssen also nach Vegard die Zellvolumina für kubische Zellen linear mit dem Nb-Gehalt steigen [113]. Dies bedeutet, dass sich die Position des [222]-Reflexes steigendem Nb-Gehalt graduell zu niedrigeren 2 θ -

4 Ergebnisse und Diskussion

Werten bewegen. Doch ein solcher Trend ist bei Betrachtung von Abbildung 24 aufgrund der sehr ähnlichen Reflexpositionen nicht zu erkennen.

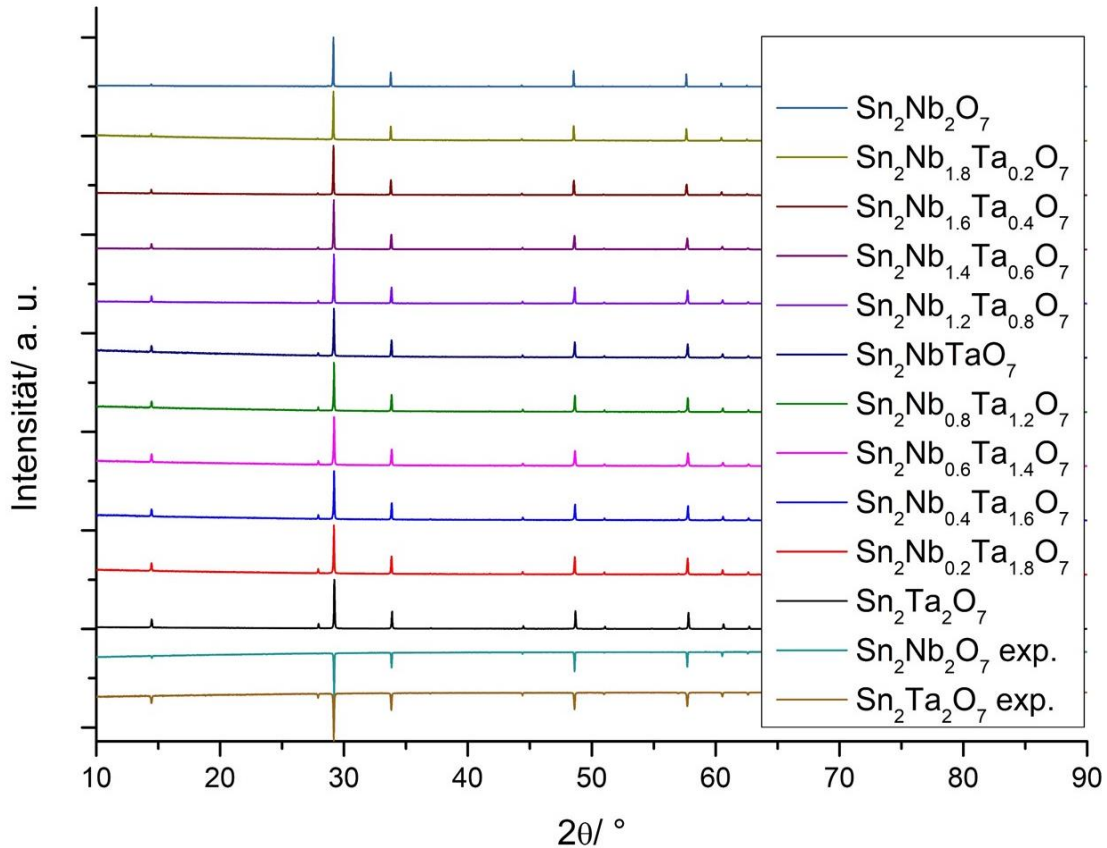


Abbildung 24: Oben: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Syntheseprodukte mit $0 \leq x \leq 2$ und $\Delta x = 0.2$ und mit negativer Intensität die Randphasen $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ und $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$

Zur weiteren Veranschaulichung ist aus diesem Grund in Abbildung 25 das Zellvolumen V gegen die Zusammensetzung x aufgetragen. Für das Zellvolumen der $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Mischkristalle für $0 \leq x \leq 2$ ohne $x = 0.2$ wurde ein linearer Fit durchgeführt. Das Zellvolumen steigt mit guter linearer Näherung ($R^2 = 0.96$) mit steigendem Nb-Gehalt. Es ist also wahrscheinlich, dass Vegard'sches Verhalten für diese Mischreihe vorliegt. Die Abweichungen zum idealen Verlauf lassen sich zufälligen Fehler bei der Synthese und Messung zuordnen. Dies erscheint plausibel, da zwischen dem Zellvolumen von $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ und für $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ nur ein Unterschied von 8 \AA^3 vorliegt. Das Zellvolumen $V = 1183 \text{ \AA}^3$ für $x = 0.2$ (vgl. Tabelle 34 Anhang) weicht stark vom linearen Verlauf ab (s. Abbildung 25) und wurde deshalb als Ausreißer identifiziert. Auch nach Reproduktion von $x = 0.2$ wurde das gleiche Zellvolumen $V = 1183 \text{ \AA}^3$ gefunden. (vgl. Tabelle 34 Anhang). Die Ursache für diesen Ausreißer wurde nicht weiter untersucht.

4 Ergebnisse und Diskussion

Da in [112] keine Zellparameter veröffentlicht wurden, war kein Vergleich mit den Ergebnissen von Tiara et al. möglich.

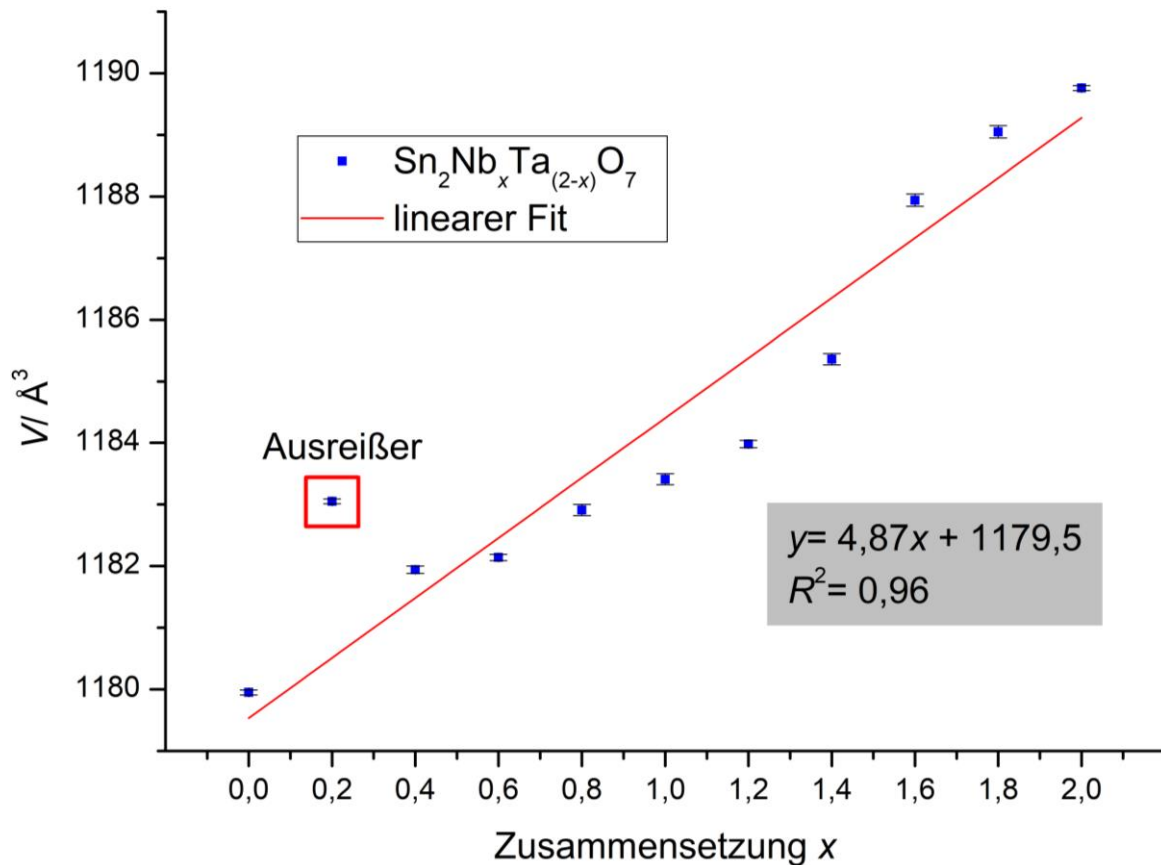


Abbildung 25: Auftragung des Zellvolumens V in Abhängigkeit der Zusammensetzung x von $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Mischphasen

4.3.2 Diffuse Reflexionspektroskopie DRS

Um die Bandlückenenergie der $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Mischphasen zu untersuchen, wurden DRS-Spektren aufgenommen. Abbildung 26 a) zeigt diese Spektren mit fallendem x von oben nach unten. Zur Veranschaulichung wurden die Spektren mit y -Versatz aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sich die Absorptionskante mit zunehmenden x zu niedrigeren Energien verschiebt. Dies liegt, wie in Kapitel 4.3 erwähnt, an der unterschiedlichen energetischen Position der 4d-Orbitale des Nb^{5+} und 5d-Orbital des Ta^{5+} . Da die 4d-Orbitale in diesen Verbindungen energetisch niedriger liegen als die 5d-Orbitale, ist dieser Trend gut nachvollziehbar.

4 Ergebnisse und Diskussion

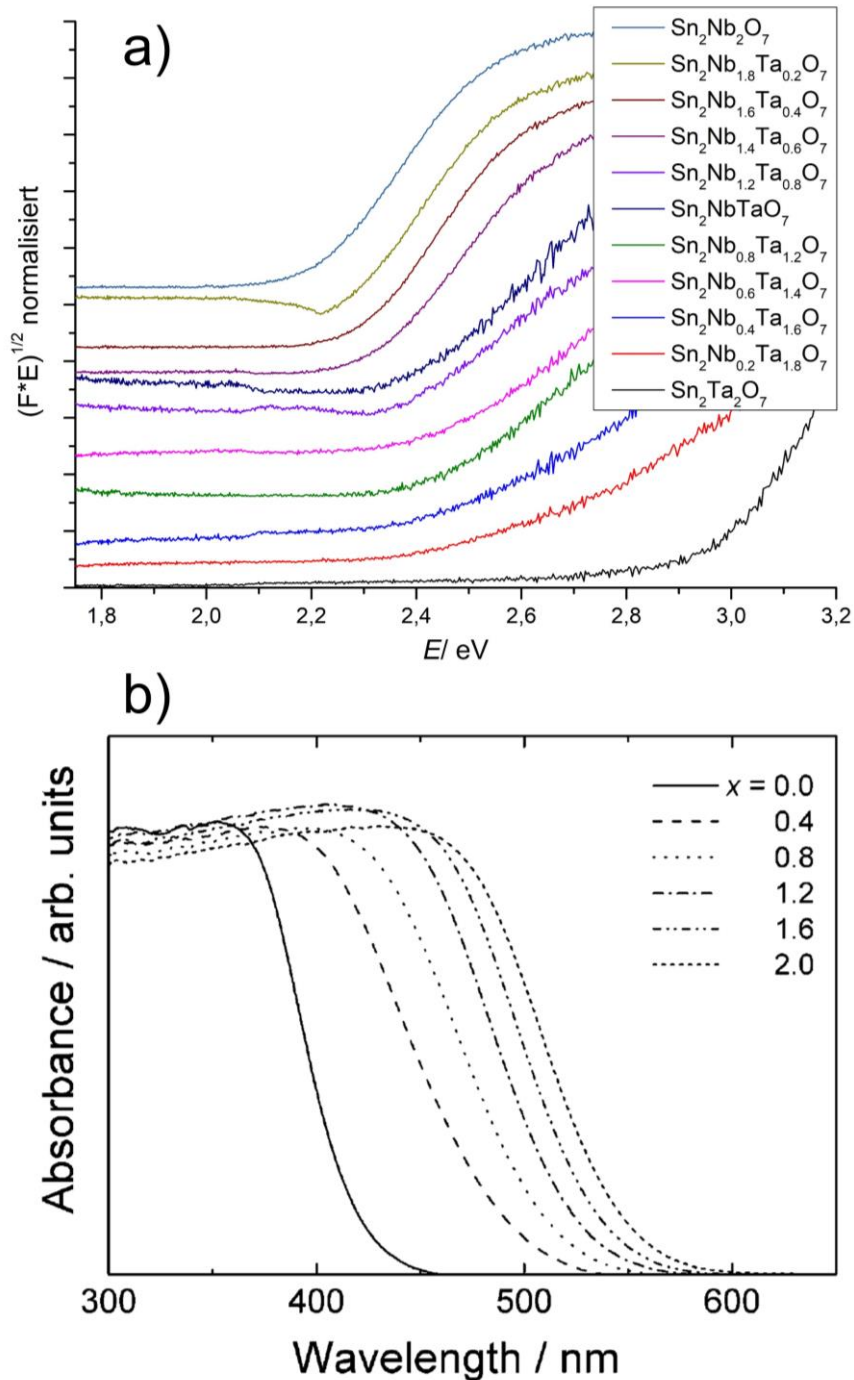


Fig. 4. Diffuse reflection spectra for $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_7$ solid solutions.

Abbildung 26: a) DRS-Spektren der synthetisierten $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Mischkristalle mit y-Versatz
b) unbearbeitete Fig. 4 aus [112], Link zur Lizenz für die Verwendung unter [178]

Abbildung 27 zeigt die graphische Auftragung der ermittelten Bandlückenenergie E in Abhängigkeit der Zusammensetzung x mit den Werten aus Tabelle 9. Die Bestimmung der Bandlückenenergien durch linearen Fit ist in Anhang 4.3.2 abgebildet. Durch die Substitution von Ta mit Nb nimmt die Bandlücke wie erwartet

4 Ergebnisse und Diskussion

ab und liegt zwischen den Bandlückenenergien von $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ mit 419 ± 5 nm und $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ mit 569 ± 5 nm. Die Abnahme erfolgt bei niedrigen Nb-Konzentrationen schneller als bei höheren, was die Einstellbarkeit der Bandlücke in diesem Bereich einschränkt. Alle Zusammensetzungen sollten für die Photokatalyse mit 400 nm LEDs geeignet sein. Die Bandlückenenergien stimmen gut mit den Literaturwerten überein (Tabelle 9). Dabei ist zu bemerken, dass die Bandlücken für die Mischphasen von Fig.4 aus [112] abgeschätzt wurden, da keine Zahlenwerte angegeben wurden (vgl. Abbildung 26 b)).

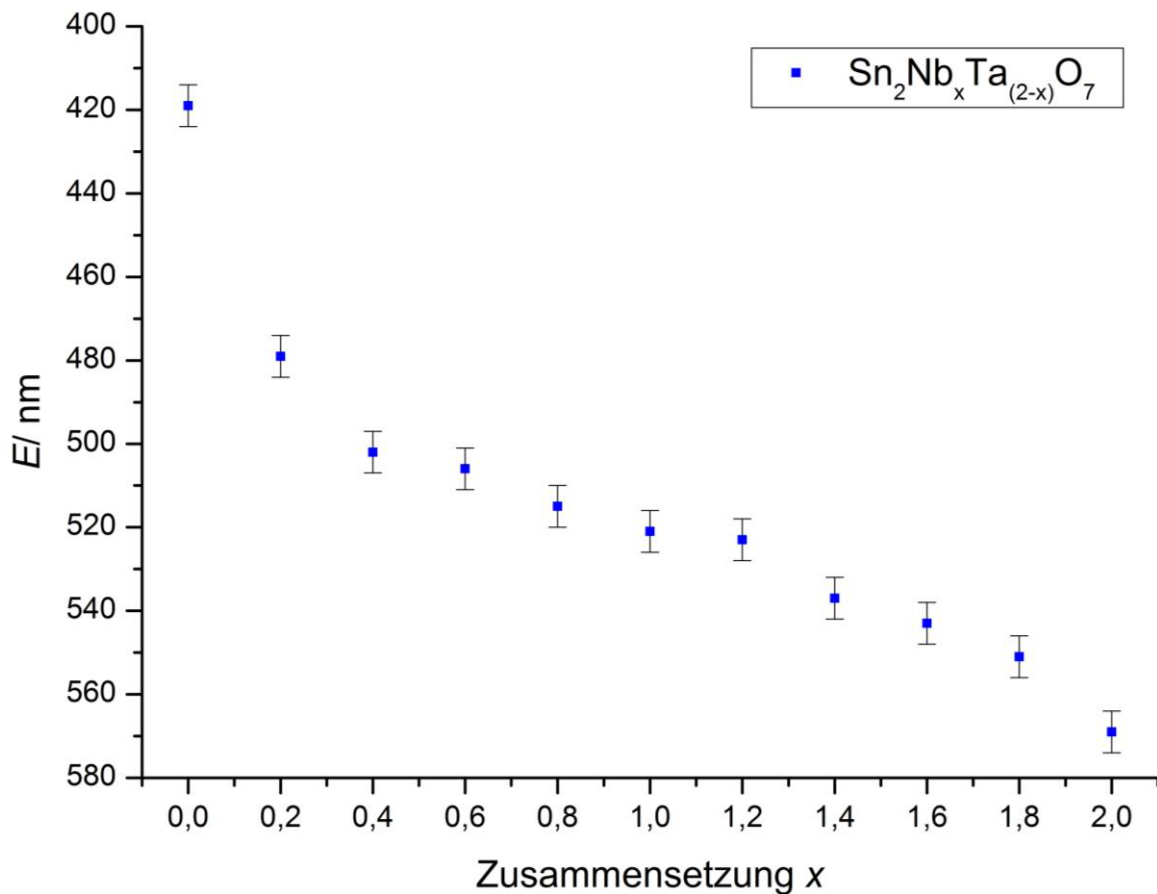


Abbildung 27: Bandlückenenergie E in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Mischphasen

Tabelle 9: Bandlückenenergie der der $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Mischphasen

Verbindung	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV}$	λ / nm	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{nm Lit. [112]}$
$\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	2.96 ± 0.02	419 ± 5	420
$\text{Sn}_2\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{1.8}\text{O}_7$	2.59 ± 0.02	479 ± 5	

4 Ergebnisse und Diskussion

$\text{Sn}_2\text{Nb}_{0.4}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_7$	2.47 ± 0.02	502 ± 5	490*
$\text{Sn}_2\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{1.4}\text{O}_7$	2.45 ± 0.02	506 ± 5	
$\text{Sn}_2\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{1.2}\text{O}_7$	2.41 ± 0.02	514 ± 5	510*
$\text{Sn}_2\text{NbTaO}_7$	2.38 ± 0.02	521 ± 5	
$\text{Sn}_2\text{Nb}_{1.2}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_7$	2.37 ± 0.02	523 ± 5	530*
$\text{Sn}_2\text{Nb}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_7$	2.31 ± 0.02	536 ± 5	
$\text{Sn}_2\text{Nb}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_7$	2.28 ± 0.02	544 ± 5	540*
$\text{Sn}_2\text{Nb}_{1.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_7$	2.25 ± 0.02	551 ± 5	
$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	2.18 ± 0.02	569 ± 5	550

*geschätzt nach Fig. 4 in [112] siehe Abbildung 26 b)

4.3.3 Rasterelektronenmikroskopie REM

Abbildung 28 zeigt REM-Aufnahmen der $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Syntheseprodukte mit 2000-facher Vergrößerung und einem Maßstabsbalken von 5 μm . Dabei stellt a) die Verbindung $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ dar und j) $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, dazwischen liegen die Verbindungen $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ mit $\Delta x = 0.2$ aufsteigend. Die Partikelgrößen der Verbindungen a) - i) sind sehr ähnlich und liegen bei etwa 0.5-1 μm . Da bei allen Produkten die gleichen Synthesebedingungen vorherrschen, ist dieser Befund zu erwarten. Lediglich bei Verbindung j) liegen etwas größere Partikel vor. Die Größe der Partikel liegt im Bereich von 1-4 μm . Da die Synthese von $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ nicht aus der Schmelze erfolgt, wird die Partikelgröße von den verwendeten Edukten beeinflusst. Es wurde feinpulvriges Ta_2O_5 der Fa. H. C. Starck und Nb_2O_5 der Fa. Merck verwendet (Tabelle 1). Laut Herstellerangaben ist zu erwarten, dass die Partikelgröße von Ta_2O_5 kleiner ist als die vom verwendeten Nb_2O_5 . Da bei der Synthese von j) nur Nb_2O_5 verwendet wurde, kann dies die Ursache für die leicht erhöhte Partikelgröße sein. Durch die ähnlichen Partikelgrößen sind in Bezug auf die Adsorptionseigenschaften und der oberflächenspezifischen photokatalytischen Performance keine großen Abweichungen zu erwarten.

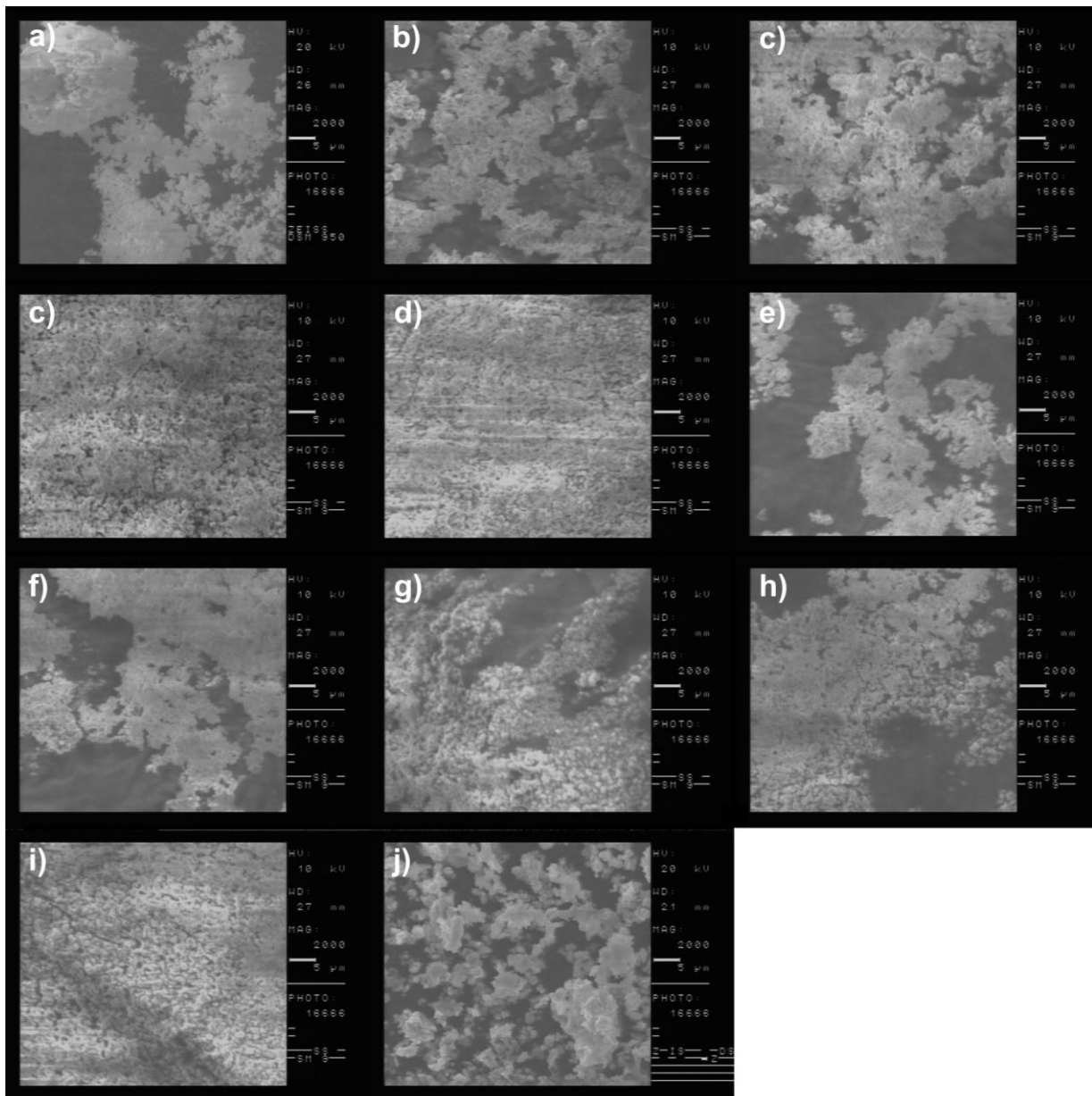


Abbildung 28: REM-Aufnahme mit 2000-facher Vergrößerung von $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Mischphasen mit a) $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ und j) $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, dazwischenliegend die $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Mischphasen b) - i) mit $\Delta x = 0.2$ aufsteigend

4.3.4 Photokatalytische Performance

Aufgrund der ähnlichen chemischen Eigenschaften der synthetisierten Produkte wurden die Randphasen und Mischkristalle mit $\Delta x = 0.4$ für den weiteren photokatalytischen Performancetest ausgewählt. Abbildung 29 zeigt die Abnahme der MB-Konzentration c/c_0 bei fortschreitender Belichtungszeit t/h . Die Photolyse der MB-Lösung ohne PC ist durch die schwarze Kurve dargestellt. Diese Kurve liegt

4 Ergebnisse und Diskussion

unter den Kurven der getesteten Photokatalysatoren und weist somit den höchsten Abbaugrad auf. Dies bedeutet, dass bei den verwendeten PCs keine messbare photokatalytische Aktivität bei dieser Reaktion vorhanden ist. Dies lässt sich mit den Zahlenwerten aus Tabelle 11 quantifizieren. Dort ist der MB-Abbaugrad ohne PC nach mind. 6 h und der Abbaugrad mit den verwendeten PCs nach mind. 6 h angegeben. Ohne PC wird ein Abbaugrad von 7 % erreicht. Die verwendeten $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Syntheseprodukte schaffen Abbaugrade von 4-6 % und weisen somit eine niedrigere Aktivität auf, als ohne PC. Geht man von keiner messbaren Aktivität aus, ist eine mögliche Erklärung für die niedrigerliegenden Aktivitäten ein leichter Temperaturanstieg trotz Luftkühlung (vgl. Kap. 4.1.4). Durch den Temperaturanstieg erfolgte eine geringere Adsorption des Farbstoffes an der Katalysatoroberfläche, was die MB-Konzentration in der Lösung leicht erhöht hat. Trotz der vielversprechenden Eigenschaften einer $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Mischreihe konnte für keine getestete Verbindung photokatalytische Aktivität gemessen werden und die Produkte sind demnach weniger photokatalytisch aktiv als SnWO_4 amorph aus Kapitel 4.1 und den $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Mischkristalle aus Kapitel 4.2. Durch die nicht nachweisbare Aktivität lassen sich außerdem die Schwankungen bei der photokatalytischen Wasserspaltung für $\Delta x = 0.4$, die in [112] beschrieben wurden aus photokatalytischer Sicht nicht näher beleuchten. Tabelle 10 gibt die Abnahme der MB-Konzentration des Blindwerts nach Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts (vgl. Kap. 3.12) an. Die Adsorption der verwendeten Verbindungen reicht von 7 % - 9 % und unterscheidet sich somit kaum voneinander. Dies stimmt gut mit der ähnlichen Partikelgröße aus Kapitel 4.3.3 überein. Die Daten der Pulverdiffraktometrie vor und nach der Katalyse stimmen gut überein (Anhang 4.3.3 und 4.3.4), was darauf schließen lässt, dass die verwendeten $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Materialien bei Bestrahlung mit Licht stabil sind. Abschließend lässt sich sagen, dass die $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Materialien verbessert werden müssen, wenn diese in Bezug auf Effektivität der Photokatalyse mithalten sollen. Ein sinnvoller Ansatz wäre z. B. die Verringerung der Partikelgröße, um die spezifische Oberfläche zu erhöhen. Für eine niedrigere Partikelgröße könnten z. B. Sol-Gel- oder Hydrothermalsynthesen forciert werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

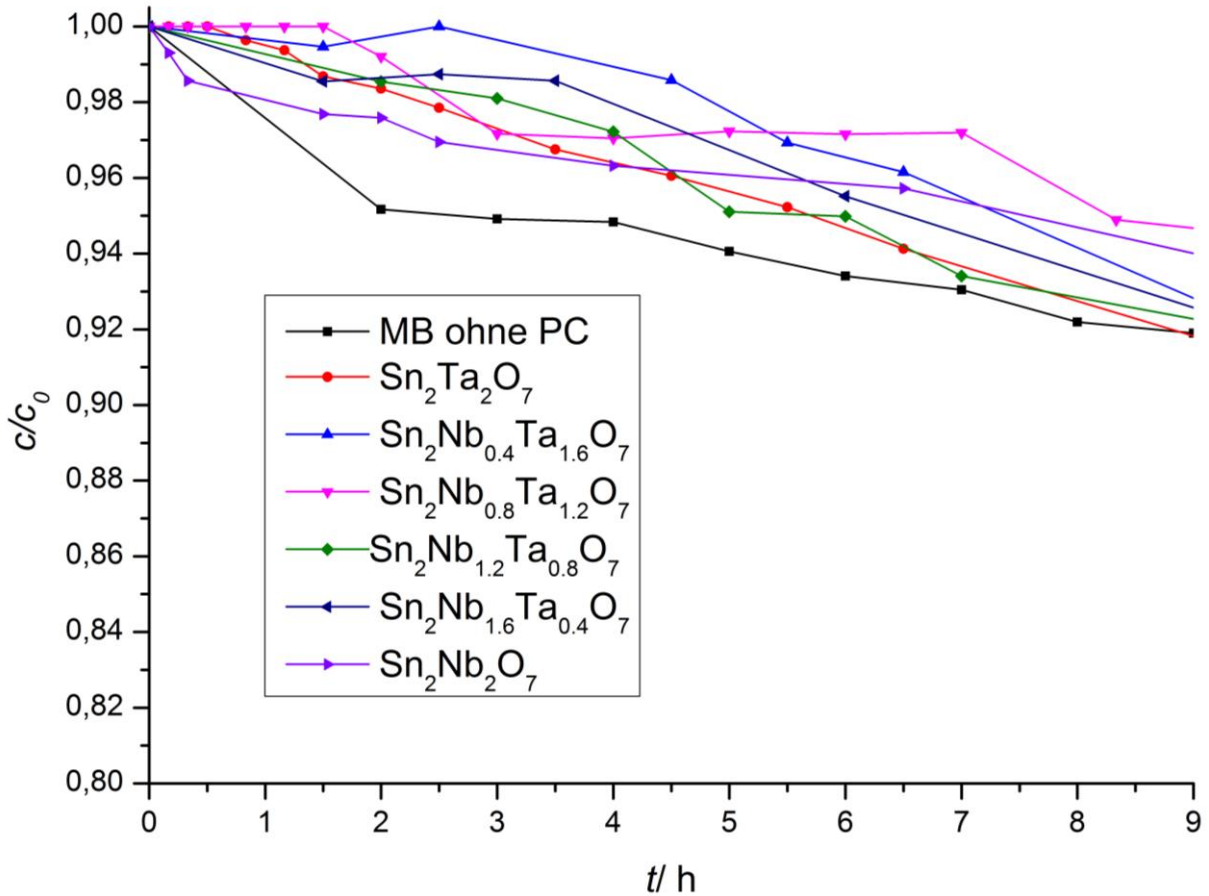


Abbildung 29: Relative Abnahme der MB-Konzentration c/c_0 über die Belichtungszeit t mit MB ohne PC (schwarz), Sn₂Ta₂O₇ (rot), Sn₂Nb_{0.4}Ta_{1.6}O₇ (blau), Sn₂Nb_{0.8}Ta_{1.2}O₇ (pink), Sn₂Nb_{1.2}Ta_{0.8}O₇ (grün), Sn₂Nb_{1.6}Ta_{0.4}O₇ (dunkelblau) und Sn₂Nb₂O₇ (lila)

Tabelle 10: Abnahme der MB-Konzentration des Blindwerts nach Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts (vgl. Kap. 3.12) mit Sn₂Nb_xTa_(2-x)O₇-Verbindungen als PC

Verbindung	Blindwert Abnahme MB-Konz.
Sn ₂ Ta ₂ O ₇	7 %
Sn ₂ Nb _{0.4} Ta _{1.6} O ₇	9 %
Sn ₂ Nb _{0.8} Ta _{1.2} O ₇	8 %
Sn ₂ Nb _{1.2} Ta _{0.8} O ₇	7 %
Sn ₂ Nb _{1.6} Ta _{0.4} O ₇	7 %
Sn ₂ Nb ₂ O ₇	7 %

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 11: Vergleich des Metylenblauabbau nach der Zeit t mit $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Verbindungen als PC und MB ohne PC

Verbindung	Zeit t	Abbau MB
$\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	6.5h	6 %
$\text{Sn}_2\text{Nb}_{0.4}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_7$	6.5h	4 %
$\text{Sn}_2\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{1.2}\text{O}_7$	6h	3 %
$\text{Sn}_2\text{Nb}_{1.2}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_7$	6h	5 %
$\text{Sn}_2\text{Nb}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_7$	6h	5 %
$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	6.5h	4 %
MB ohne PC	6h	7 %

4.4 $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$)

$M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen sind unter anderem durch Ihren Strukturtyp für photokatalytische Anwendungen interessant. Sie kristallisieren häufig im Columbit-Strukturtyp. Abbildung 30 (oben) veranschaulicht diesen Strukturtyp am Beispiel von MnNb_2O_6 . MnNb_2O_6 kristallisiert in einer orthorhombischen Zelle in der Raumgruppe $Pbcn$. Die Struktur besteht aus Ketten von kantenverknüpften NbO_6 -Oktaedern entlang der c -Achse, die mit einer weiteren Schicht von kantenverknüpften NbO_6 -Oktaedern über gemeinsame Ecken verbunden ist. Zwischen diesen Schichten befinden sich die Mn-Atome, die verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert sind [115]. Schichtverbindungen sind dafür bekannt die Ladungstrennung von Elektronen-Loch-Paaren zu verbessern und somit die photokatalytische Aktivität zu erhöhen. Für $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ gelten die gleichen strukturellen Eigenschaften. Für SnNb_2O_6 stellt sich die strukturelle Situation durch das freie Elektronenpaar am Sn^{2+} leicht anders dar (Abbildung 30 unten). Die Struktur besteht aus Schichten von eckenverknüpften NbO_6 -Oktaederpaaren. Diese Oktaederpaare sind über gemeinsame Kanten miteinander verbunden. Zwischen diesen Schichten befinden sich die Sn-Atome die im Gegensatz zur Columbit-Struktur verzerrt antiprismatisch koordiniert sind. Die starke Verzerrung ist dem freien Elektronenpaar am Sn^{2+} geschuldet, das als eigener Ligand betrachtet werden kann [114]. Nichtsdestotrotz liegt auch hier eine Schichtstruktur vor, die die photokatalytische Aktivität verbessern kann. $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $M = \text{Zn}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$ wurden in Bezug auf photokatalytische Wasserspaltung und Farbstoffzersetzung intensiv untersucht [119]-[122]. Die oben genannten Verbindungen weisen jedoch keine Absorption von Licht im sichtbaren Bereich auf und sind somit für Photokatalyse mit solarer Energie nur bedingt geeignet. Aus diesem Grund wurden für diese Arbeit $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $M = \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ hergestellt, da diese durch sichtbares Licht angeregt werden können. Für die genannten Verbindungen sind zum Teil photokatalytische Untersuchungen durchgeführt worden, wie beispielsweise die photokatalytische Spaltung von Wasser oder die Zersetzung von Methylorange [123]-[124]. Diese sind jedoch durch die unterschiedlichen Bedingungen und Reaktionen kaum vergleichbar. Daher wurden in dieser Arbeit $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $M = \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ durch Pulverdifraktometrie, diffuse Reflexionspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert und die photokatalytische Performance

4 Ergebnisse und Diskussion

unter vergleichbaren Bedingungen untersucht um festzustellen, inwiefern diese Verbindungen für komplexere photokatalytische Reaktionen geeignet sind.

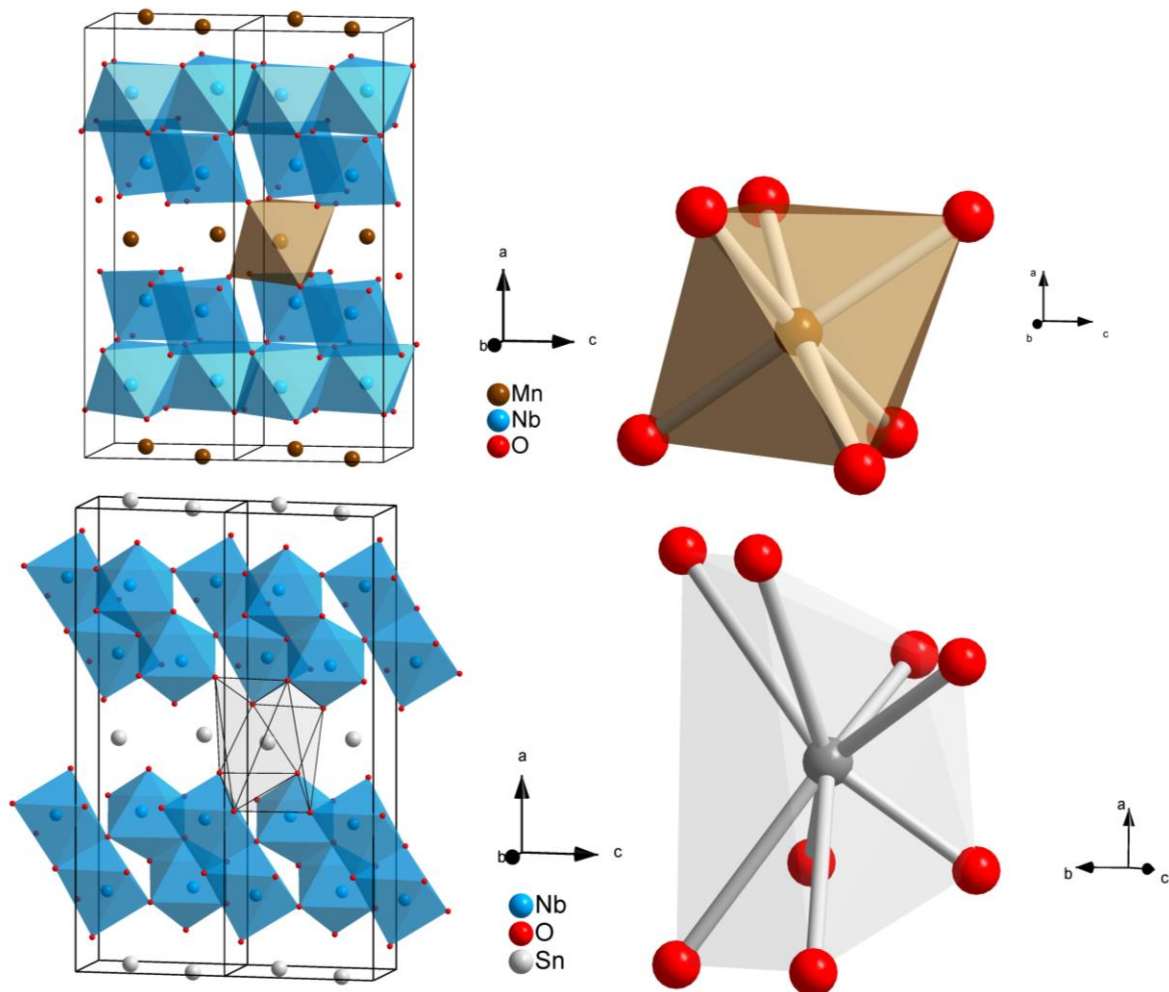


Abbildung 30: Culombit-Kristallstruktur am Beispiel von MnNb_2O_6 oben mit Daten aus [115], links vergrößert der Koordinationsoktaeder des Mn-Atoms und die Kristallstruktur von SnNb_2O_6 unten mit Daten aus [114]; links der Koordinationspolyeder des Sn-Atom

4.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Abbildung 31 zeigt die Pulverdiffraktogramme von SnNb_2O_6 (pink), NiNb_2O_6 (lila), CoNb_2O_6 (dunkelblau), FeNb_2O_6 (grün) und MnNb_2O_6 (blau) und mit negativer Intensität die berechneten Diffraktogramme von SnNb_2O_6 (schwarz) und MnNb_2O_6 (rot). Das Pulverdiffraktogramm von SnNb_2O_6 unterscheidet sich durch die strukturellen Unterschiede (Kap. 4.4) von den weitergenannten Verbindungen. Beim Vergleich mit dem berechneten Diffraktogramm können keine Fremdreflexe erkannt werden und auch bei der Bestimmung der Zellparameter können keine Fremdreflexe

4 Ergebnisse und Diskussion

festgestellt werden (Tabelle 35 Anhang). Dies bedeutet, dass SnNb_2O_6 durch klassische Festkörperreaktion (vgl. Kapitel 3.5) phasenrein hergestellt werden konnte. Die ermittelten Zellparameter stimmen sehr gut mit den Literaturdaten überein (Tabelle 35 Anhang).

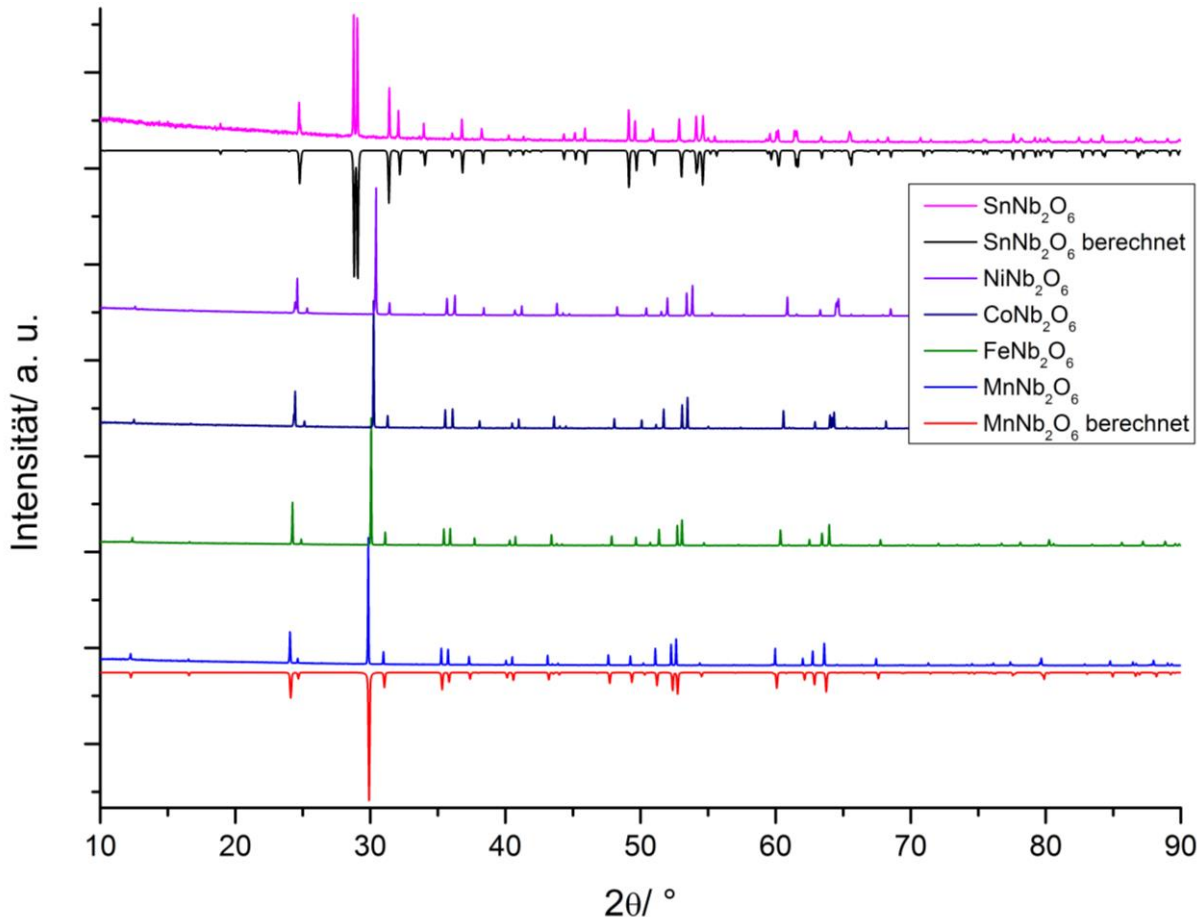


Abbildung 31: Röntgenpulverdiffraktogramme der MNb_2O_6 -Verbindungen ($M = \text{Sn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) (pink, lila, dunkelblau, grün, blau) und mit negativer Intensität die berechneten Diffraktogramme von SnNb_2O_6 (schwarz) und MnNb_2O_6 (rot) [114][115]

Vergleicht man die Diffraktogramme der isostrukturellen Verbindungen NiNb_2O_6 , CoNb_2O_6 , FeNb_2O_6 und MnNb_2O_6 mit dem berechneten Diffraktogramm von MnNb_2O_6 , so kann man auch hier keine Fremdreflexe erkennen. Es kann eine Verschiebung der Reflexpositionen zu niedrigeren 2θ -Werten in der oben genannten Reihenfolge beobachtet werden. Dies liegt an den größer werdenden Zellparametern der oben genannten Verbindungen. Auch bei der Bestimmung der Zellparameter konnten keine Fremdreflexe gefunden werden und die ermittelten Gitterparameter stimmen gut mit den Literaturwerten überein (Tabelle 35 Anhang). Dies bedeutet,

dass auch diese Verbindungen unter den angegebenen Synthesebedingungen phasenrein erhalten werden konnten.

4.4.2 Diffuse Reflexionspektroskopie DRS

Abbildung 32 zeigt die DRS-Spektren der $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $M = \text{Sn}$ (grün), Ni (blau), Co (rot), Fe (schwarz), Mn (pink). Die Ermittlung der Bandlücken durch linearen Fit ist in Anhang 4.4.2.1 gezeigt. Es ergeben sich sehr unterschiedliche Absorptionsverhalten der einzelnen Verbindungen. SnNb_2O_6 zeigt eine Bandlücke von 2.24 ± 0.02 eV und ist somit für den Einsatz für Photokatalyse mit sichtbarem Licht geeignet. Der Wert für die Bandlückenenergie stimmt ebenfalls sehr gut mit dem Literaturwert überein [112] (vgl. Tabelle 12). Für NiNb_2O_6 wird in der Literatur eine Bandlücke von 2.2 eV angegeben [123]. Hier konnten für die Bandlücke ein Wert bei 2.28 ± 0.02 eV bestimmt werden. Zusätzlich treten Absorptionsbanden bei ca. 1.5 eV und 1.7 eV auf. Diese Absorptionsbanden können durch die Ligandenfeldtheorie erklärt werden und werden durch d-d-Übergängen von ${}^3\text{A}_{g2}$ nach ${}^3\text{T}_{1g}$ im oktaedrischen Ligandenfeld verursacht [125]-[126]. NiNb_2O_6 kann also ebenfalls Licht im sichtbaren Bereich absorbieren und ist daher ebenfalls für photokatalytische Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit geeignet. Auch CoNb_2O_6 zeigt mehrere Absorptionsbanden. Es ist bekannt, dass die Absorption ab 1.87 ± 0.02 eV durch eine Metall-Ligand Ladungsübertragung ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) verursacht wird [127][128]. Die Bandlücke wurde mit 2.75 ± 0.02 eV bestimmt (s. Anhang 4.4.2). Der Literaturwert für den Ladungsübertrag liegt bei 1.68 eV und für die Bandlücke bei 2.42 eV [127]. Die Abweichung der Bandlücke zu niedrigeren Werten liegt an einem inkorrekten linearen Fit in [127] Fig.5 (b). Dabei wurde nicht auf die Grundlinie bei $y = 0$ gefittet, sondern auf einen negativen Wert von y . Schätzt man nach der genannten Abbildung die tatsächlichen Werte ab, so würden diese gut mit den hier bestimmten Werten übereinstimmen.

4 Ergebnisse und Diskussion

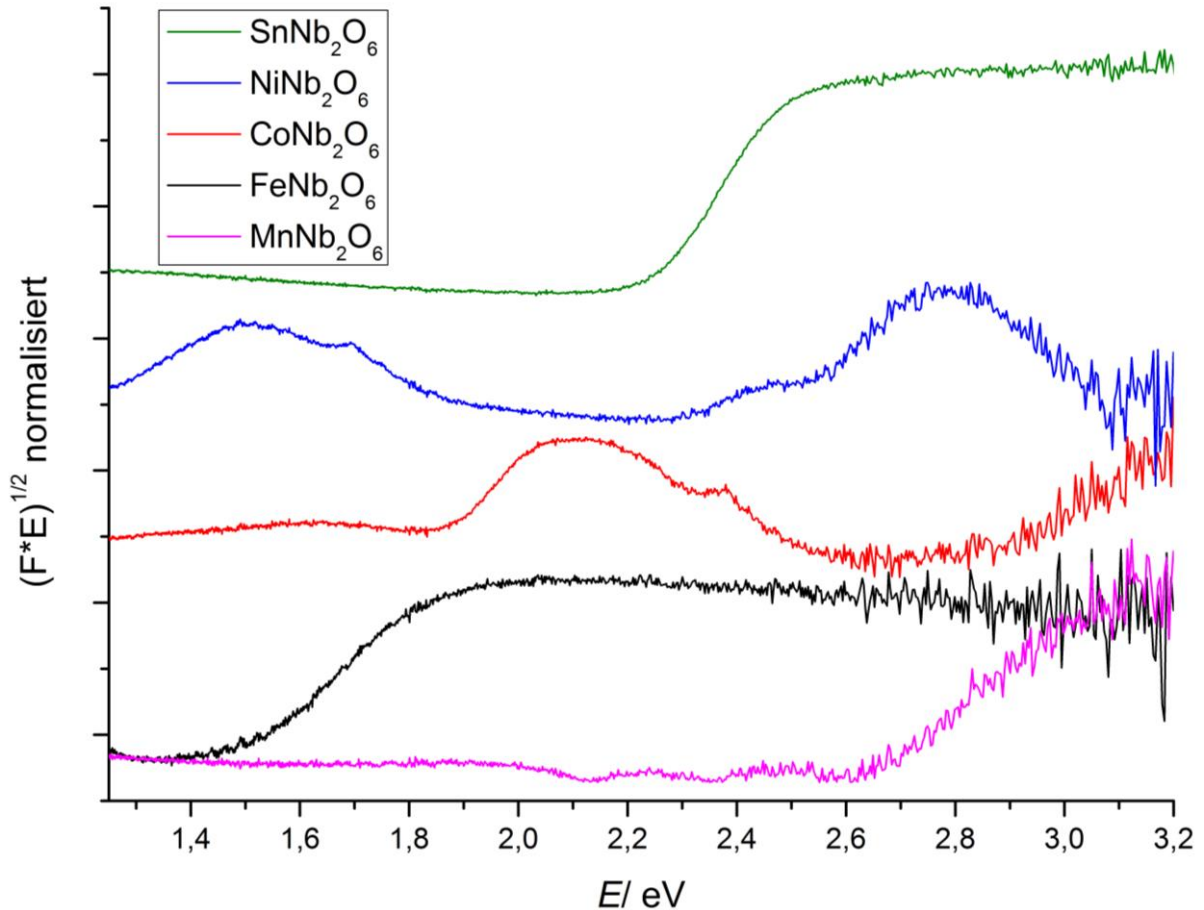


Abbildung 32: DRS-Spektren von $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen ($M = \text{Sn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) (grün, blau, rot, schwarz, pink) mit y-Versatz

Auch hier liegen geeignete Absorptionen für die Photokatalyse mit sichtbarem Licht vor. FeNb_2O_6 weist eine Bandlückenenergie von 1.51 ± 0.02 eV auf. In der Literatur wird für FeNb_2O_6 eine Bandlückenenergie von 1.46 eV (vgl. Tabelle 12) angegeben [129] und stimmt somit gut mit dem hier gemessenen Wert überein. In diesem Fall liegt eine Absorption im gesamten sichtbaren Spektrum des Lichts vor, was diese Verbindung zu einem attraktiven Kandidaten für die Photokatalyse macht. Betrachte man das Spektrum von FeNb_2O_6 bis zu einer Wellenlänge von 1100 nm (Anhang 4.4.2.2), so kann man ab ca. 1000 nm den Beginn einer weiteren Absorptionsbande erkennen. Dabei handelt es sich üblicherweise um einen d-d-Übergang von Fe^{2+} im oktaedrischen Ligandenfeld, wie er auch bei anderen Fe^{2+} haltigen Mineralien im Bereich 900-1100 nm auftritt [175]. Die Verbindung MnNb_2O_6 weist eine Bandlückenenergie von 2.64 ± 0.02 eV auf. Dieser Wert stimmt ebenfalls gut mit dem Literaturwert von 2.7 eV überein [130]. MnNb_2O_6 ist also in der Lage blaues Licht zu absorbieren und ist somit geeignet für Photokatalyse im sichtbaren Bereich.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 12: Absorptionseigenschaften der $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen ($M = \text{Sn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$)

Verbindung	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV}$	λ / nm	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV Lit.}$
FeNb_2O_6	1.51 ± 0.02	821 ± 5	1.46 [129]
NiNb_2O_6	2.28 ± 0.02	543 ± 5	2.2 [123]
CoNb_2O_6	2.75 ± 0.02	451 ± 5	2.42 [127]
MnNb_2O_6	2.64 ± 0.02	470 ± 5	2.7 [130]
SnNb_2O_6	2.24 ± 0.02	554 ± 5	2.3 [112]

Durch die unterschiedlichen Bandlücken der $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen, eignen sich diese Halbleiter theoretisch für verschiedenste Anwendungen in der organischen Redoxchemie mit Licht. Dabei ist zu beachten, dass durch kleinere Bandlücken, je nach Lage, weniger Potential für die Oxidation, oder Reduktion zur Verfügung steht. Es kann zwar energetisch niedrigere elektromagnetische Strahlung zur Anregung der PCs genutzt werden, aber dies könnte möglicherweise zu Einschränkungen für die Edukte und Lösungsmittel führen, die zur Reaktion zur Verfügung stehen. Des Weiteren wäre zu klären, ob die Anregungszustände im energetisch niedrigeren Bereich von NiNb_2O_6 und CoNb_2O_6 überhaupt für photokatalytische Redoxreaktionen zur Verfügung stehen. Dies kann durch das Messen der Photospannung erfolgen. Bei einer solchen Messung wird die Probe auf eine Elektrode aufgebracht, mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge bestrahlt und der erzeugte Photostrom gemessen. Kann während der Bestrahlung Strom gemessen werden, ist der Katalysator in diesem Wellenlängenbereich „aktiv“. Dong *et al.* gelang es durch Einlagerung von Ag in die Struktur von V_2O_5 das Absorptionsspektrum von V_2O_5 um ca. 2.2 eV durch d-d-Übergänge auf fast den kompletten sichtbaren Bereich zu erweitern [131]. Messungen der Photospannung zeigten jedoch, dass die Verbindung nur bis zu einer Wellenlänge von 420 nm Photospannung aufweist (getestet 400 nm, 420 nm und 700 nm). Dies bedeutet, dass nicht jede Absorption photokatalytisch aktiv sein muss. Zur Messung der Photospannung ist die Herstellung von geeigneten Elektroden essenziell. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht Elektroden nach [89] und [132] herzustellen. Diese Methoden konnten nicht reproduziert werden. Ein Grund dafür könnte sein, dass diese Methoden für abweichende Materialien nicht geeignet sind.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Herstellung von solchen Elektroden, z. B. durch spin coating, oder Gelelektrophorese und die Messung der Photospannung bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen kann Gegenstand von zukünftigen Arbeiten sein. Dadurch könnte, wie oben erwähnt der photokatalytisch aktive Wellenlängenbereich von Halbleitermaterialien ermittelt werden. Da in dieser Arbeit eine Bestrahlung von 400 nm erfolgt, können potenziell alle Bandlücken angeregt werden.

4.4.3 Rasterelektronenmikroskopie REM

Abbildung 33 zeigt REM-Aufnahmen der synthetisierten $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen. Diese sehen sich durch die meist gleichen Reaktionsbedingungen sehr ähnlich. Abbildung 33 a) zeigt MnNb_2O_6 . Es handelt sich eher um runde, verschmolzene Partikel mit einer Größe von etwa 1-2 μm . Auch bei FeNb_2O_6 (Abbildung 33 b)) sind runde und verschmolzene Partikel zu erkennen. Die Größe liegt etwa bei 1 μm . Bei CoNb_2O_6 handelt es sich augenscheinlich um die kleinsten Partikel mit einer Größe von knapp unter 1 μm (Abbildung 33 c)). Auch hier handelt es sich um runde, in Aggregate verschmolzene Teilchen. In Abbildung 33 d) sind die Partikel von NiNb_2O_6 gezeigt. Wie bei MnNb_2O_6 handelt es sich um rundliche, verschmolzene Teilchen mit einer Größe von etwa 1-2 μm . Zu guter Letzt ist in Abbildung 33 e) und in Abbildung 33 f) mit 5000-facher und 10000-facher Vergrößerung SnNb_2O_6 abgebildet. Die Partikel sind ebenfalls verschmolzen mit einer Partikelgröße von etwa 2 μm . Bei stärkerer Vergrößerung kann man die plättchenartige Form der Partikel erkennen. Dies Form lässt sich durch die Schichtstruktur von SnNb_2O_6 erklären. Die aufgenommenen Partikelgrößen sind gewöhnlich für Materialien, die durch klassische Festkörpersynthese hergestellt wurden.

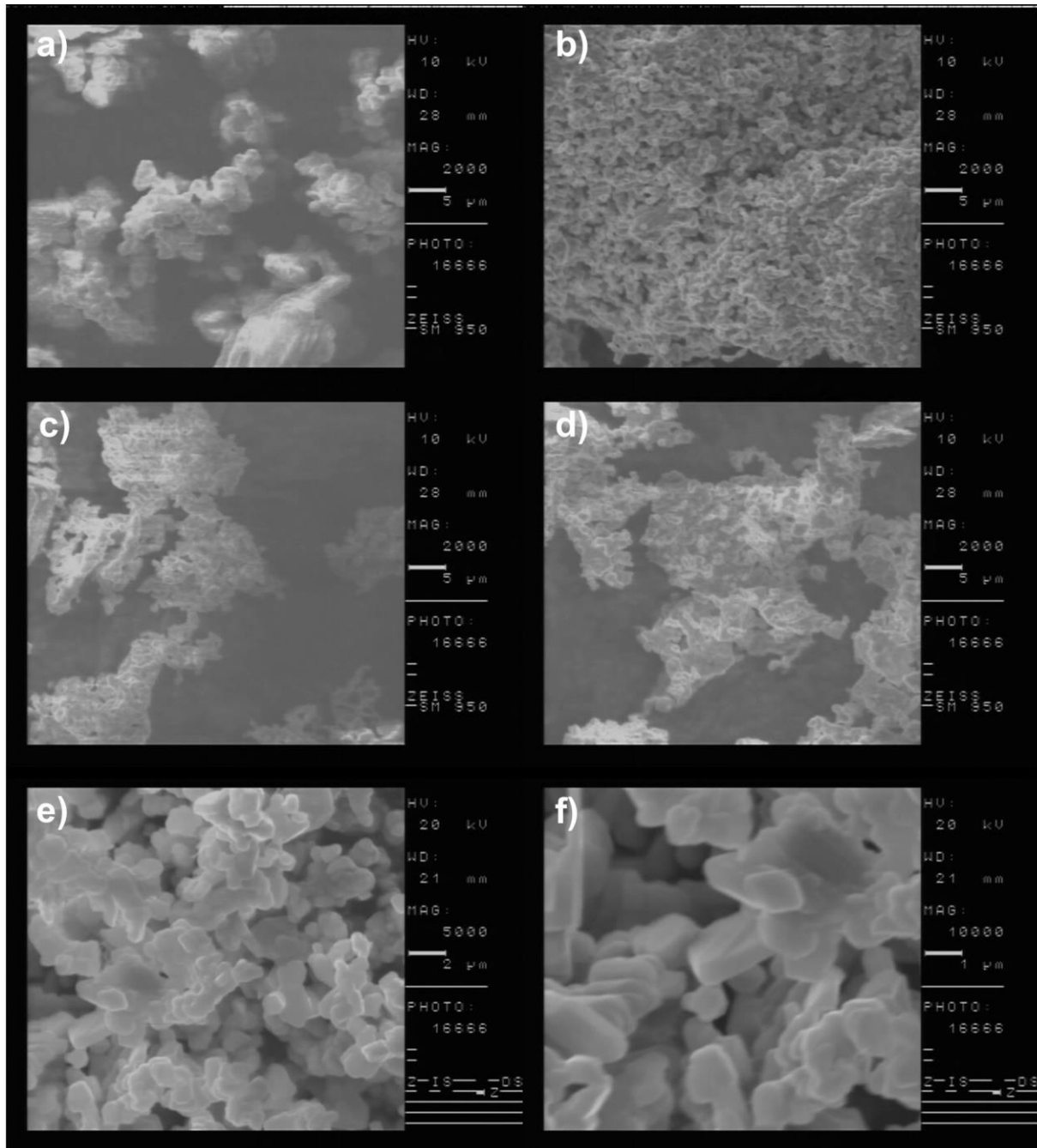


Abbildung 33: REM-Aufnahme von a) MnNb_2O_6 FK, b) FeNb_2O_6 , c) CoNb_2O_6 , d) NiNb_2O_6 , e) SnNb_2O_6 , und f) SnNb_2O_6 mit stärkerer Vergrößerung

4.4.4 Photokatalytische Performance

Im Rahmen des photokatalytischen Performance-Tests wurde die Abnahme der MB-Konzentration des Blindwerts (MB-Konz. nach Einstellung des Absorptions-Desorptionsgleichgewichts vgl. Kap. 3.12) mit MnNb_2O_6 -Verbindungen ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sn}$) als PC durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13

4 Ergebnisse und Diskussion

zusammengefasst. Im vorhergehenden Kapitel wurde durch REM-Aufnahmen gezeigt, dass sich die Morphologie der hergestellten Verbindungen nicht gravierend unterscheidet. Dennoch wurde von MnNb_2O_6 19 % und von NiNb_2O_6 17 % MB adsorbiert. Diese Werte liegen um ca. 7 % höher als bei den restlichen Verbindungen. Die Ursache liegt vermutlich an Unterschieden in der spezifischen Oberfläche, die durch die REM-Aufnahmen nicht ersichtlich ist. Betrachtet man die relative Abnahme der MB-Konzentration c/c_0 über die Belichtungszeit t in Abbildung 34, so kann man einen ganz klaren Trend bezüglich der photokatalytischen Aktivität der Verbindungen im Vergleich erkennen. Die Abbaugrade der einzelnen Verbindungen nach ca. 24 h sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Alle Verbindungen erzielten einen höheren Abbaugrad als die Photolyse von MB nach 24 h mit 15 %. Die am wenigsten aktivste Verbindung war FeNb_2O_6 mit einem Abbaugrad von 30 % MB nach 24 h. Durch NiNb_2O_6 als PC konnten nach 24.33 h 37 % MB abgebaut werden. Durch den Einsatz von CoNb_2O_6 konnten nach 24 h 59 % MB abgebaut werden. Mit MnNb_2O_6 konnte ein Abbaugrad von 70 % nach 24 h erreicht werden und mit SnNb_2O_6 könnte der höchste Abbaugrad von 77 % nach 24 h erzielt werden. Die verwendeten PC waren während der Reaktion stabil und wiesen pulverdiffraktometrisch keine Veränderungen auf (Anhang 4.4.4.1 und Anhang 4.4.4.2). Vergleicht man diese Abbaugrade mit den REM-Aufnahmen und den Adsorptionseigenschaften aus Tabelle 13, so lässt sich kein klarer Zusammenhang herleiten. Beispielsweise liegt NiNb_2O_6 mit einem Abbaugrad von 37 % nach 24 h nur auf Platz 4 der getesteten PCs, hat jedoch den zweitgrößten Blindwert von 17 % adsorbiertem MB aus der Lösung. Diese ist ein Indiz für eine hohe spezifische Oberfläche. Nichtsdestotrotz zeigen die meisten getesteten MNb_2O_6 -Verbindungen ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sn}$) eine höher photokatalytische Aktivität als die Belichtung der MB-Reaktionslösung ohne PC. Dies bedeutet, dass sich auf die Leistungsfähigkeit der hergestellten MNb_2O_6 -Verbindungen ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sn}$) noch andere Faktoren, abgesehen von der Morphologie und Oberfläche, auswirken. Strukturell weisen alle Verbindungen Schichtstrukturen auf und sind sogar, abgesehen von der Sn-Verbindung isotyp. Dies bedeutet, dass sich die unterschiedlichen Aktivitäten kaum durch die Struktur der Verbindungen erklären lassen.

4 Ergebnisse und Diskussion

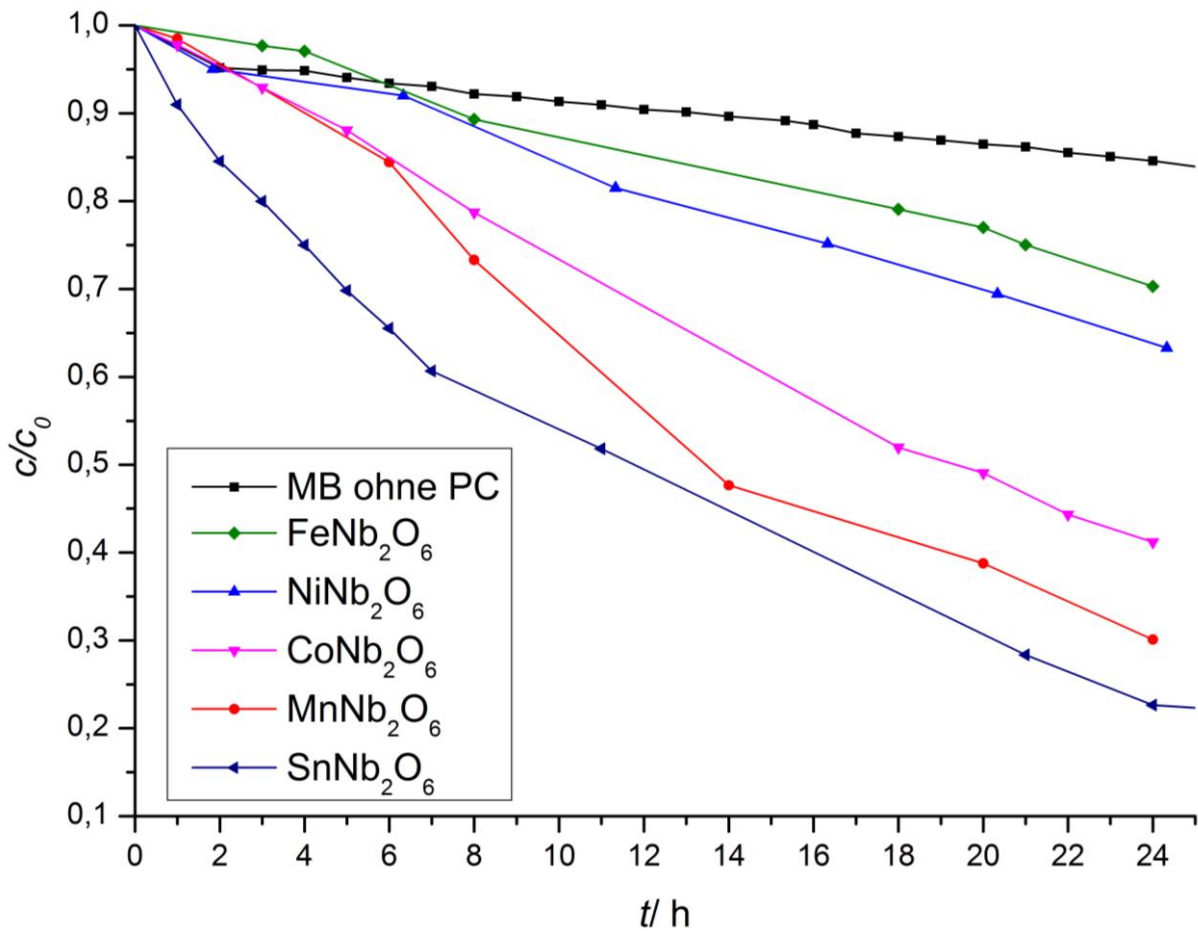


Abbildung 34: Relative Abnahme der MB-Konzentration c/c_0 über die Belichtungszeit t mit MB ohne PC (schwarz), FeNb_2O_6 (grün), NiNb_2O_6 (blau), CoNb_2O_6 (pink), MnNb_2O_6 (rot) und SnNb_2O_6 (dunkelblau)

Tabelle 13: Abnahme der MB-Konzentration des Blindwerts nach Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts (vgl. Kap. 3.12) mit MNb_2O_6 -Verbindungen ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Sn}$) als PC

Verbindung	Blindwert Abnahme MB-Konz.
FeNb_2O_6	8 %
NiNb_2O_6	17 %
CoNb_2O_6	9 %
MnNb_2O_6	19 %
SnNb_2O_6	12 %

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 14: Vergleich des MB-Abbaus nach der Zeit t mit $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sn}$) als PC und MB ohne PC

Verbindung	Zeit t	Abbau MB
FeNb_2O_6	24h	30 %
NiNb_2O_6	24.33h	37 %
CoNb_2O_6	24h	59 %
MnNb_2O_6	24h	70 %
SnNb_2O_6	24h	77 %
MB ohne PC	24h	15 %

Die vergleichsweise hohe Leistungsfähigkeit von SnNb_2O_6 lässt sich durch das freie Elektronenpaar am Sn^{2+} erklären. Freie Elektronen können als Antennen für den „Lichteinfang“ gesehen werden. Da das 5s-Orbital von Sn^{2+} Teil des Valenzbandes in SnNb_2O_6 ist, steht das freie Elektronenpaar für die Erzeugung von photokatalytisch aktiven Ladungsträger zur Verfügung [73]. Bei den anderen Verbindungen steht kein freies Elektronenpaar zur Verfügung. In der Literatur ist beschrieben, dass bei $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen das Valenzband durch die 4d-Orbitale des Nb^{5+} gebildet wird [123]. Die einzelnen Verbindungen weisen jedoch unterschiedliche Absorptionsspektren auf und die photokatalytische Aktivität unterscheidet sich für unterschiedliche M^{2+} ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sn}$). Dies kann bedeutet, dass das Metallkation möglicherweise einen Einfluss auf die Bandstruktur und die photokatalytische Aktivität hat. Diese mögliche Erklärung könnte zukünftig durch Untersuchungen der elektronischen Struktur, z. B. durch DFT-Rechnung, erfolgen. Eine weitere Ursache für die Unterschiede in der Aktivität kann die spezifische Oberfläche sein. Diese ist bei der heterogenen Photokatalyse von großer Bedeutung, da es sich um Oberflächenreaktionen handelt. Um hier eine Aussage treffen zu können wären zukünftige Bestimmungen der spezifischen Oberfläche mit Hilfe von BET-Isothermen denkbar. Eine weitere Möglichkeit Unterschiede bei photokatalytischen Reaktionen zu erklären, ist Rekombination von Ladungsträgern [179]. Dazu müssten die eingesetzten Materialien auf Defekte untersucht werden, die

4 Ergebnisse und Diskussion

als Rekombinationszentren dienen können. Eine Bestimmung der Rekombinationsrate ist meist schwierig und aufwendig, könnte aber durch Pump-Probe Spektroskopie erfolgen [179]. Die photokatalytische Aktivität der $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Sn}$) nimmt in folgender Reihenfolge zu: FeNb_2O_6 , NiNb_2O_6 , CoNb_2O_6 , MnNb_2O_6 und SnNb_2O_6 (vgl. Tabelle 14). Diese Verbindungen waren im Vergleich zu vorhergehenden Untersuchungen (vgl. Kapitel 4.1 und Kapitel 4.2) erst nach relativ langer Zeit in der Lage gute Abbaugrade zu erzielen. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit versucht die Materialeigenschaften dieser Verbindungen bezüglich Photokatalyse zu verbessern. Zu diesem Zweck wurden Mischreihen der Form $M_xT_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Mischreihen ($M = \text{Mn}, \text{Ni}; T = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$) und $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikel mit $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ synthetisiert.

4.5 $M_xT_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Mischreihen ($M = \text{Mn, Ni}$; $T = \text{Fe, Ni, Co}$)

In der Literatur werden im Rahmen der heterogenen Photokatalyse oft Materialien dotiert, um Einfluss auf deren Absorptionseigenschaften zu nehmen und sie für bestimmte Zwecke zu optimieren. Es wird z. B. oft Sauerstoff in oxidischen Halbleitern durch Stickstoff substituiert. Da die N_{2p} -Orbitale energetisch höher liegen als die O_{2p} -Orbitale kann so die Bandlückenenergie verringert werden und beispielsweise die Absorption von sichtbarem Licht ermöglicht werden [133]-[135]. Eine weitere Möglichkeit ist die Dotierung, oder Substitution von Metallkationen, um die Eigenschaften des Leitungsbandes eines Materials zu verändern [136]-[140]. Eine solche Methode wurde bereits in Kapitel 4.3 diskutiert. In Kapitel 4.4.4 wurde gezeigt, dass MNb_2O_6 -Verbindungen für unterschiedliche M^{2+} unterschiedliche Bandlücken und photokatalytische Aktivitäten aufweisen. MnNb_2O_6 wies eine der höchsten photokatalytischen Aktivitäten auf, hat jedoch eine der höchsten Bandlücken, sodass nur ein Bruchteil des sichtbaren Spektrums genutzt werden kann. Ziel war es durch Substitution von Mn^{2+} durch Fe^{2+} oder Ni^{2+} die Bandlücke in den höheren sichtbaren Bereich zu verschieben unter Beibehaltung der photokatalytischen Aktivität. Wichtig für diese Dotierungen oder Substitutionen ist jedoch eine „offene“ Struktur, damit der Prozess homogen ablaufen kann [141]. Dafür geeignet sind z. B. Strukturen mit offenen Kanälen wie Pyrochlore (Kap. 4.3), oder Schichtstrukturen wie man sie bei Columbiten (Kap. 4.4) findet. MNb_2O_6 -Verbindungen aus Kapitel 4.4 erfüllen diese Kriterien. Es ist bekannt, dass natürliche Columbite der Form AB_2O_6 ($A =$ zweiwertige Übergangsmetallkationen; $B = \text{Ta, Nb}$) je nach ihrem Herkunftsgebiet unterschiedliche Zusammensetzungen auf der A - oder B -Position haben können [142]. Systematisch untersucht wurde dies unter anderem bei Tantalaten wie $\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Ta}_2\text{O}_6$, oder $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Ta}_2\text{O}_6$. Die Untersuchungen wurden durchgeführt um einen Eindruck über den Einfluss des Fe- und Co-Gehalts, oder des Co- und Ni-Gehalts auf die magnetischen Eigenschaften der Substitutionsverbindungen zu bekommen [143][144]. Dies legt den Schluss nahe, dass auch Niobat-Mischreihen der Form $M_xT_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Mn, Ni}$; $T = \text{Fe, Ni, Co}$) synthetisiert werden können. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit dem Ergebnis der $M_xT_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Synthese ($M = \text{Mn, Ni}$; $T = \text{Fe, Ni, Co}$). Es wird dabei besonderes Augenmerk auf die Mischbarkeit der Übergangsmetallkationen, die Absorptionseigenschaften und die photokatalytische Performance gelegt.

4.5.1 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Mn^{2+} und Fe^{2+} weisen in oktaedrischer Umgebung sehr ähnliche Ionenradien auf, nämlich 0.97 Å und 0.92 Å [145]. Dies legt die Vermutung nahe, dass die beiden Übergangsmetalle in der Verbindung $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ substituiert werden können. Tealdi *et. al.* haben daher 2004 diese Mischreihe synthetisiert und diese auf ihre strukturellen und magnetischen Eigenschaften untersucht [146]. Es konnten phasenreine Produkte erhalten werden, in denen Fe und Mn die Oxidationsstufe 2 aufwiesen. Die Homogenität der Mischreihe wurde durch vergard'sches Verhalten bestätigt. Die Substitution fand nur an der Mn- bzw. Fe-Position statt, die Nb-Position war davon nicht betroffen [146]. Durch die magnetische Charakterisierung konnte festgestellt werden, dass Fe^{2+} und Mn^{2+} zufällig auf ihrer kristallographischen Lage verteilt sind. Die Homogenität der Mischreihe wurde jedoch nur im Abstand $\Delta x = 0.25$ untersucht. Dies bedeutet, dass insgesamt nur drei Komponenten synthetisiert wurden. In dieser Arbeit wurde die Mischreihe $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ mit $\Delta x = 0.1$ synthetisiert, um die Homogenität mit mehr Substitutionsverbindungen zu bestätigen. Außerdem wurden die Substitutionsverbindungen auf ihre Absorptionseigenschaften und photokatalytische Performance untersucht. Solche Untersuchungen sind bisher für $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ noch nicht durchgeführt worden.

4.5.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Abbildung 35 oben zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.1$ vergrößert auf den [311]-Reflex und mit negativer Intensität die Diffraktogramme von MnNb_2O_6 und FeNb_2O_6 . Es kann beobachtet werden, dass sich mit steigendem Mn-Gehalt der [311]-Reflex zu niedrigeren 2θ -Werten verschiebt (mit schwarzer Linie markiert). Das bedeutet, dass sich die Zellparameter mit steigendem Mn-Gehalt erhöhen (s. Tabelle 36 Anhang). Dies lässt sich ganz einfach mit den Ionenradien von Mn^{2+} und Fe^{2+} mit 0.97 Å und 0.92 Å erklären. Durch den höheren Ionenradius von Mn^{2+} kristallisieren Mn-reiche Komponenten mit einer größeren Elementarzelle. Abbildung 35 unten zeigt die Änderung des Zellvolumens V mit der Zusammensetzung x der $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit den Werten aus Tabelle 36 (Anhang).

4 Ergebnisse und Diskussion

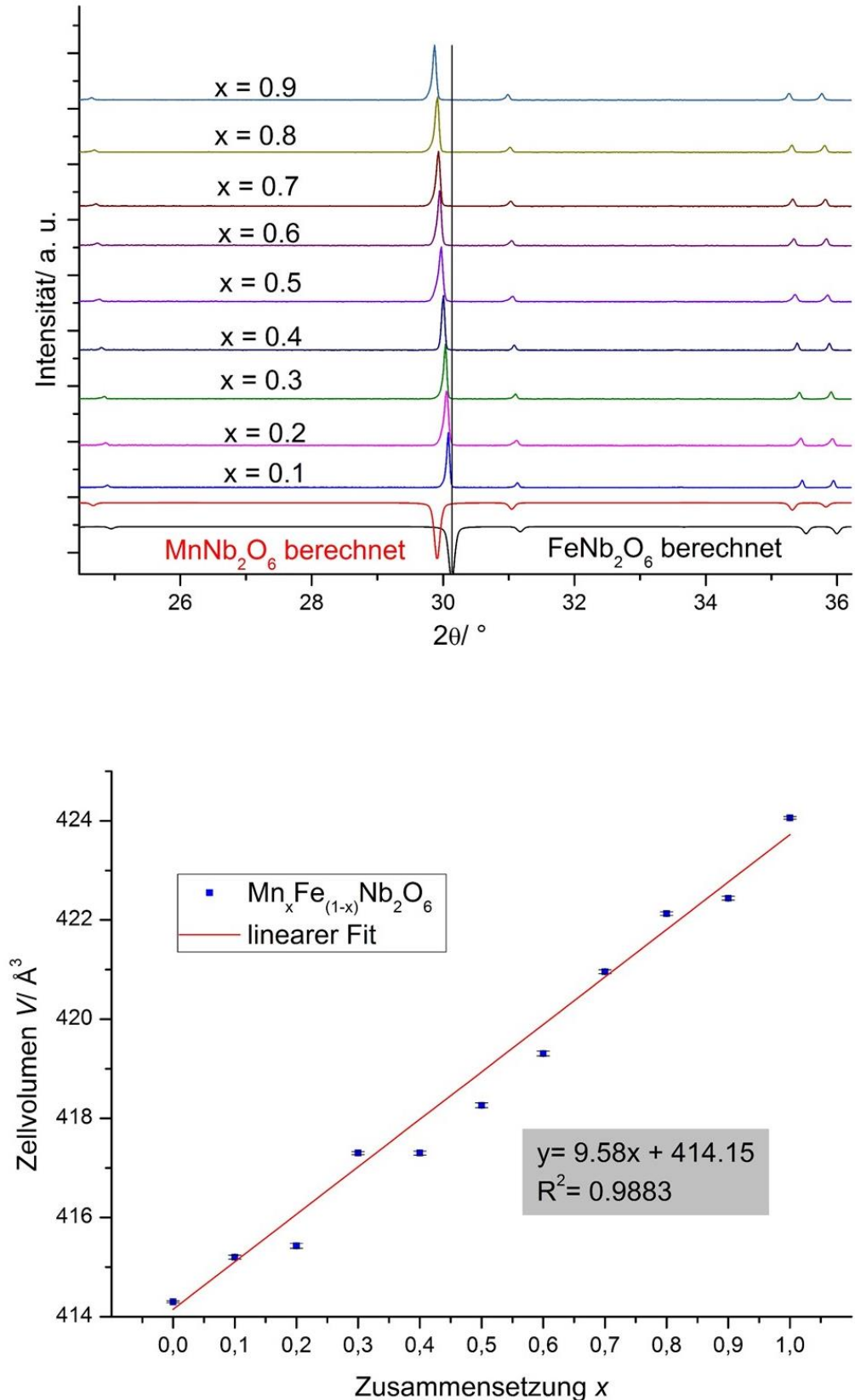


Abbildung 35: Oben: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen vergrößert auf den [311]-Reflex und mit negativer Intensität die Diffraktogramme von MnNb_2O_6 und FeNb_2O_6 [115]; [118]; unten: Änderung des Zellvolumens V mit der Zusammensetzung x der $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen

4 Ergebnisse und Diskussion

Möchte man eine Mischreihe, die nicht im kubischen Kristallsystem kristallisiert, auf Vegard'sches Verhalten überprüfen, so ist das Zellvolumen als lineares Kriterium heranzuziehen [113]. In rot ist ein linearer Fit eingezeichnet. Zur Evaluation der Güte des linearen Fits wurde das Bestimmtheitsmaß nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate R^2 verwendet. Ein guter Fit liegt vor, wenn R^2 nahe 1 ist. Für den Fit aus Abbildung 35 wird ein $R^2 = 0.9883$ erhalten. Das Zellvolumen steigt also mit steigendem Mn-Gehalt in guter linearer Näherung und weist somit Vegard'sches Verhalten auf. Die Homogenität der Mischreihe konnte über den gesamten Mischungsbereich bestätigt werden. Die Abweichungen vom linearen Fit zeigen ein typisches Bild für zufällige Fehler im analytischen Prozess. Diese zufälligen Fehler können durch die angewandte Synthese begünstigt werden, bei der es für kleine Ansatzgrößen nötig ist, sehr kleine Mengen Fe einzuwiegen (vgl. Kap. 3.6). Diese Fehlerquelle könnte möglicherweise zukünftig verbessert werden, indem die Synthese mit den Randphasen MnNb_2O_6 und FeNb_2O_6 durchgeführt wird, da hierbei größere Mengen von nur zwei Komponenten eingewogen werden müssen.

4.5.1.2 Diffuse Reflexionspektroskopie DRS

Abbildung 36 zeigt die normalisierten DRS-Spektren von MnNb_2O_6 , von FeNb_2O_6 und der $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Mischkristalle mit $\Delta x = 0.2$. Die nicht gezeigten Spektren der $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen verhalten sich ähnlich und wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die graphische Bestimmung der Bandlücken befindet sich im Anhang 4.5.1.2 dargestellt. Die Bandlücken aller Verbindungen befinden sich in Tabelle 15. MnNb_2O_6 weist eine Bandlücke von 2.64 ± 0.02 eV auf. Bereits mit einem Fe-Gehalt von 10 % schiebt sich diese höher in den sichtbaren Bereich zu 1.84 ± 0.02 eV. Bei höheren Fe-Gehalten sinkt entsprechend die Bandlücke (vgl. Abbildung 37) bis zum Wert von FeNb_2O_6 von 1.51 ± 0.02 eV. Dies bedeutet durch Substitution von Mn^{2+} durch Fe^{2+} kann die Absorption von Licht weiter in den sichtbaren Bereich des solaren Spektrums verschoben werden, sodass ein größerer Bereich an Lichtenergie genutzt werden könnte. Es könnten zukünftig Messungen zur Photospannung erfolgen (vgl. Kap. 4.4.2), um zu ermitteln bis zu welcher Wellenlänge diese Verbindungen als Katalysator einsetzbar sind. In Kapitel 4.4.2 wurden für MnNb_2O_6 und FeNb_2O_6 Abbaugrade von MB von 70 % und 30 % nach 24 h ermittelt. Diese Aktivitäten sind sehr unterschiedlich. Interessant ist nun

4 Ergebnisse und Diskussion

wie sich die Substitution von Mn^{2+} durch Fe^{2+} auf die photokatalytische Performance auswirkt.

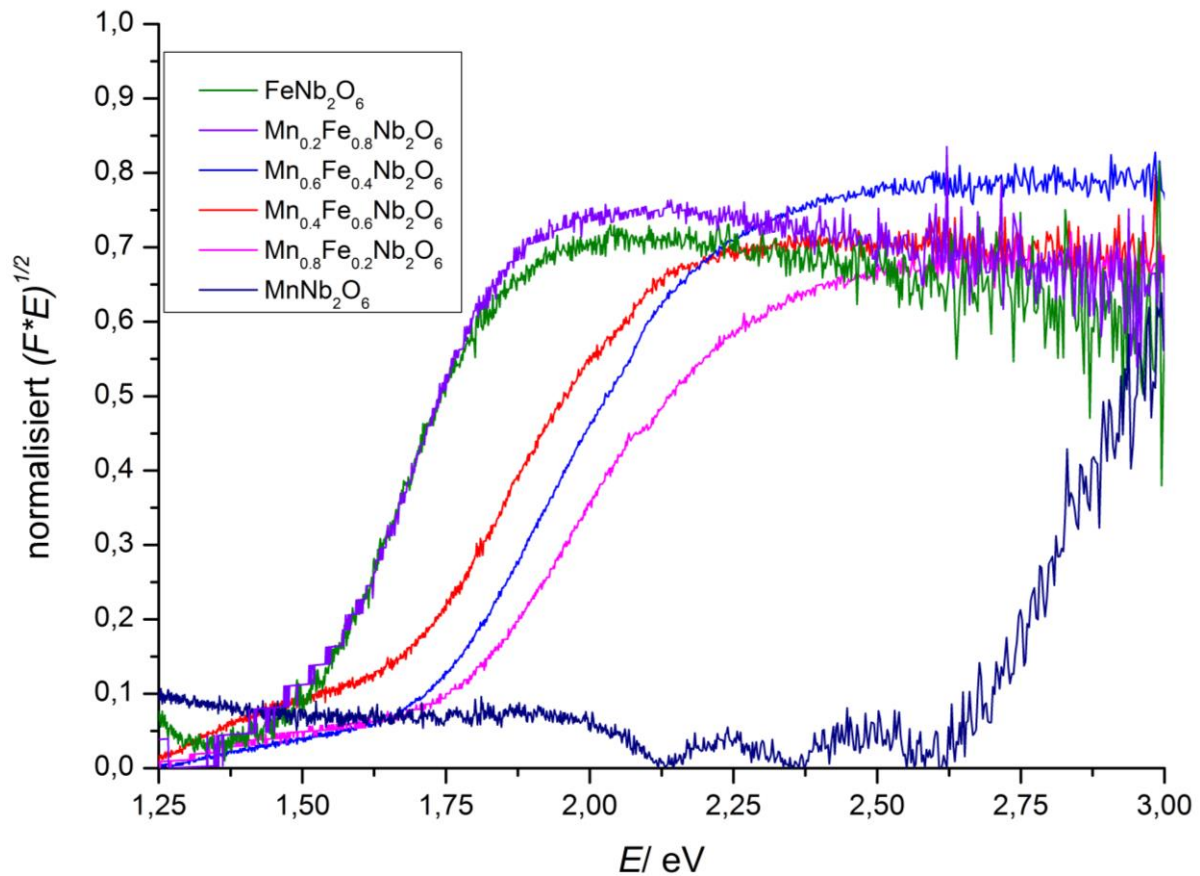


Abbildung 36: DRS-Spektren der $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$

Tabelle 15: Bandlückenenergie der $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen

Verbindung	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV}$	λ / nm	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV Lit.}$
FeNb_2O_6	1.51 ± 0.02	821 ± 5	1.46 [129]
$\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.50 ± 0.02	827 ± 5	
$\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.52 ± 0.02	816 ± 5	
$\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.57 ± 0.02	790 ± 5	
$\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.69 ± 0.02	734 ± 5	
$\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.70 ± 0.02	729 ± 5	

4 Ergebnisse und Diskussion

$\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.73 ± 0.02	717 ± 5	
$\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.76 ± 0.02	704 ± 5	
$\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.79 ± 0.02	693 ± 5	
$\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.84 ± 0.02	674 ± 5	
MnNb_2O_6	2.64 ± 0.02	470 ± 5	2.7 [130]

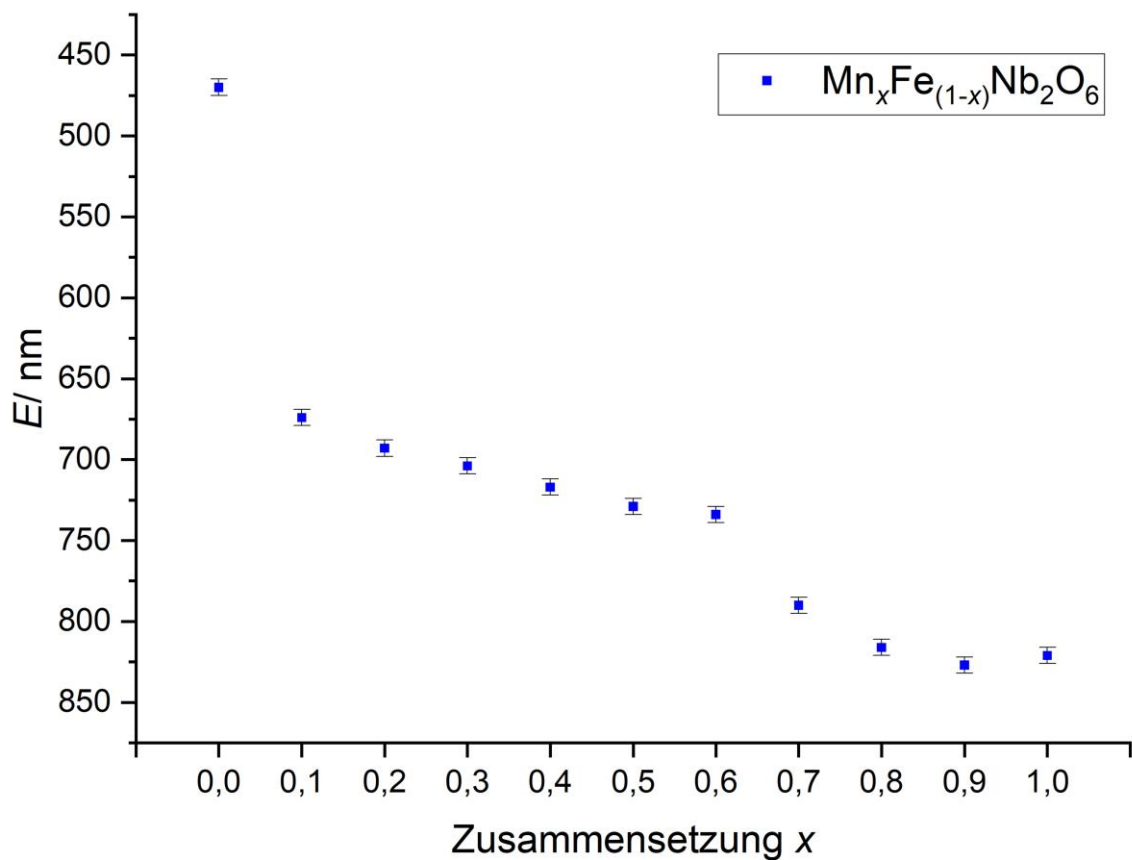


Abbildung 37: Bandlückenenergie E in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x der $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen

4.5.1.3 Rasterelektronenmikroskopie REM

Abbildung 38 zeigt REM-Aufnahmen von $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$ mit einer 5000-fachen Vergrößerung und einem Maßstabsbalken von $2 \mu\text{m}$ (a) $\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$; b) $\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$; c) $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und d) $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$). Die Aufnahmen der restlichen Verbindungen sind aufgrund von Analogie nicht

4 Ergebnisse und Diskussion

gezeigt. Es sind auf jeder Aufnahme Agglomerate von Partikeln zu erkennen. Die einzelnen Partikel weisen eine Größe von ca. 1 μm auf. Da alle Komponenten der Mischreihe unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurden, ist diese Analogie gut nachzuvollziehen. Für MnNb_2O_6 und FeNb_2O_6 konnten ähnliche Ergebnisse festgestellt werden (vgl. Kap. 4.4.3).

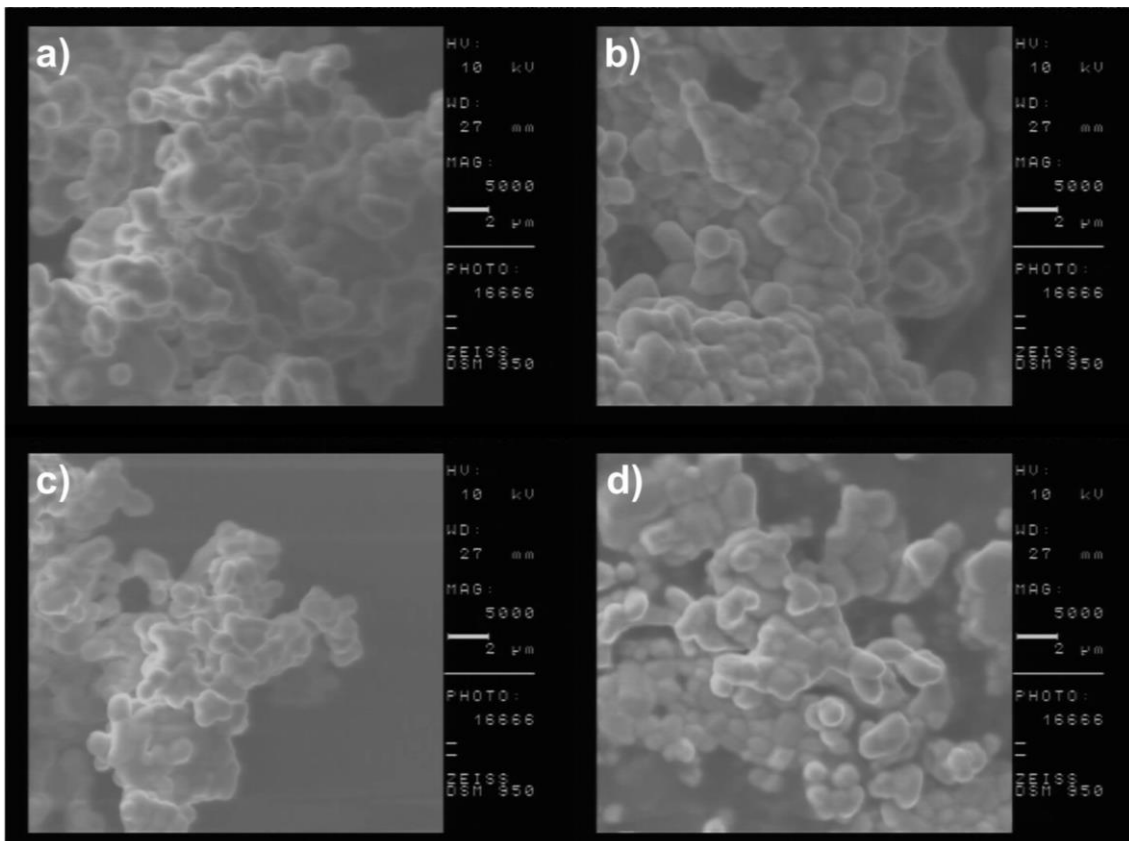


Abbildung 38: REM-Aufnahmen von $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$ mit einer 5000-fachen Vergrößerung; a) $\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$; b) $\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$; c) $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und d) $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$

4.5.1.4 Photokatalytische Performance

Um zu untersuchen welche photokatalytische Aktivität Verbindungen der Mischreihe $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ aufweisen, wurden Komponenten im Abstand $\Delta x = 0.2$ als PC eingesetzt. Die Abnahme der MB-Konzentration des Blindwerts (Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts) von $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$ als PC ist in Tabelle 23 zusammengefasst. Für die verschiedenen Komponenten ergeben sich Adsorptionswerte von 10-12 % MB aus der Lösung und sind somit fast gleich. Dies stimmt gut mit den morphologischen Ergebnissen des vorhergehenden

4 Ergebnisse und Diskussion

Kapitels überein. Die relative Abnahme der MB-Konzentration c/c_0 über die Belichtungszeit t mit MB ohne PC (schwarz), mit FeNb_2O_6 (rot), mit $\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (blau); mit $\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (pink); mit $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (grün); mit $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (dunkelblau) und mit MnNb_2O_6 (lila) sind in Abbildung 38 dargestellt. Die Zusammenfassung der Abbaugrade nach 24 h befindet sich in Tabelle 17. FeNb_2O_6 und MnNb_2O_6 konnten nach 24 h einen Abbaugrad von 30 % und 70 % erzielen. Die Verbindungen $\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ erzielten Abbaugrade von 51 %, 49 %, 38 % und 36 %, liegen also zwischen den Abbaugraden der Ranphasen. Alle Verbindungen waren während der Reaktion stabil und wiesen pulverdiffraktometrisch keine Veränderungen auf (Anhang 4.5.1.4.1 und Anhang 4.5.1.4.2). Aus den gefundenen Ergebnissen lässt sich kein klarer Trend des Abbaugrades von MB mit dem Gehalt von Mn oder Fe in $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ finden. Es scheint außerdem der Fall zu sein, dass für niedrigere Mn-Gehalte höhere Abbaugrade erzielt werden können, obwohl FeNb_2O_6 eine niedrigere photokatalytische Aktivität aufweist als MnNb_2O_6 . Dies ist mit Hilfe der angewandten Untersuchungsmethoden nicht zu erklären. Für die Unterschiede in der photokatalytischen Performance kommen unterschiedlichste Faktoren, wie die elektronische Struktur, die spezifische Oberfläche, oder die Rekombinationsrate von Ladungsträgern, in Frage (vgl. Kap. 4.4.2). Grundsätzlich lässt sich jedoch sagen, dass alle verwendeten Komponenten von $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ eine höhere photokatalytische Performance aufwiesen als FeNb_2O_6 , jedoch eine niedrigere als MnNb_2O_6 . Man kann also mit Hilfe einer Substitution die photokatalytische Aktivität von FeNb_2O_6 verbessern, ohne die Bandlückenenergie stark zu verringern, oder die Bandlückenenergie von MnNb_2O_6 verringern und gewisse Einschränkungen der photokatalytischen Leistungsfähigkeit in Kauf nehmen. Dies macht diese Materialien für unterschiedlich photokatalytische Anwendungen bei variierenden Wellenlängen geeignet. Bei $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Komponenten handelt es sich also um Materialien die flexibel an verschiedene photokatalytische Bedürfnisse angepasst werden können.

4 Ergebnisse und Diskussion

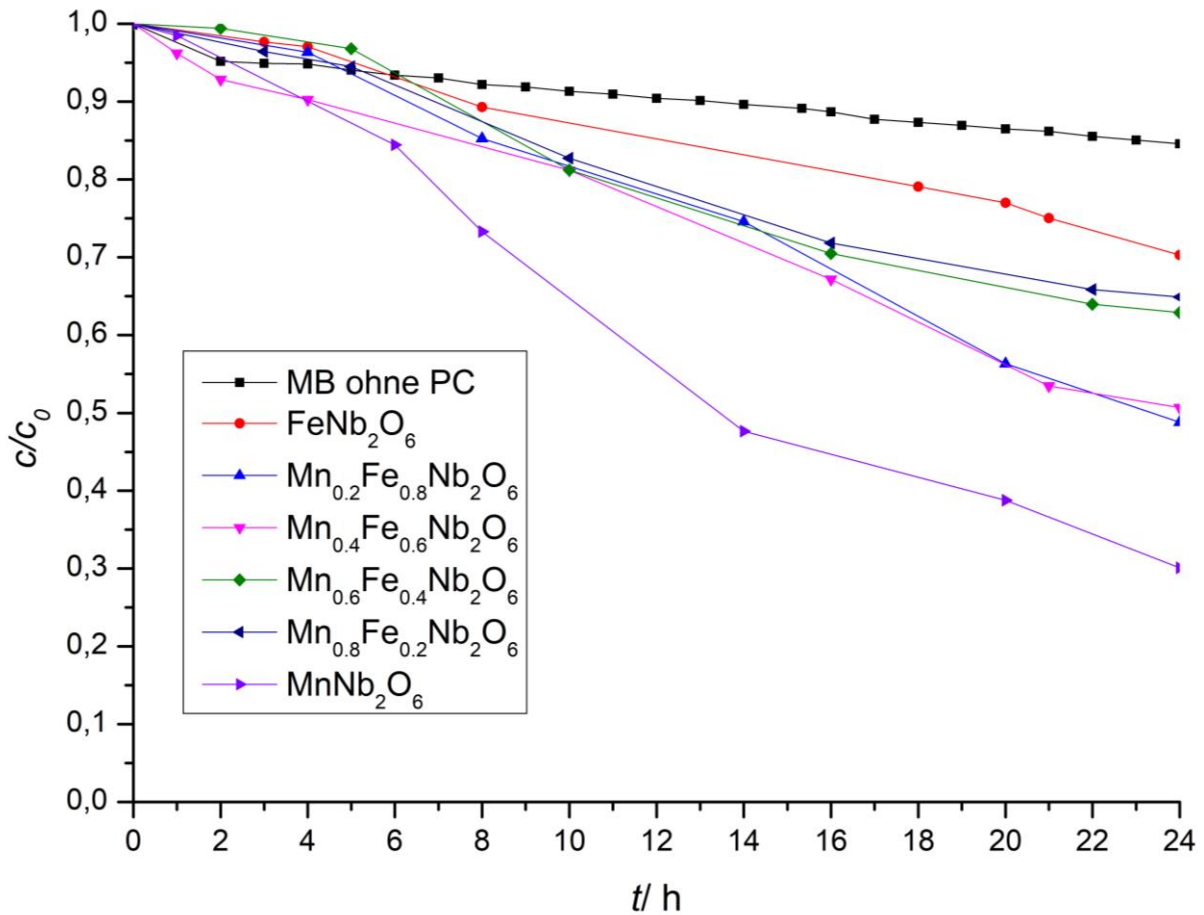


Abbildung 39: Relative Abnahme der MB-Konzentration c/c_0 über die Belichtungszeit t mit MB ohne PC (schwarz), mit FeNb_2O_6 (rot), mit $\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (blau); mit $\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (pink); mit $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (grün); mit $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (dunkelblau) und mit MnNb_2O_6 (lila)

Tabelle 16: Abnahme der MB-Konzentration des Blindwerts nach Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts (vgl. Kap. 3.12) mit $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$ als PC

Verbindung	Blindwert Abnahme MB-Konz.
$\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$	12 %
$\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	11 %
$\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	10 %
$\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$	12 %

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 17: Vergleich des Methylenblauabbau nach der Zeit t (24 h) mit $Mn_xFe_{(1-x)}Nb_2O_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$ als PC und MB ohne PC

Verbindung	Zeit t	Abbau MB
$FeNb_2O_6$	24 h	30 %
$Mn_{0.2}Fe_{0.8}Nb_2O_6$	24 h	51 %
$Mn_{0.4}Fe_{0.6}Nb_2O_6$	24 h	49 %
$Mn_{0.6}Fe_{0.4}Nb_2O_6$	24 h	38 %
$Mn_{0.8}Fe_{0.2}Nb_2O_6$	24 h	36 %
$MnNb_2O_6$	24 h	70 %
MB ohne PC	24 h	15 %

4.5.2 $Mn_xNi_{(1-x)}Nb_2O_6$

Aus dem vorhergehenden Kapitel ist ersichtlich, dass sich Mn^{2+} homogen durch Fe^{2+} in $Mn_xFe_{(1-x)}Nb_2O_6$ substituieren lässt. Diese beiden Übergangsmetalle besitzen ähnlich Ionenradien. Es stellt sich also die Frage, inwieweit die Columbit-Strukturtyp des $MnNb_2O_6$ Substitution mit kleineren Übergangsmetallkationen toleriert. Aus diesem Grund wurde die Mischreihe $Mn_xNi_{(1-x)}Nb_2O_6$ synthetisiert, da Ni^{2+} mit 0.83 Å den kleinsten Ionenradius der in Kapitel 4.4 verwendeten M^{2+} besitzt [145]. Außerdem ist interessant, ob sich auch hier die Bandlücke durch Substitution beeinflussen lässt und wie sich dies auf die photokatalytische Performance auswirkt.

4.5.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Abbildung 35 oben zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der $Mn_xNi_{(1-x)}Nb_2O_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.1$ vergrößert auf den [311]-Reflex und mit negativer Intensität die Diffraktogramme von $MnNb_2O_6$ und $NiNb_2O_6$. Auch in diesem Fall kann beobachtet werden, dass sich mit steigendem Mn-Gehalt der [311]-Reflex nach niedrigeren 2θ -Werten verschiebt (mit schwarzer Linie markiert). Das bedeutet, dass sich die Zellparameter mit steigendem Mn-Gehalt erhöhen (vgl. Tabelle 37 und

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 35 im Anhang). Dies lässt sich auch hier wieder mit den Ionenradien von Mn^{2+} und Ni^{2+} mit 0.97 Å und 0.83 Å begründen. Durch den höheren Ionenradius von Mn^{2+} kristallisieren Mn-reiche Komponenten mit einer größeren Elementarzelle. Bei der Bestimmung der Zellparameter kann keine Fremdphase gefunden werden, was bereits ein Hinweis auf die Homogenität der Mischreihe ist. Abbildung 35 unten zeigt die Änderung des Zellvolumens V mit der Zusammensetzung x der $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit den Werten aus Tabelle 37 (Anhang). Auch hier wurde die Änderung des Zellvolumens als Parameter für die Überprüfung auf Vegard'sches Verhalten herangezogen. In rot ist ein linearer Fit eingezeichnet mit einem R^2 von 0.9991. Das Zellvolumen steigt also mit steigendem Mn-Gehalt in sehr guter linearer Näherung und weist somit Vegard'sches Verhalten auf. Die Homogenität der Mischreihe kann trotz des starken Unterschieds der Ionenradien von Mn^{2+} und Ni^{2+} über den gesamten Mischungsbereich bestätigt werden. Die Untersuchungen zeigen, dass Mn^{2+} in MnNb_2O_6 mit kleineren Übergangsmetallionen substituiert werden kann. Dies bietet die Möglichkeit Materialeigenschaften, wie die Absorption, den photokatalytischen Bedürfnissen anzupassen. Die $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Mischkristalle wurden daher weiter auf ihre Absorptionseigenschaften, Morphologie und photokatalytische Performance untersucht.

Es ist nun zu vermuten, dass Mn^{2+} auch mit Kationen substituiert werden kann, die einen größeren Radius als Ni^{2+} besitzen. Außerdem stellt sich weiter die Frage, ob auch andere Kombinationen von Metallkationen in $M_xT_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Mischreihen möglich sind. In diesem Zusammenhang wurden die Mischreihen $\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ synthetisiert, auf Homogenität überprüft, die Absorptionseigenschaften und die Morphologie untersucht. Die Ergebnisse von $\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sind im Anhang 4.5.2.1.3 - 4.5.2.1.7 zusammengefasst und die Ergebnisse für $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ befinden sich im Anhang 4.5.2.1.8 - 4.5.2.1.12. Auch diese Mischreihen konnten homogen über den gesamten Mischungsbereich synthetisiert werden. Co^{2+} weist einen Ionenradius von 0.89 Å auf und ist somit größer als der von Ni^{2+} [145]. $\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ sind positive Beispiele für die Vermutung, dass eine systematische Substitution von zweiwertigen Metallkationen von Verbindungen des Typs $M_xT_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ im Ionenradiusbereich von 0.83-0.97 Å möglich ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

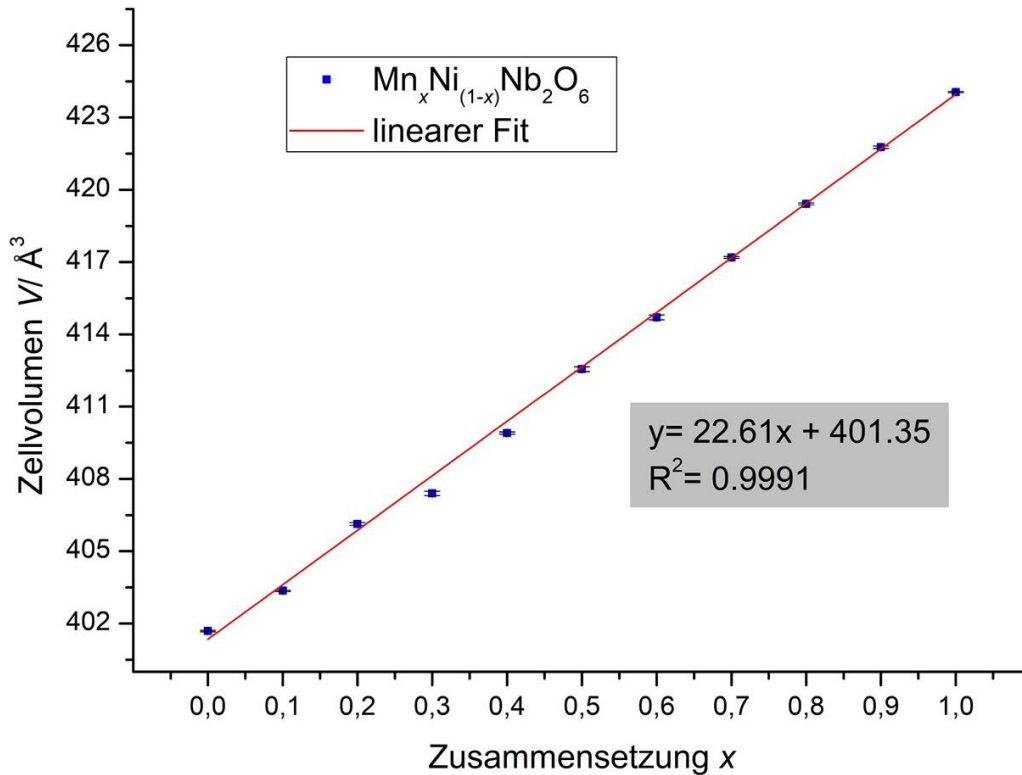
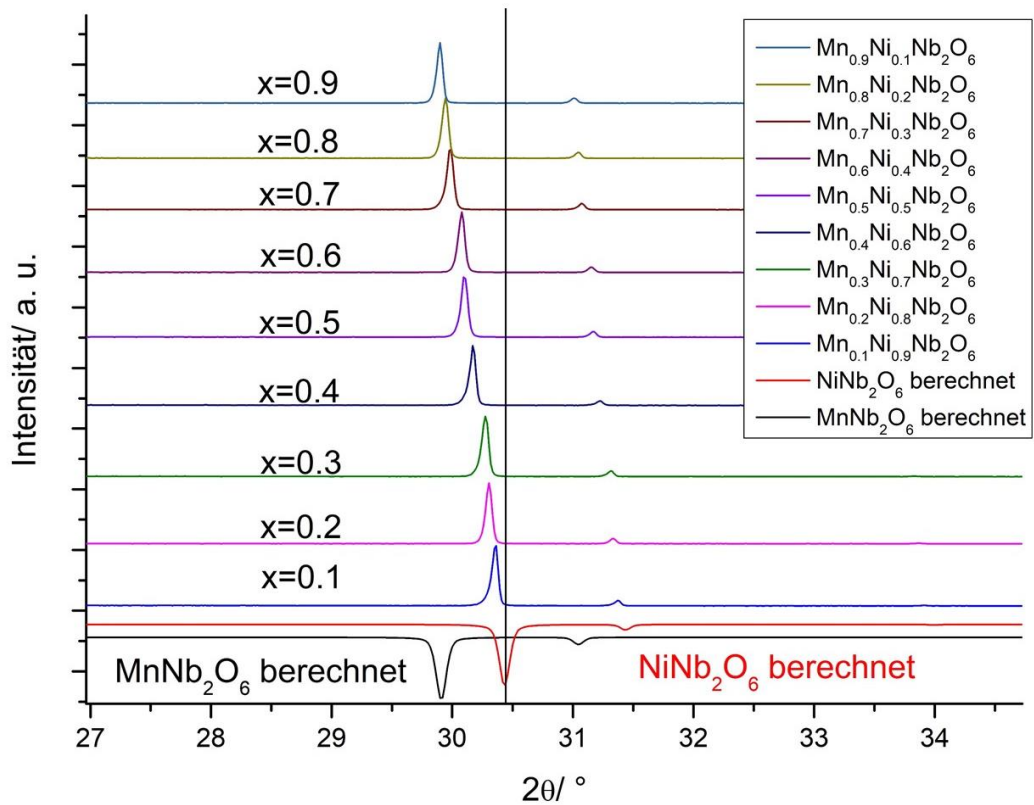


Abbildung 40: Oben: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen vergrößert auf den [311]-Reflex und mit negativer Intensität die berechneten Diffraktogramme von MnNb_2O_6 und NiNb_2O_6 ; unten: Änderung des Zellvolumens V mit der Zusammensetzung x der $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen

4.5.2.2 Diffuse Reflexionspektroskopie DRS

Abbildung 36 zeigt die normalisierten DRS-Spektren von MnNb_2O_6 , von NiNb_2O_6 und der $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$. Die nicht gezeigten Spektren der $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen verhalten sich ähnlich und wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die graphische Bestimmung der Bandlücken befindet sich im Anhang 4.5.2.2.1 dargestellt. Die erhaltenen Werte der Bandlückenbestimmung aller Verbindungen befinden sich in Tabelle 15. MnNb_2O_6 weist eine Bandlücke von 2.64 ± 0.02 eV auf und NiNb_2O_6 von 2.28 ± 0.02 eV. Die erhaltenen Spektren sind im Prinzip Überlagerungen der Spektren von MnNb_2O_6 und NiNb_2O_6 (vgl. Abbildung 32). So ergibt sich für einen Mn^{2+} -Gehalt bis 0.6 eine Absorption von Licht ab ca. 2.28 eV; wie bei NiNb_2O_6 . Bei einem $x(\text{Mn}^{2+}) = 0.7-0.9$ konnte eine Absorptionskante von ca. 2.48 eV ermittelt werden. Dieser Wert liegt knapp unter der Absorptionskante von MnNb_2O_6 . Interessant ist außerdem, dass die Intensität der d-d-Übergänge des Ni^{2+} (vgl. Kapitel 4.4.2) mit steigendem Ni^{2+} -Gehalt zunehmen. Auch diese Beobachtung weist qualitativ darauf hin, dass eine Substitution von Mn^{2+} durch Ni^{2+} stattfinden muss. Eine quantitative Aussage lässt sich aufgrund des Messverfahrens nicht treffen, da immer leicht unterschiedliche Mengen von Probe und Weißstandard für die Analyse verwendet werden (vgl. Kap. 3.10). Außerdem kann beobachtet werden, dass sich bei niedriger Ni^{2+} -Substitution das Maximum der d-d-Absorptionen zu höheren Wellenlängen verschiebt (verdeutlicht mit schwarzem Strich). Solche bathochrome- bzw. hypsochrome Verschiebungen treten in Lösung oft in Zusammenhang mit unterschiedlichen Lösungsmitteln oder zusätzlich gelösten Stoffen auf, die die Umgebung des zu messenden Analyten ändern und so die Aufspaltungsenergie der gemessenen Übergänge beeinflusst [125]. Mit der Annahme, dass Ni^{2+} und Mn^{2+} auf derselben Lage statistisch verteilt sind, ist es bei sinkenden Ni^{2+} -Gehalt wahrscheinlicher Mn^{2+} -Ionen als Nachbar zu finden. Das heißt die Änderung des Absorptionsmaximums könnte in diesem Fall durch die Nachbarschaft von NiO_6 -Oktaedern zu MnO_6 -Oktaedern verursacht werden. Diese Beobachtung könnte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Ob diese d-d-Übergänge für photokatalytische Anwendungen relevant sind, könnte wie in Kapitel 4.4.2 erwähnt, mit der Messung von Photospannungskurven untersucht werden. In Kapitel 4.4.2 wurden für MnNb_2O_6 und

4 Ergebnisse und Diskussion

NiNb₂O₆ Abbaugrade von MB von 70 % und 37 % nach 24 h ermittelt. Diese Aktivitäten sind sehr unterschiedlich. Interessant ist nun wie sich die Substitution von Mn²⁺ durch Ni²⁺ auf die photokatalytische Performance auswirkt.

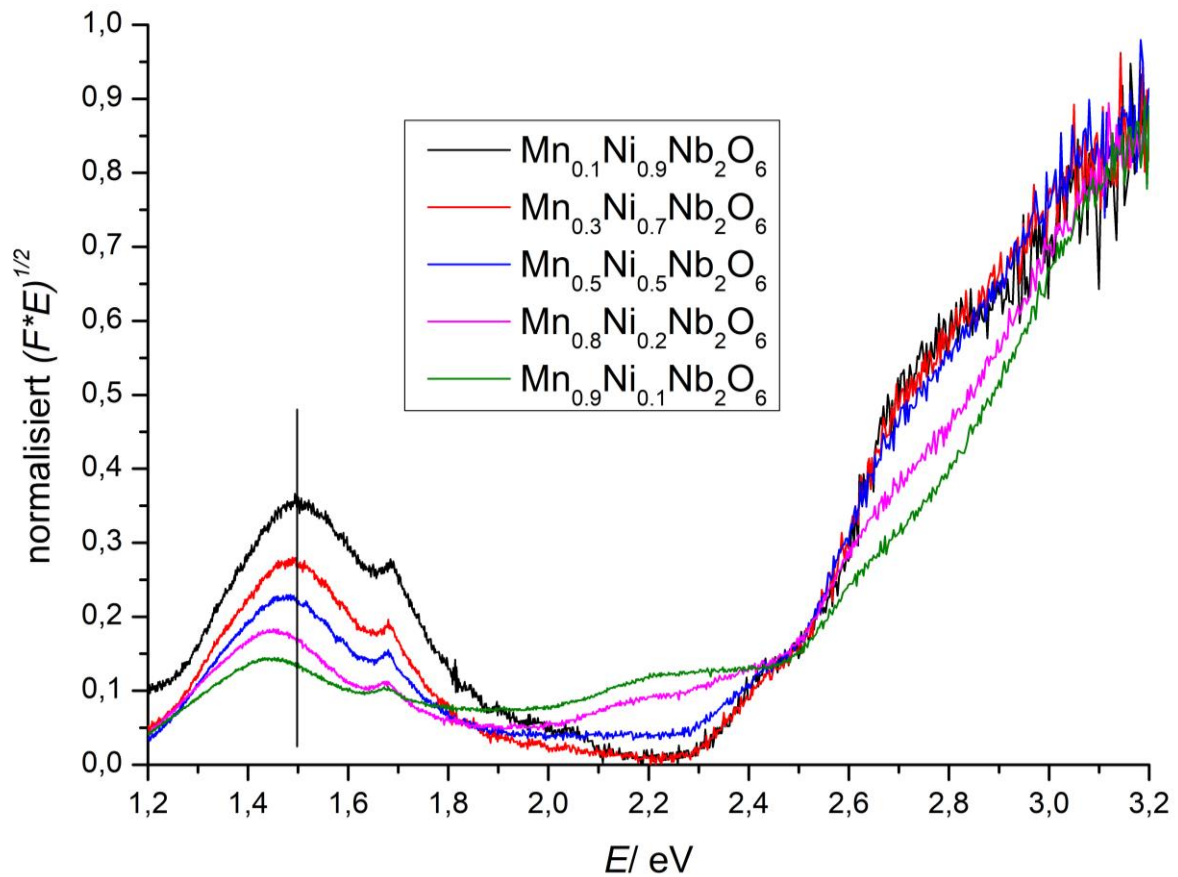


Abbildung 41: DRS-Spektren der Mn_xNi_(1-x)Nb₂O₆-Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$

Tabelle 18: Bandlückenenergie der Mn_xNi_(1-x)Nb₂O₆-Verbindungen

Verbindung	E _{Bandlücke} / eV	λ / nm	E _{Bandlücke} / eV Lit.
NiNb ₂ O ₆	2.28 ± 0.02	543 ± 5	2.2 [123]
Mn _{0,1} Ni _{0,9} Nb ₂ O ₆	2.30 ± 0.02	539 ± 5	
Mn _{0,2} Ni _{0,8} Nb ₂ O ₆	2.28 ± 0.02	544 ± 5	
Mn _{0,3} Ni _{0,7} Nb ₂ O ₆	2.27 ± 0.02	546 ± 5	
Mn _{0,4} Ni _{0,6} Nb ₂ O ₆	2.28 ± 0.02	544 ± 5	
Mn _{0,5} Ni _{0,5} Nb ₂ O ₆	2.28 ± 0.02	544 ± 5	

4 Ergebnisse und Diskussion

$\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.28 ± 0.02	544 ± 5	
$\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.50 ± 0.02	496 ± 5	
$\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.48 ± 0.02	2.48 ± 0.02	
$\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.48 ± 0.02	500 ± 5	
MnNb_2O_6	2.64 ± 0.02	470 ± 5	2.7 [130]

4.5.2.3 Rasterelektronenmikroskopie REM

Abbildung 38 zeigt REM-Aufnahmen von $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$ mit einer 5000-fachen Vergrößerung und einem Maßstabsbalken von 2 μm für a)-c) und eine 2000-fache Vergrößerung mit einem Maßstabsbalken von 5 μm für d) (a) $\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$; b) $\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$; c) $\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und d) $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$). Die Aufnahmen der restlichen Verbindungen sind aufgrund von Analogie nicht gezeigt.

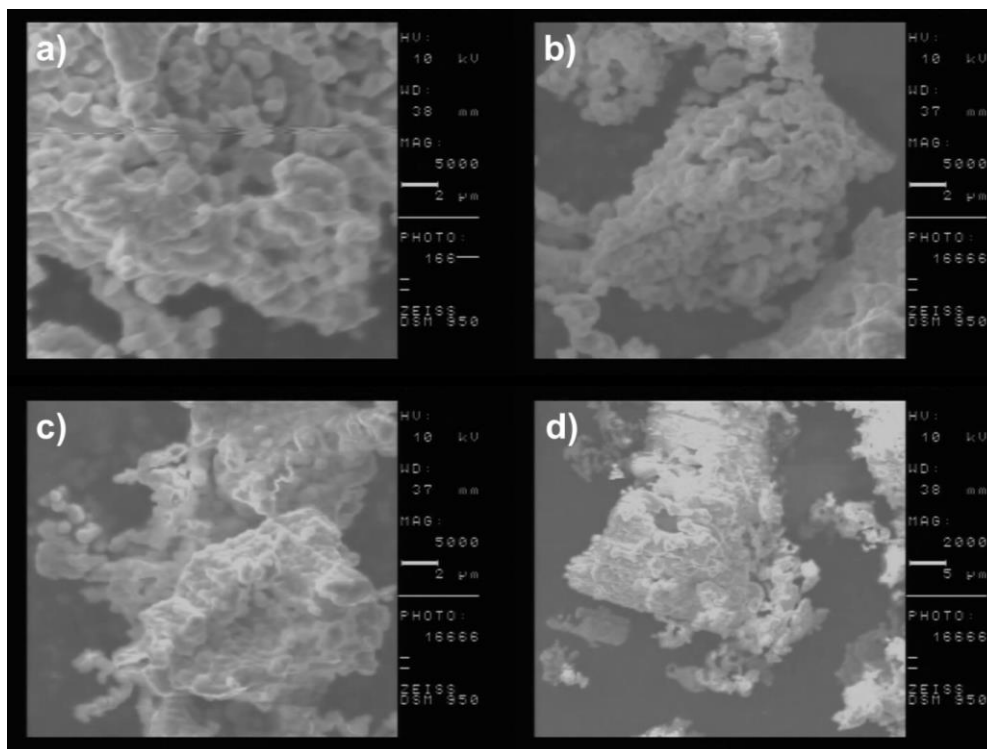


Abbildung 42: REM-Aufnahmen von $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$; a) $\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$; b) $\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$; c) $\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und d) $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Es sind auf jeder Aufnahme verwachsene Partikel zu erkennen, die eine Größe von ca. 1-2 μm aufweisen. d) zeigt, dass die Partikel in größeren Agglomeraten vorliegen. Da alle Komponenten der Mischreihe unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurden, ist die Analogie gut nachzuvollziehen. Für MnNb_2O_6 und NiNb_2O_6 konnten mit einer Partikelgröße von 1-2 μm ähnliche Ergebnisse festgestellt werden (vgl. Kapitel 4.4.3).

4.5.2.4 Photokatalytische Performance

Um die photokatalytische Aktivität der $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Mischkristalle zu untersuchen, wurden Mischkristalle mit $\Delta x = 0.2$ als PCs eingesetzt. Die Abnahme des Blindwerts nach Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts (vgl. Kap. 3.12) mit $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$ als PC ist in Tabelle 16 zusammengefasst. Für die verschiedenen Mischkristalle ergeben sich Adsorptionen von 9-14 % MB aus der Lösung. Es konnten also nur leichte Schwankungen verzeichnet werden. In Kapitel 4.5.2.3 wurde gezeigt, dass $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Mischkristalle Partikel mit einer Größe von 1-2 μm aufweisen. Dies ist ein Indiz für eine ähnliche spezifische Oberfläche. So lassen sich auch die nur leicht schwankenden Blindwerte erklären. Auch die Verbindungen MnNb_2O_6 und NiNb_2O_6 mit einer Adsorption von 19 % und 17 % liegen in einem ähnlichen Bereich. Die relative Abnahme der MB-Konzentration c/c_0 über die Belichtungszeit t mit MB ohne PC (schwarz), mit NiNb_2O_6 (rot), mit $\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (blau); mit $\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (pink); mit $\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (grün); mit $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (dunkelblau) und mit MnNb_2O_6 (lila) sind in Abbildung 38 dargestellt. Die Zusammenfassung der Abbaugrade nach 24 h befindet sich in Tabelle 19. NiNb_2O_6 und MnNb_2O_6 konnten nach 24 h einen Abbaugrad von 37 % und 70 % erzielen. Die Verbindungen $\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ erzielten Abbaugrade von 32 %, 30 %, 29 % und 39 %. Die $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Mischkristalle wiesen also ähnliche photokatalytische Aktivität, wie reines NiNb_2O_6 auf. Alle Verbindungen waren während der Reaktion stabil und wiesen pulverdiffraktometrisch keine Veränderungen auf (Anhang 4.5.2.1 und 4.5.2.2).

4 Ergebnisse und Diskussion

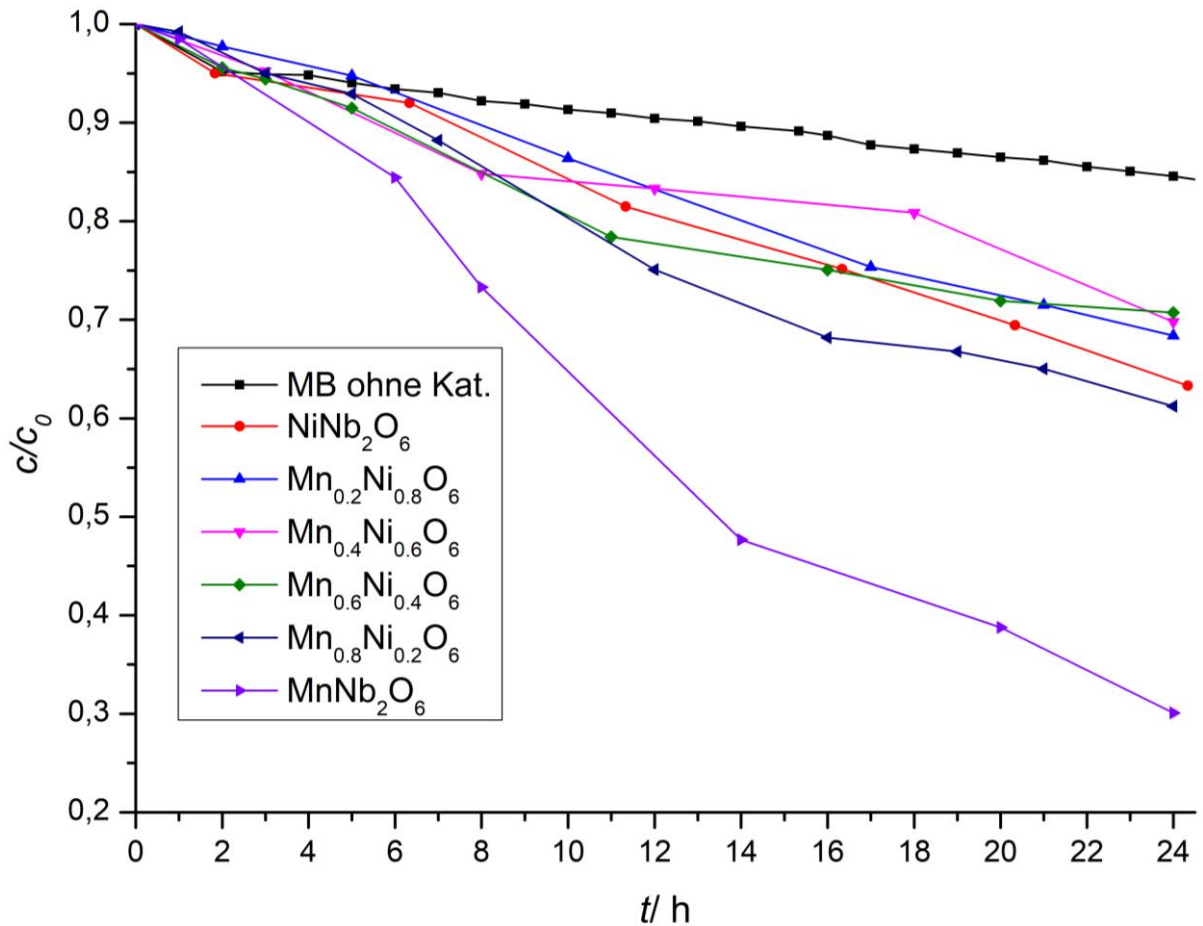


Abbildung 43: Relative Abnahme der MB-Konzentration c/c_0 über die Belichtungszeit t mit MB ohne PC (schwarz), NiNb_2O_6 (rot), $\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (blau); $\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (pink); $\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (grün); $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (dunkelblau) und MnNb_2O_6 (lila)

Tabelle 19: Abnahme der MB-Konzentration des Blindwerts nach Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts (vgl. Kap. 3.12) mit $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$ als PC

Verbindung	Blindwert Abnahme MB-Konz.
$\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$	13 %
$\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	10 %
$\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	9 %
$\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$	14 %

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 20: Vergleich des MB-Abbau nach der Zeit t mit $Mn_xNi_{(1-x)}Nb_2O_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$ als PC und MB ohne PC

Verbindung	Zeit t	Abbau MB
$NiNb_2O_6$	24.33 h	37 %
$Mn_{0.2}Ni_{0.8}Nb_2O_6$	24 h	32 %
$Mn_{0.4}Ni_{0.6}Nb_2O_6$	24 h	30 %
$Mn_{0.6}Ni_{0.4}Nb_2O_6$	24 h	29 %
$Mn_{0.8}Ni_{0.2}Nb_2O_6$	24 h	39 %
$MnNb_2O_6$	24 h	70 %
MB ohne PC	24 h	15 %

Durch die Substitution von Mn durch Ni ändert sich die Bandlücke kaum (vgl. Kap. 4.5.2.2). In der Literatur ist die Bandlückenposition für $NiNb_2O_6$ bei 2.40 V vs. NHE für das Valenzband und -0.62 V vs. NHE für das Leitungsband beschrieben [148]. Bei $MnNb_2O_6$ liegt das Valenzband bei 2.66 V vs. NHE und das Leitungsband bei -0.64 eV vs. NHE [171]. Eine unterschiedliche Lage der Bandlücke kann also als Ursache für die verringerte photokatalytische Aktivität ausgeschlossen werden. Für die Unterschiede in der photokatalytischen Performance kommen auch hier unterschiedlichste Faktoren, wie die elektronische Struktur, die spezifische Oberfläche, oder die Rekombinationsrate von Ladungsträgern, in Frage (vgl. Kap. 4.4.2). Für eine abschließende Beurteilung der Ursache wären weitere Untersuchungen notwendig (vgl. Kap. 4.4.2). Da durch die Substitution von Mn^{2+} durch Ni^{2+} in $Mn_xNi_{(1-x)}Nb_2O_6$ -Mischkristalle das Absorptionsspektrums nicht weiter in den sichtbaren Bereich verschoben wird und sich die photokatalytische Aktivität durch die Substitution verschlechtert, ist diese Mischreihe für den weiteren Einsatz in der Photokatalyse weniger interessant, da man mit reinem $MnNb_2O_6$ eine bessere Performance erzielt.

4.6 $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikel ($M = \text{Mn, Ni, Co, Fe}$)

In Kapitel 4.4 wurden die Verbindungen $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ mit $M = \text{Mn, Ni, Co, Fe, Sn}$ vorgestellt. Diese wurden durch eine klassische Festkörperreaktion hergestellt, charakterisiert und die photokatalytische Performance untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass alle Verbindungen eine photokatalytische Aktivität bei der Zersetzung von Metylenblau mit Hilfe von sichtbarem Licht aufwiesen. Diese Aktivitäten unterschieden sich zum Teil stark in Abhängigkeit vom Metallkation M^{2+} . Dadurch wurden sinnvolle Abbaugrade oft erst nach ca. 24 h erreicht. Es stellt sich nun die Frage, ob das photokatalytische Potential dieser Verbindungen stärker ausgereizt werden kann. Da diese Verbindungen schon einige vorteilhafte Eigenschaften für die Photokatalyse aufweisen, wie zum Beispiel die Schichtstruktur, erscheint es unter den gegebenen Synthesebedingungen sinnvoll eine Vergrößerung der katalytisch aktiven Oberfläche anzustreben (vgl. Kap. 2.4). Eine Vergrößerung der Oberfläche kann unter anderem durch die Verringerung der Partikelgröße erzielt werden. In der Literatur werden zum Beispiel als Vertreter des Coulombit-Strukturtyp $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ mit $M = \text{Zn, Sr}$, wie ZnNb_2O_6 , SrNb_2O_6 , $\text{Sr}_{0.4}\text{H}_{1.2}\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder Nb_2O_5 als Nanopartikel für photokatalytische Zwecke hergestellt [29]-[30]; [147]. Diese weisen aber im Vergleich zu $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ mit $M = \text{Mn, Ni, Co, Fe}$ keine Bandlücke im sichtbaren Bereich auf. Für die Herstellung der Nanopartikel mit $M = \text{Zn, Sr}$ und Nb_2O_5 Nanopartikel wird meist ein wasserlöslicher Nb-Precursor verwendet. Diese Precursors wurden jedoch nur unter drastischen Bedingungen mit HF und H_2O_2 als Lösungsmittel hergestellt [29]-[30]; [147]. In der Literatur gibt es außerdem Beispiele für MnNb_2O_6 , $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ und NiNb_2O_6 in nanoskaliger Form, die mit unterschiedlichen Methoden, wie z. B. durch Mikrowellen- und Solvothermalsynthese erhalten wurden [130]; [148]-[149]. Diese MnNb_2O_6 -, $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ - und NiNb_2O_6 -Nanopartikel wurden nur zum Teil photokatalytisch untersucht und wenn, dann nur mit nicht vergleichbaren Methoden. Aus diesem Grunde war das Ziel in dieser Arbeit $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikel mit $M = \text{Mn, Ni, Co, Fe}$ durch Hydrothermalsynthese (HTS) unter vergleichbaren Bedingungen herzustellen. Für die Herstellung der Precursor wurde die Verwendung von giftigem HF vermieden (vgl. Kap. 3.7). In der HTS wurde ein Precursor in fester Form verwendet. Die Produkte konnten unter gleichen photokatalytischen Bedingungen untersucht werden (vgl. 3.12). Zum Vergleich wurde die Synthese ebenfalls mit einem flüssigen Precursor durchgeführt (vgl. Kap. 3.7). Lei

et al. konnten 2014 mit einer ähnlichen Methode FeNb_2O_6 , CoNb_2O_6 und NiNb_2O_6 erfolgreich synthetisieren [150]. Hier wurde jedoch ein anderer flüssiger Precursor verwendet und die erhaltenen Produkte wurden hauptsächlich auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht [150].

4.6.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

In diesem Kapitel werden die synthetisierten Nanopartikel durch Pulverdiffraktometrie charakterisiert und bei phasenreinen Produkten die Partikelgröße mit Hilfe der Scherrer-Gl. ermittelt (vgl. Kap. 3.9).

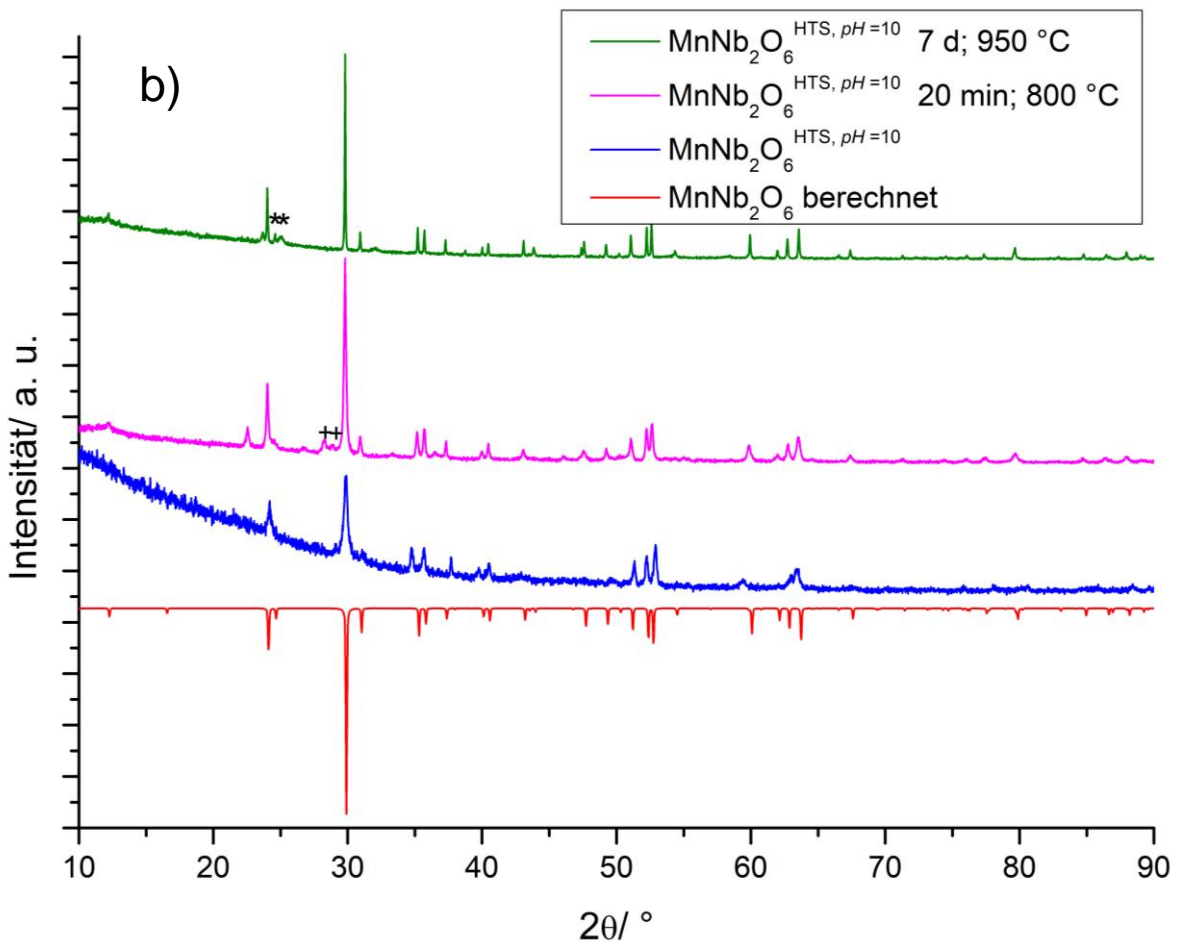
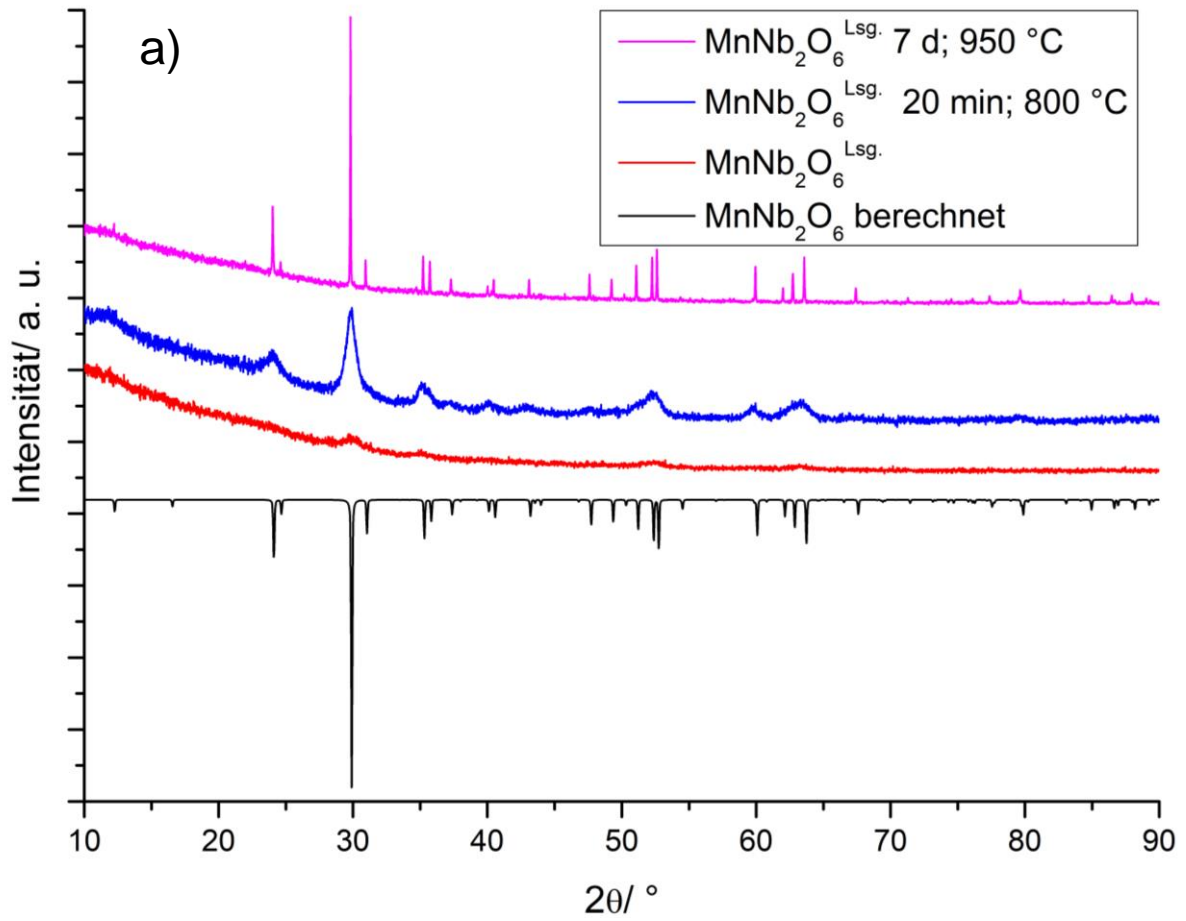
4.6.1.1 MnNb_2O_6 Nanopartikel

Abbildung 44 zeigt die Pulverdiffraktogramme von MnNb_2O_6 -Nanopartikeln hergestellt durch a) die Lösungsmethode ($\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$); b) die HTS-Methode bei $pH = 10$ ($\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, } pH=10}$) und c) die HTS-Methode bei $pH = 11.6$ ($\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, } pH=11.6}$) (vgl. Kap. 3.7). Bei der Herstellung von $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$ wurde ein amorphes Produkt erhalten, welches im Pulverdiffraktogramm keine definierten Reflexe aufweist. Es ist bekannt, dass Defekte, wie sie auch bei amorphen Materialien auftreten, zur Rekombination von Ladungsträgern führen. Aus diesem Grund wurde die Kristallinität des Produkts $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$ durch 20-minütiges Tempern bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Nach diesem Verfahren konnten in der Literatur ebenfalls MNb_2O_6 Nanopartikel mit $M = \text{Ba, Sr, Ni, Cd, Pb}$ hergestellt werden [79]. Durch die drastischen Bedingungen sind Agglomerate der Nanopartikel zu erwarten. Eine Erhöhung der Kristallinität ist durch die Messung von Reflexen belegt, deren Position mit den Reflexpositionen eines berechneten Diffraktogramms von MnNb_2O_6 gut übereinstimmen (Abbildung 44 a) blaue Kurve). Des Weiteren ist zu erkennen, dass eine starke Verbreiterung der vorhandenen Reflexe vorliegt. Dies weist darauf hin, dass nach dem Tempervorgang Nanopartikel mit geringer Größe erhalten wurden. Die Partikelgröße wurde nach Kap. 3.9 ermittelt. Dabei wurde die Scherrer-Gleichung für kugelförmige Partikel angewendet. Zur Größenbestimmung wurde der [311]-Reflex herangezogen, da dieser die höchste Intensität aufweist. Daraus konnte eine Partikelgröße von 11 nm ermittelt werden. Durch die Verbreiterung der Reflexe kann

4 Ergebnisse und Diskussion

keine vernünftige Zellbestimmung durchgeführt werden, da einzelne Reflexe nicht aufgelöst werden konnten. Zur Überprüfung, ob $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$ die richtige Stöchiometrie aufweist, wurde das Material 7 d bei 950°C getempert (Abbildung 44 c) pinke Kurve). Es sind definierte Reflexe zu erkennen, die gut mit den berechneten Reflexen von MnNb_2O_6 übereinstimmen. Im Pulverdiffraktogramm konnten keine Fremdreflexe ermittelt werden und die bestimmten Zellparameter stimmen gut mit den Literaturwerten von MnNb_2O_6 überein (Tabelle 38 Anhang). Die HTS-Methode mit festem $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ als Precursor wurde bei den pH -Werten 10 und 11.6 durchgeführt, um den Einfluss dieses Parameters auf die Synthese zu untersuchen. $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, } pH = 10}$ weist schwache, verbreiterte Reflexe auf (Abbildung 44 b) blaue Kurve). Es konnten keine Fremdphasen identifiziert werden. Die gemessenen Reflexe weichen zum Teil merklich von den berechneten Reflexpositionen von MnNb_2O_6 ab, sodass die Zellparameter nicht in akzeptabler Qualität bestimmt werden konnten. Da keine Fremdphasen festgestellt werden konnten handelt es sich vermutlich um Verzerrungen und lässt einen amorphen Charakter des Reaktionsprodukts vermuten. Dieser Schluss liegt nahe, da keine Detergenzien zur Kontrolle der Kristallisation verwendet wurden. Zur Verbesserung der Kristallinität wurde $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, } pH = 10}$ auch hier 20 min bei 800°C getempert (pinke Kurve). Durch diesen Vorgang werden die Reflexe durch die erhöhte Partikelgröße schmaler und es können Fremdreflexe gemessen werden (mit + gekennzeichnet). Diese lassen sich Nb_2O_5 zuordnen. Auch nach 7 d bei 950°C (grüne Kurve) sind Fremdreflexe (mit * gekennzeichnet) im Diffraktogramm vorhanden. Durch die geringe Konzentration und der wenigen sichtbaren Fremdreflexe ist eine Identifikation der Fremdphasen schwierig. Es wird vermutet, dass es sich um unterschiedliche Modifikationen von Nb_2O_5 handelt [151]-[152]. Dies bedeutet, dass bei der HTS-Synthese bei $pH = 10$ MnNb_2O_6 nicht stöchiometrisch entsteht. Erhöht man den pH -Wert auf 11.6, so erhält man ein Produkt $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, } pH = 11.6}$, das ebenfalls schwache, stark verbreiterte Reflexe aufweist (Abbildung 44 c) rote Kurve). Es lassen sich die intensivsten Reflexe von kristallinem MnNb_2O_6 erahnen. Die Partikelgröße wurde wie oben ermittelt und ergab einen Wert von 9 nm. Tempert man $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, } pH = 11.6}$ 20 min bei 800°C steigt die Intensität der Reflexe (blaue Kurve). Es konnte also eine Verbesserung der Kristallinität erreicht werden. Die Reflexe sind trotz des Tempervorgangs noch stark verbreitert, was auf eine geringe Partikelgröße hinweist.

4 Ergebnisse und Diskussion



4 Ergebnisse und Diskussion

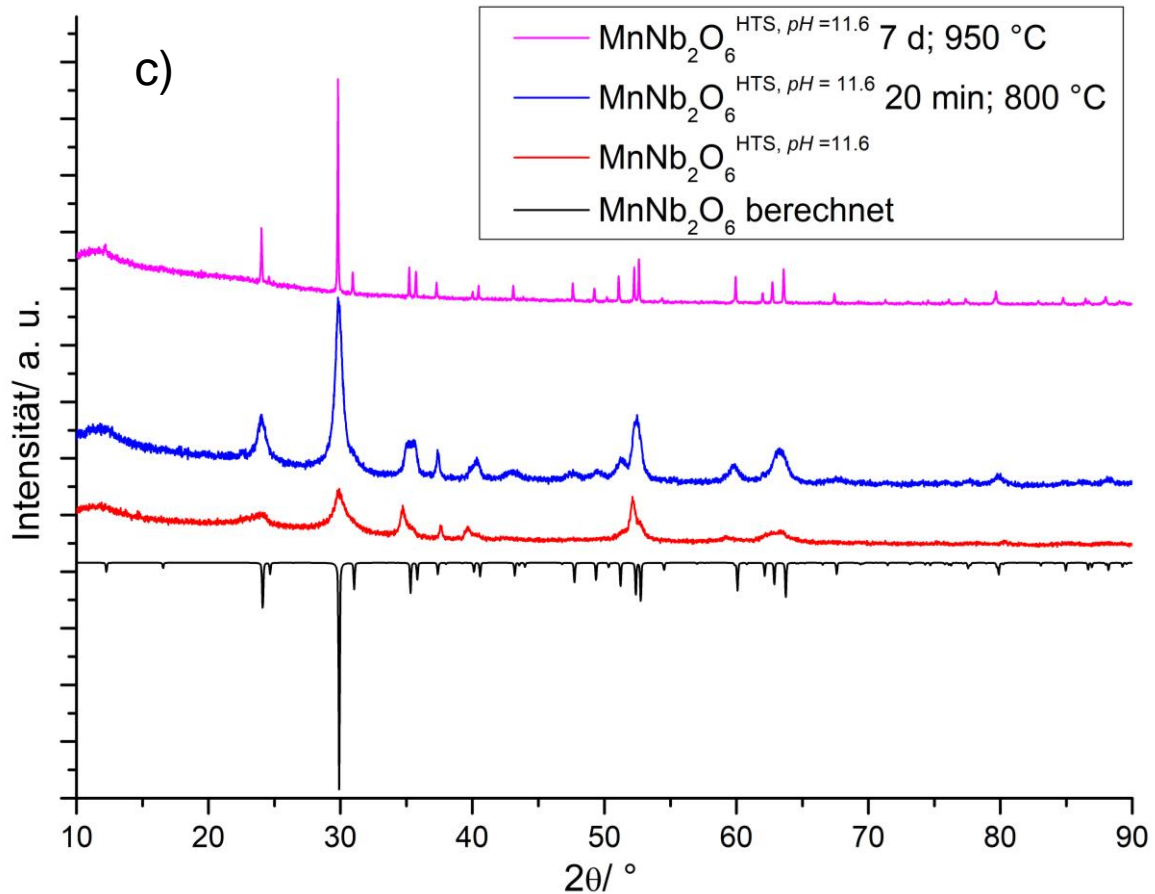


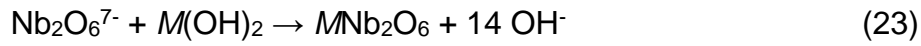
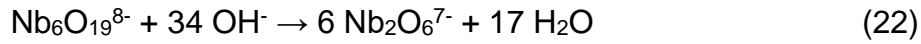
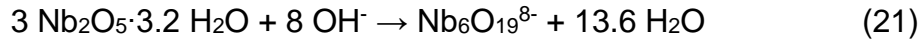
Abbildung 44: Röntgenpulverdiffraktogramme von MnNb₂O₆ Nanopartikel hergestellt durch a) die Lösungsmethode; b) die HTS-Methode bei $pH = 10$ mit + und * Fremdreﬂexe von unbekanntem Verunreinigungen und c) die HTS-Methode bei $pH = 11.6$ und mit negativer Intensität das berechnete Diffraktogramm von MnNb₂O₆

Die Partikel wiesen eine durchschnittliche Größe von 13 nm auf, was bedeutet, dass die Partikel durch den Tempervorgang durchschnittlich um 4 nm gewachsen sind. Auch in diesem Fall gestaltet sich die Bestimmung der Gitterparameter durch die verbreiterten Reflexe schwierig. Die erhaltenen Zellparameter weichen etwas von der Literatur ab (vgl. Tabelle 38 Anhang). Aus diesem Grund wurde auch MnNb₂O₆^{HTS, pH = 11.6} 7 d bei 950 °C getempert. Dadurch kann phasenreines MnNb₂O₆ erhalten werden und die Gitterparameter stimmen gut mit der Literatur überein (vgl. Tabelle 38 Anhang). Es können also bei einem höheren basischeren pH -Wert Nanopartikel von MnNb₂O₆ erhalten werden, die auch nach Tempern als phasenreines MnNb₂O₆ vorliegen.

Eine Begründung der erhaltenen Ergebnisse durch den Reaktionsablauf ist schwierig, da durch die Synthese im Autoklaven der Reaktionsablauf in dieser

4 Ergebnisse und Diskussion

Konfiguration nicht beobachtet werden kann. Durch die Erkenntnisse von Liang *et al.* bei der Herstellung von SrNb_2O_6 - und $\text{Sr}_{0.4}\text{H}_{1.2}\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Nanopartikel kann folgender Mechanismus vorgeschlagen werden [30]:



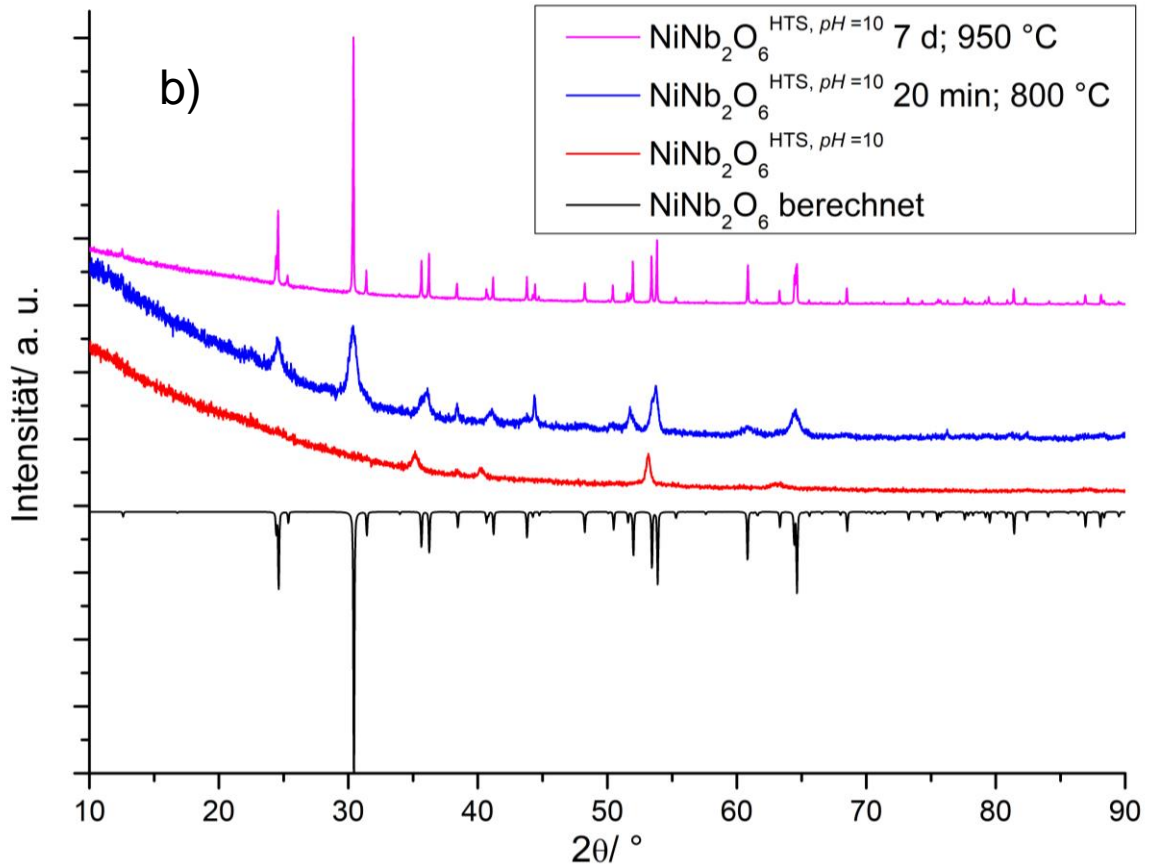
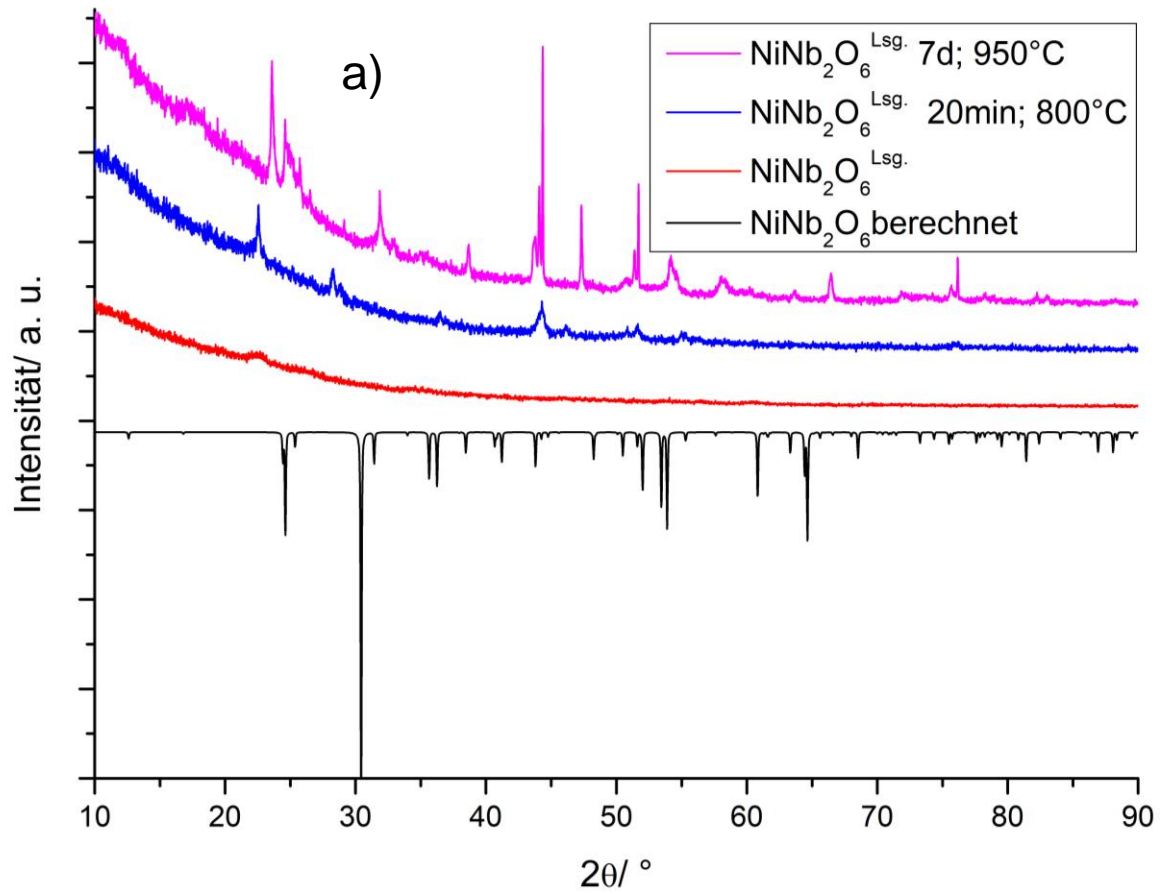
Bei der Lösungsmethode liegt $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ bereits bei einem sauren *pH*-Wert vor (Zugabe von Zitronensäure). Das bedeutet die Bildung von Nanopartikeln erfolgt aus einer Lösung von Metallkationen und $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$. Da bei der Synthese auf Tenside zur Größenkontrolle verzichtet wurde, ist die Entstehung eines amorphen Produkts aus der Lösung unter hydrothermalen Bedingungen gut nachvollziehbar. Aus diesem Grund war eine weitere Temperaturbehandlung notwendig, um Nanopartikel zu kristallisieren. Bei der HTS-Methode wird als festes Edukt $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3.2 \text{H}_2\text{O}$ verwendet. Dieses kann bei erhöhtem Druck und Temperatur im Basischen gelöst werden (Gl. (21)) [30]. Bei der Herstellung von $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, \text{pH} = 10}$ ist es möglich, dass der *pH*-Wert mit *pH*= 10 bei der Synthese zu niedrig war, sodass sich $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3.2 \text{H}_2\text{O}$ nicht vollständig gelöst hat. Beim Tempern von $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, \text{pH} = 10}$ bei 800°C und 950°C bleibt Nb_2O_5 zurück und ist im Pulverdiffraktogramm als Fremdphase sichtbar (vgl. Abbildung 44). Bei der Synthese von $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, \text{pH} = 11.6}$ war der *pH*-Wert basisch genug, um den $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3.2 \text{H}_2\text{O}$ Precursor vollständig zu lösen, sodass stöchiometrisch MnNb_2O_6 gebildet werden konnte. Dies würde den Unterschied der Pulverdiffraktogramme von $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$, $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, \text{pH} = 10}$ und $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, \text{pH} = 11.6}$ erklären (vgl. Abbildung 44).

Durch die Lösungssynthese und HTS-Synthese ist es möglich, MnNb_2O_6 -Nanopartikel in der Größenordnung von 11 nm und 13 nm zu synthetisieren. Dies ist eine enorme Partikelgrößenverringering im Vergleich zur Festkörpersynthese mit einer Partikelgröße von 1-2 μm . Dies lässt eine größere Oberfläche und eine verbesserte photokatalytische Performance erwarten.

4.6.1.2 NiNb₂O₆ Nanopartikel

Abbildung 45 zeigt die Pulverdiffraktogramme von NiNb₂O₆-Nanopartikeln hergestellt durch a) die Lösungsmethode (NiNb₂O₆^{Lsg.}); b) die HTS-Methode bei $pH = 10$ (NiNb₂O₆^{HTS, pH = 10}) und c) die HTS-Methode bei $pH = 11.6$ (NiNb₂O₆^{HTS, pH = 11.6}) (vgl. Kap. 3.7). Für NiNb₂O₆^{Lsg.} wurde auch in diesem Fall ein amorphes Produkt erhalten (Abbildung 45 a) rote Kurve). Auch nach 20-minütigem Tempern bei 800 °C sind kaum Reflexe zu erkennen, die nicht mit den berechneten Reflexen von NiNb₂O₆ übereinstimmen (blaue Kurve). Erst nach 7-tägigen Tempern bei 950°C ist ersichtlich, dass es sich bei dem synthetisierten Material nicht um NiNb₂O₆ handelt (rote Kurve). Es wird ein komplexes Reaktionsgemisch erhalten, in dem kein NiNb₂O₆ festgestellt werden konnte. Dies bedeutet, dass es nicht möglich ist mit dieser Lösungsmethode NiNb₂O₆ Nanopartikel zu erzeugen. NiNb₂O₆^{HTS, pH = 10} weist im Pulverdiffraktogramm sehr kleine, nicht zuordenbare Reflexe auf, die nicht indentifizierbar sind (Abbildung 45 b) rote Kurve). Daraus lässt sich folgern, dass es sich ebenfalls um ein amorphes Reaktionsprodukt handelt. Nach 20-minütigem Tempern bei 800 °C werden Reflexe sichtbar, die denen des NiNb₂O₆ entsprechen. Die bestimmten Zellparameter für NiNb₂O₆^{HTS, pH = 10} nach 20-minütigem Tempern bei 800°C stimmen gut mit den Literaturwerten überein (s. Tabelle 39 Anhang). Durch die starke Reflexverbreiterung und durch das hohe Untergrundrauschen ergibt sich bei der Zellbestimmung ein hohes 2θ -Fenster von 0.11° und eine verhältnismäßig niedrige figure of merit (FOM). Dieser Effekt tritt häufig bei kleinen Nanopartikeln auf. Aus der Reflexverbreiterung konnte eine Partikelgröße von 11 nm bestimmt werden. Diese ist ähnlich zur bestimmten Partikelgrößen von MnNb₂O₆^{Lsg.} und MnNb₂O₆^{HTS, pH = 11.6} (vgl. Kap. 4.6.1.1). Nachdem NiNb₂O₆^{HTS, pH = 10} 7 d bei 950 °C getempert wurde, konnte reines NiNb₂O₆ erhalten werden (pinke Kurve). Die ermittelten Gitterkonstanten stimmen gut mit den Literaturwerten von NiNb₂O₆ überein (vgl. Tabelle 39 Anhang).

4 Ergebnisse und Diskussion



4 Ergebnisse und Diskussion

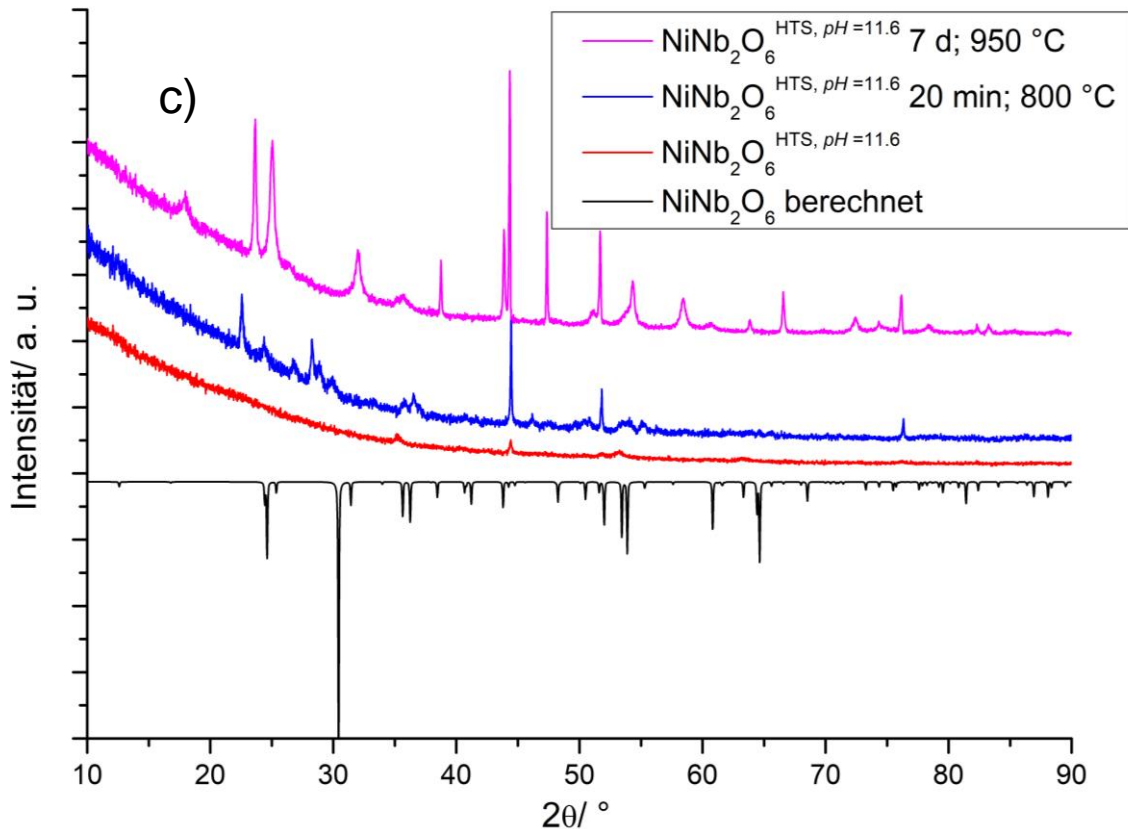


Abbildung 45: Röntgenpulverdiffraktogramme von NiNb₂O₆ Nanopartikel hergestellt durch a) die Lösungsmethode; b) die HTS-Methode bei $pH = 10$ und c) die HTS-Methode bei $pH = 11.6$ und mit negativer Intensität das berechnete Diffraktogramm von NiNb₂O₆

NiNb₂O₆^{HTS, pH = 11.6} zeigt ein ähnliches Diffraktogramm wie NiNb₂O₆^{HTS, pH = 10} (Abbildung 45 c) rote Kurve). Es handelt sich also ebenfalls um ein amorphes Produkt. Bei 20-minütigem Tempern bei 800 °C stellt sich die Situation völlig anders dar, als bei $pH = 10$. Bei $pH = 11.6$ hat sich komplexes Reaktionsgemisch gebildet, welches kein NiNb₂O₆ enthält (blaue Kurve). Auch nach 7-tägigem Tempern bei 950 °C konnte keine Bildung von NiNb₂O₆ festgestellt werden (pinke Kurve). Als Reaktionsprodukt wurde hauptsächlich Nb₂O₅ gefunden [151]-[152]. Eine mögliche Erklärung ist, dass Ni(OH)₂ gemäß Gleichung (23) bei $pH = 11.6$ nicht abreagieren konnte. Ni(OH)₂ weist mit $K_L = 6 \times 10^{-18} \text{ (mol/L)}^3$ ein niedriges Löslichkeitsprodukt (bei 25 °C) auf [176]. Beim Waschvorgang könnte überschüssiges Ni(OH)₂ dann durch die HCl-Lösung ausgewaschen werden. Beim Tempern liegen dann Ni²⁺ nicht in stöchiometrischer Form vor. So kann auch bei 950 °C kein NiNb₂O₆ mehr gebildet werden. Dies bedeutet, dass die Synthese von NiNb₂O₆ Nanopartikel nur über die HTS-Methode bei niedrigeren pH -Werten möglich ist. Bei Mn(OH)₂ liegt das Löslichkeitsprodukt mit $K_L = 2 \times 10^{-13} \text{ (mol/L)}^3$ (bei 25 °C) höher als das von Ni(OH)₂.

4 Ergebnisse und Diskussion

Durch die höhere Löslichkeit kann erklärt werden, warum bei MnNb_2O_6 bei einem $pH = 11.6$ eine Produktbildung nach Gl. (23) stattfindet und bei NiNb_2O_6 nicht.

Auch im Fall von $\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 10}$, welche für 20 min bei 800°C kristallisiert wurde, kann eine beträchtliche Partikelverkleinerung im Vergleich zur Festkörpersynthese von ca. $1 \mu\text{m}$ auf 11 nm verzeichnet werden, was sich ebenfalls vorteilhaft auf die photokatalytischen Eigenschaften auswirken sollte.

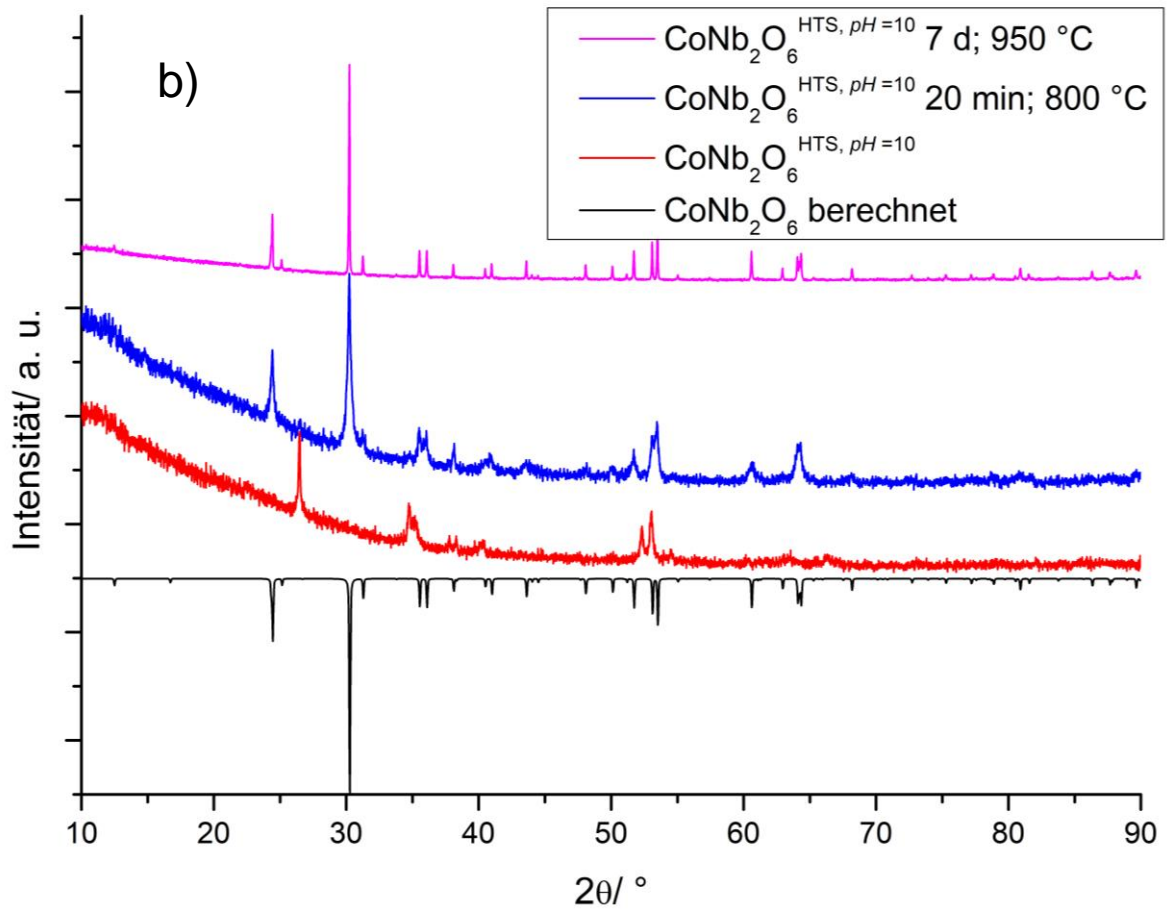
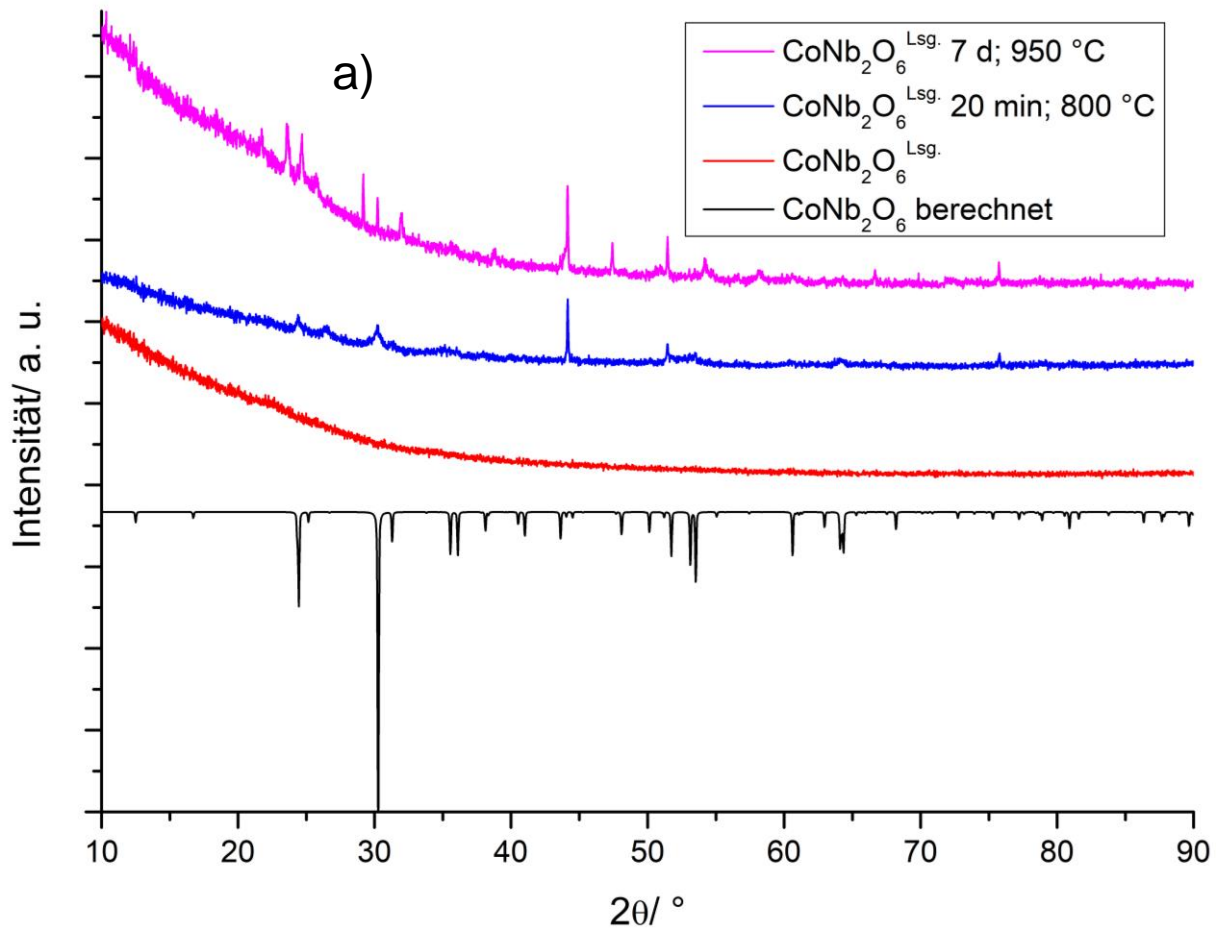
4.6.1.3 CoNb_2O_6 Nanopartikel

Abbildung 46 zeigt die Pulverdiffraktogramme von CoNb_2O_6 -Nanopartikeln hergestellt durch a) die Lösungsmethode ($\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$); b) die HTS-Methode bei $pH = 10$ ($\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 10}$) und c) die HTS-Methode bei $pH = 11.6$ ($\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 11.6}$) (vgl. Kap. 3.7). $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$ wurde als amorphes Produkt erhalten (Abbildung 46 a) rote Kurve). Auch nach 20-minütigem Tempern 800°C sind kaum Reflexe zu erkennen, die nicht mit den berechneten Reflexen von CoNb_2O_6 übereinstimmen (blaue Kurve). Erst nach 7-tägigem Tempern bei 950°C ist ersichtlich, dass es sich bei dem synthetisierten Material nicht um CoNb_2O_6 handelt (pinke Kurve). Es wird ein komplexes Reaktionsgemisch erhalten, in dem kein CoNb_2O_6 festgestellt werden kann. Dies bedeutet, dass es nicht möglich ist mit dieser Lösungsmethode CoNb_2O_6 Nanopartikel zu erzeugen. Bei der Synthese von $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 10}$ durch die HTS-Methode wurde als Rohprodukt zuerst $\text{Co}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}$ gebildet (Abbildung 46 b) rote Kurve) [153]. $\text{Co}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}$ bildet sich normalerweise unter O_2 -Atmosphäre bei hohen Temperaturen. Im Rahmen der oswaldschen Stufenregel ist es erklärbar, dass sich bei der Kristallisation zuerst diese weniger stabile Phase gebildet hat. Durch 20-minütiges Tempern bei 800°C kann das $\text{Co}_2\text{Nb}_5\text{O}_{14}$ vollständig in CoNb_2O_6 überführt werden (blaue Kurve). Die Reflexverbreiterung ist im Vergleich zu $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 11.6}$ und $\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 10}$ weniger stark ausgeprägt. Dies kann daran liegen, dass kein amorphes Produkt getempert wurde, sondern bereits eine Vorstufe mit einer gewissen Kristallinität, wie aus den Reflexen in der roten Kurve ersichtlich ist. Bei der Ermittlung der Partikelgröße wurden 22 nm erhalten, was ca. doppelt so groß ist, wie in den vorhergehenden Fällen von $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 11.6}$ und $\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 10}$. Die ermittelten Zellparameter stimmen gut mit den Literaturwerten überein (Tabelle 40 Anhang). Auch nach dem Tempern von $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 10}$ für 7d bei 950°C konnte phasenreines CoNb_2O_6 erhalten werden (pinke Kurve). Die bestimmten

4 Ergebnisse und Diskussion

Gitterparameter stimmen gut mit den Literaturwerten überein (Tabelle 40 Anhang). Führt man die Synthese bei $pH = 11.6$ durch, erhält man amorphes $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, } pH = 11.6}$ (Abbildung 46 c) rote Kurve). Co(OH)_2 weist ein niedriges Löslichkeitsprodukt von $2.5 \times 10^{-16} \text{ (mol/L)}^3$ auf [176]. Jedoch bildet sich im stark basischem der lösliche $[\text{Co(OH)}_4]^{2-}$ Komplex [177]. Durch den höheren pH -Wert bei der Synthese von $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, } pH = 11.6}$ könnte die erhöhte Löslichkeit Einfluss auf den Kristallisationsprozess genommen haben, sodass amorphes $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, } pH = 11.6}$ entstanden ist. Tempert man $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, } pH = 11.6}$ 20 min bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ sind im Pulverdiffraktogramm schwache Reflexe, deren Position mit denen des CoNb_2O_6 übereinstimmen, zu sehen (blaue Kurve). Durch die geringe Intensität und die starke Verbreiterung der Reflexe war eine Indizierung nicht möglich. Tempert man $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, } pH = 11.6}$ jedoch 7 d bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$ so erhält man phasenreines CoNb_2O_6 (pinke Kurve). Die ermittelten Gitterparameter stimmen gut mit den Literaturwerten überein (Tabelle 40 Anhang). Dies bedeutet, dass auch das hier gewonnene Material die richtige Stöchiometrie aufweist. CoNb_2O_6 Nanopartikel konnten also mit der HTS-Synthese bei $pH = 10$ und 11.6 und einem weiteren Kristallisationsschritt für 20 min bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgreich synthetisiert werden.

4 Ergebnisse und Diskussion



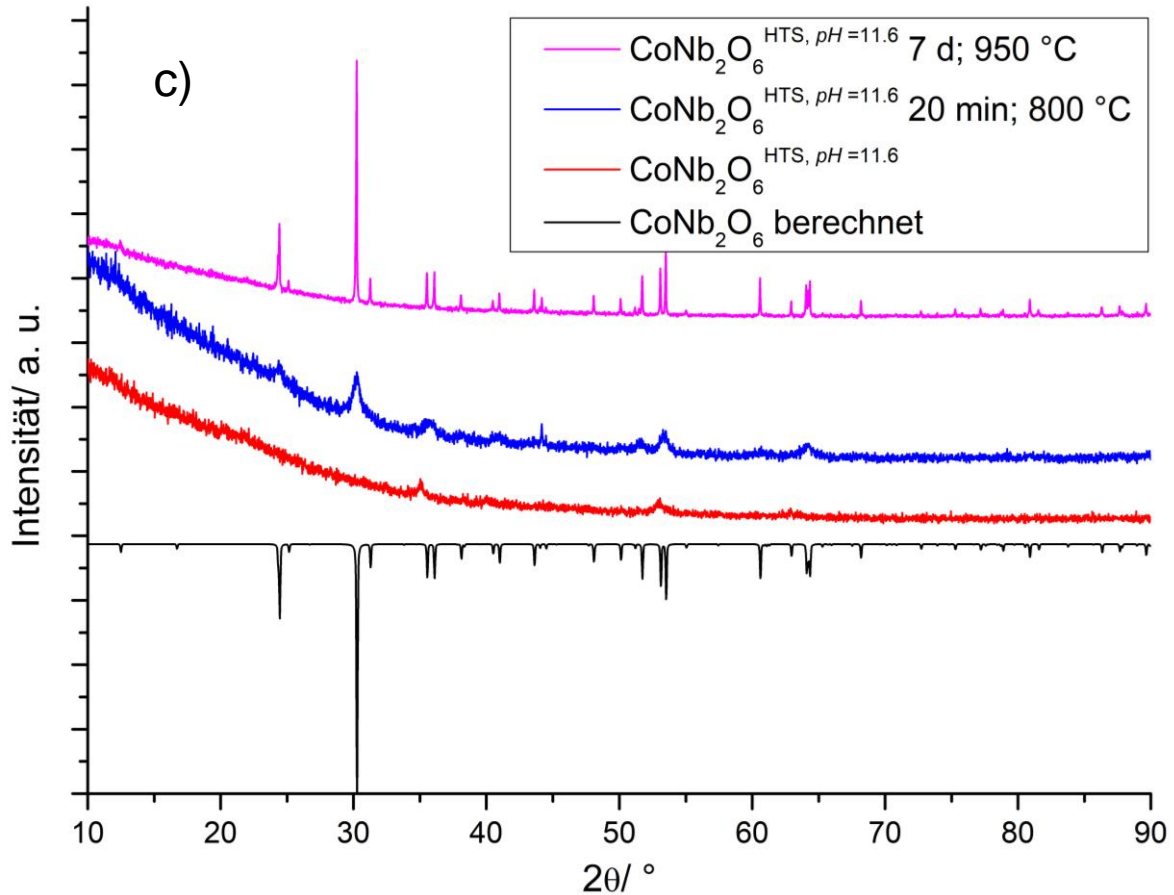


Abbildung 46: Röntgenpulverdiffraktogramme von CoNb_2O_6 Nanopartikel hergestellt durch a) die Lösungsmethode; b) die HTS-Methode bei $\text{pH} = 10$ und c) die HTS-Methode bei $\text{pH} = 11.6$ und mit negativer Intensität das berechnete Diffraktogramm von CoNb_2O_6

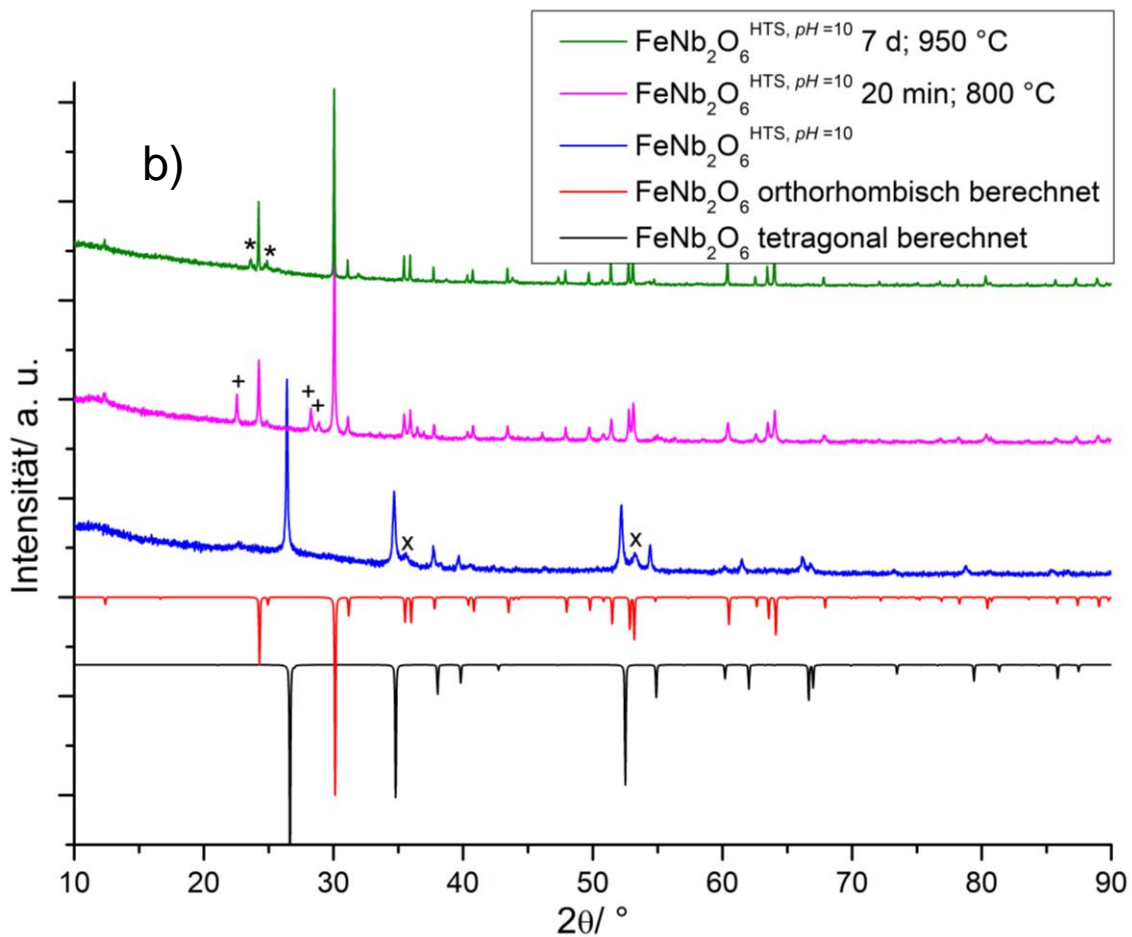
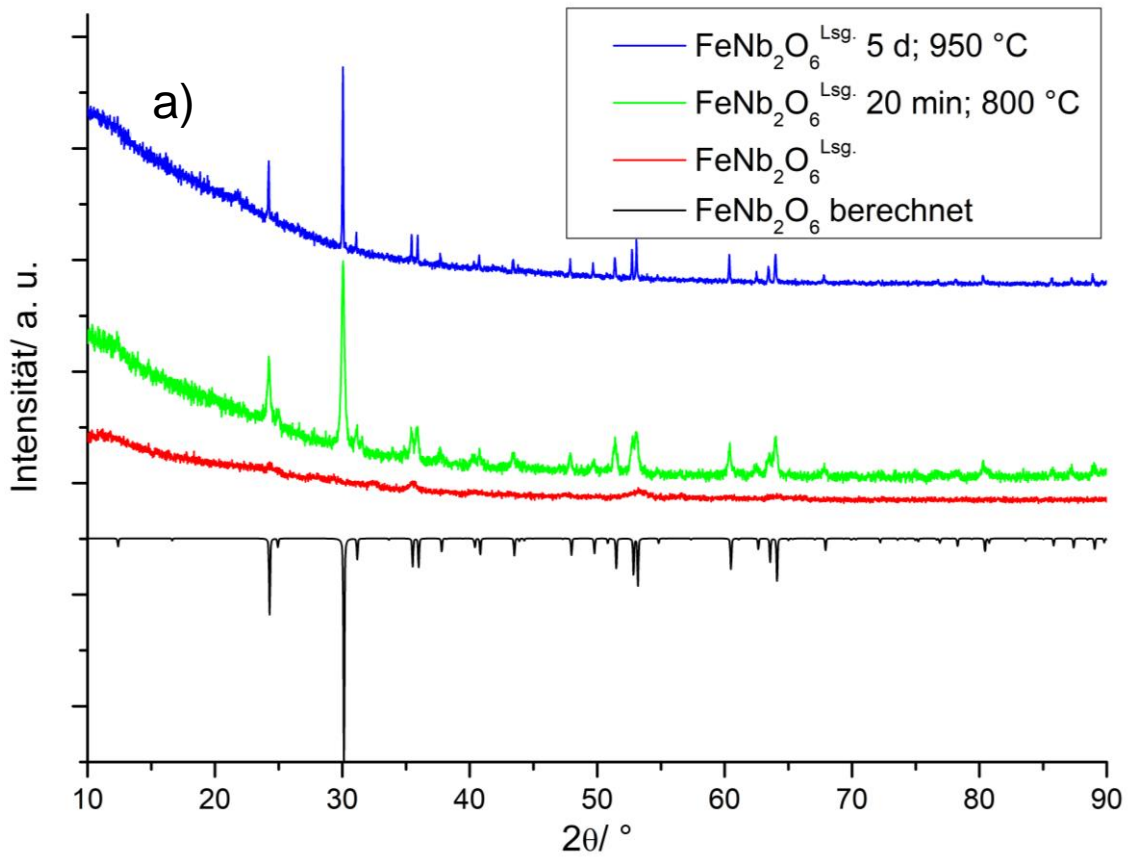
4.6.1.4 FeNb_2O_6 Nanopartikel

Abbildung 47 zeigt die Pulverdiffraktogramme von FeNb_2O_6 -Nanopartikeln hergestellt durch a) die Lösungsmethode ($\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$); c) die HTS-Methode bei $\text{pH} = 10$ ($\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, pH} = 10}$) und b) die HTS-Methode bei $\text{pH} = 11.6$ ($\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, pH} = 11.6}$) (vgl. Kap. 3.7). Betrachtet man das Produkt der Lösungsmethode $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$ pulverdiffraktometrisch, so stellt man fest, dass wie in den vorhergehenden Fällen ein amorphes Material erhalten wird, da keine definierten Reflexe erkennbar sind (Abbildung 47 a) rote Kurve). Tempert man $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$ 20 min bei 800 °C entstehen im Pulverdiffraktogramm Reflexe, die mit denen des FeNb_2O_6 übereinstimmen (grüne Kurve). Die Reflexe weisen eine leichte Verbreiterung auf und die Größenbestimmung ergibt einen Durchmesser der Partikel von 33 nm . Durch Tempern von $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$ 7 d bei 950 °C wird festgestellt, dass phasenreines

4 Ergebnisse und Diskussion

FeNb_2O_6 entsteht (blaue Kurve). Die ermittelten Zellparameter stimmen für beide Tempervorgänge gut mit den Literaturwerten für FeNb_2O_6 überein (Tabelle 41 Anhang). Dies bedeutet, dass es im Fall von FeNb_2O_6 möglich war, phasenreine Nanopartikel mit einem Durchmesser von 33 nm herzustellen. Dazu war ein zusätzlicher Tempervorgang von 20 min bei 800 °C nötig. Betrachtet man das Produkt der HTS-Methode bei $\text{pH} = 10$ $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, pH} = 10}$, lässt sich im Pulverdiffraktogramm erkennen, dass tetragonales FeNb_2O_6 als Hauptprodukt entstanden ist (Abbildung 47 a) blaue Kurve). Bei tetragonalem FeNb_2O_6 handelt es sich um die Hochtemperaturmodifikation dieses Materials. Dies ist im Einklang mit der Oswald'schen Stufenregel für die Entstehung von Nanopartikel, die besagt, dass ein System nicht von einem energiereichen Zustand unmittelbar in den energetisch günstigsten Zustand übergeht, sondern zuerst ein oder mehrere metastabile Zwischenstufen einnimmt. Nach einem 20-minütigen Tempervorgang von 800°C erhält man als Hauptprodukt FeNb_2O_6 (pinke Kurve). Als Fremdphase ist jedoch noch Nb_2O_5 vorhanden (markiert mit +). Diese Fremdphase verschwindet auch durch 7-tägiges Tempern bei 950°C nicht (grüne Kurve, markiert mit *) [151]-[152]. Als Ursache ist denkbar, dass der $\text{pH} = 10$ nicht ausreicht, um $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3.2 \text{H}_2\text{O}$ gemäß Gl. (21) (vgl. Kap. 4.6.1.1) zu lösen und als Feststoff zurückbleibt. Bei $\text{pH} = 11.6$ kann ein amorphes Reaktionsprodukt erhalten werden (Abbildung 47 b) rote Kurve). Warum sich beim $\text{pH} = 10$ tetragonales FeNb_2O_6 bildet und bei $\text{pH} = 11.6$ ein amorphes Produkt entsteht, lässt sich auch hier nur schwer nachvollziehen und könnte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen werden. Der pH -Wert scheint hier einen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten zu haben. Nach 20-minütigem Tempern von $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, pH} = 11.6}$ bei 800 °C, werden Reflexe im Pulverdiffraktogramm sichtbar, die sich FeNb_2O_6 zuordnen lassen (pinke Kurve). Es können keine Fremdreflexe beobachtet werden. Die Gitterparameter bestätigen ein phasenreines Produkt und stimmen gut mit den Literaturwerten überein (Tabelle 41 Anhang). Durch die Reflexverbreiterung kann eine Partikelgröße von 49 nm ermittelt werden. Dabei handelt es sich um die größten synthetisierten Nanopartikel für MNb_2O_6 ($M = \text{Mn, Ni, Co, Fe}$). Auch durch 7-tägiges Tempern bei 950 °C können keine Fremdreflexe gemessen werden und die erhaltenen Gitterparameter stimmen gut mit den Literaturwerten überein (Tabelle 41 Anhang). Dies bedeutet, dass bei $\text{pH} = 11.6$ stöchiometrisch FeNb_2O_6 herstellbar ist. Die Bildung von Nanopartikeln erforderte einen zusätzlichen 20-minütigen Temperschritt bei 800°C.

4 Ergebnisse und Diskussion



4 Ergebnisse und Diskussion

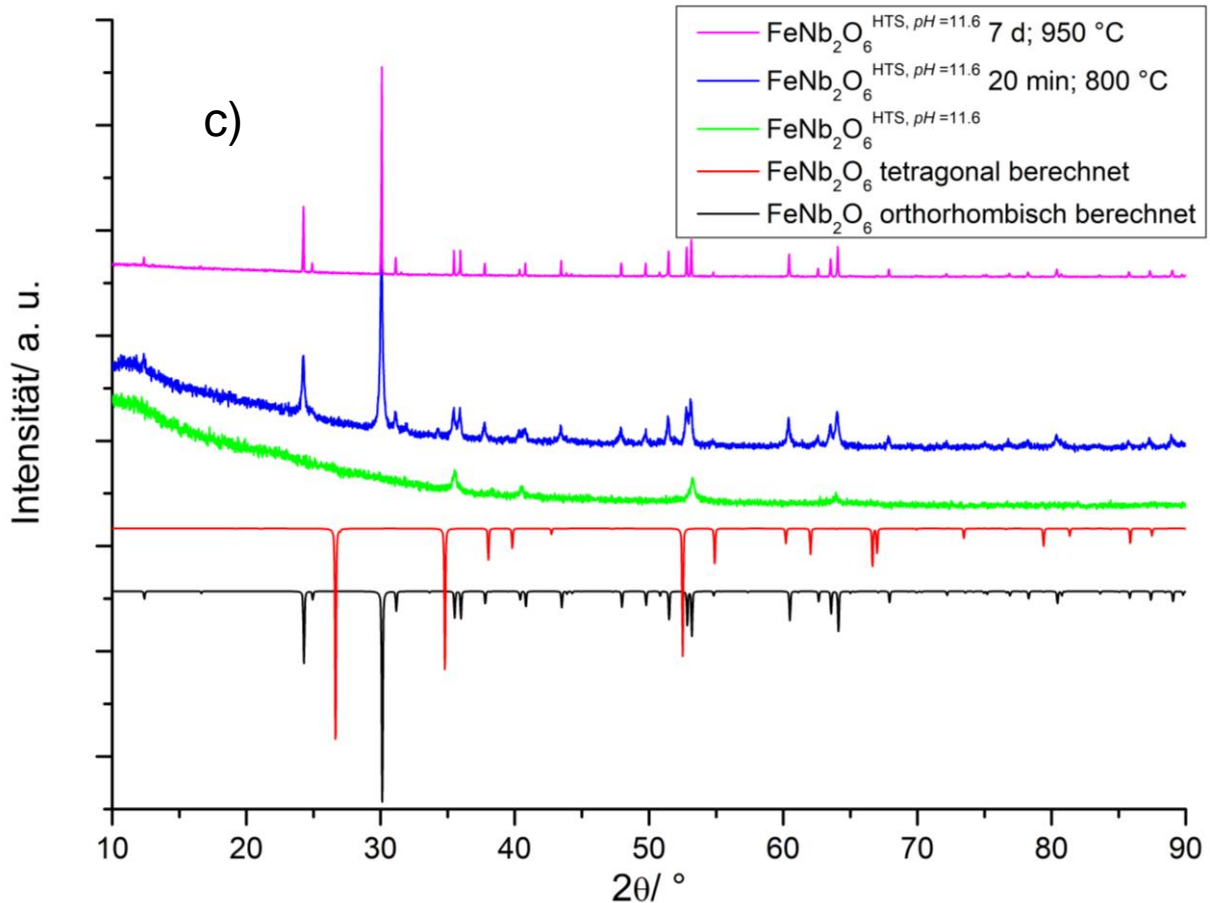
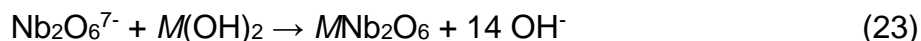
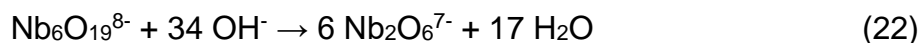
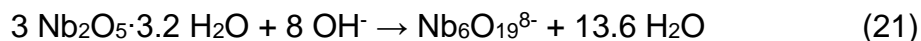


Abbildung 47: Röntgenpulverdiffraktogramme von FeNb_2O_6 Nanopartikel hergestellt durch a) die Lösungsmethode; b) die HTS-Methode bei $\text{pH} = 10$; mit + und * Fremdphasen von Nb_2O_5 [151]-[152] und c) die HTS-Methode bei $\text{pH} = 11.6$ und mit negativer Intensität das berechnete Diffraktogramm von FeNb_2O_6 .

Für die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Bildung von MNb_2O_6 Nanopartikel mit $M = \text{Mn, Ni, Co, Fe}$ vom pH -Wert und der Löslichkeit der Metallhydroxide gemäß Gl. (21)-(23) abhängt (vgl. Kap. [79]).



Mit der Lösungsmethode nach [79] wurden bereits Verbindungen, wie MNb_2O_4 ($M = \text{In, Ga, Fe}$) und MNb_2O_6 ($M = \text{Ba, Sr, Cd, Pb, Ni}$) in nanoskaliger Form hergestellt. Die Herstellung erfolgte dabei in zwei Stufen. Zunächst wurde ein amorphes Reaktionsprodukt durch mikrowellenunterstützte Hydrothermalsynthese unter Verwendung einer Nb^{5+} -haltigen Lösung ausgefällt [79]. Das entstehende

4 Ergebnisse und Diskussion

Reaktionsprodukt wurde dann bei 800°C für 20 min getempert, um Nanopartikel der Zielverbindung auszukristallisieren [79]. Die in dieser Arbeit verwendete Nb⁵⁺-Lsg. ist mit der aus [79] identisch. Durch Stabilisierung der gelösten Nb-Spezies kann der *pH*-Wert auf bis zu 2 erniedrigt werden, ohne dass Nb₂O₅ ausfällt, jedoch zersetzt sich bei der Reaktion die Zitronensäure und der *pH*-Wert steigt wieder auf >9 [79]. Dies bedeutet, dass in diesem Fall die Löslichkeit von Metallhydroxide eine Rolle spielen kann. In dieser Arbeit konnten Nanopartikel der Verbindungen MnNb₂O₆ und FeNb₂O₆ erfolgreich durch die Lösungsmethode (vgl. Kap.3.7) synthetisiert werden, während dies bei NiNb₂O₆ und CoNb₂O₆ nicht gelang. Die Löslichkeiten von Mn(OH)₂ mit $K_L = 2 \times 10^{-13} \text{ (mol/L)}^3$ und Fe(OH)₂ mit $K_L = 1.8 \times 10^{-15} \text{ (mol/L)}^3$ liegen höher als die von Ni(OH)₂ mit $K_L = 6 \times 10^{-18} \text{ (mol/L)}^3$ und Co(OH)₂ mit $K_L = 2.5 \times 10^{-16} \text{ (mol/L)}^3$ [176]. Für alle vier Verbindungen wurden bei der Lösungsmethode zunächst amorphe Reaktionsprodukte erhalten. Durch den Ausfall von Hydroxiden bei einem *pH*-Anstieg ist es vorstellbar, dass diese beim Reinigungsvorgang ausgewaschen wurden und dadurch NiNb₂O₆ und CoNb₂O₆ nicht stöchiometrisch beim Tempervorgang von 20 min entstehen konnte. Bei der HTS-Methode wird als Edukt festes Nb₂O₅·3.2 H₂O eingesetzt (vgl. Kap. 3.7). Durch die Erkenntnisse von Liang *et al.* bei der Herstellung von SrNb₂O₆- und Sr_{0.4}H_{1.2}Nb₂O₆·H₂O-Nanopartikel [30] kann der HTS-Methode der Mechanismus nach Gl. (21)-(23) zugrunde gelegt werden. Für die Reaktion sind basische Bedingungen notwendig, damit Nb₂O₅·3.2 H₂O gelöst werden kann (vgl. Gl. (21) und (22)). Jedoch dürfen die Bedingungen nicht so basisch sein, dass sich die ausgefallenen Metallhydroxide nicht mehr lösen (vgl. Gl. (23)). Für MnNb₂O₆ und FeNb₂O₆ konnten durch die HTS-Methode bei *pH*= 10 keine phasenreinen Produkte erhalten werden. Da für NiNb₂O₆ und CoNb₂O₆ unter diesen Bedingungen eine Produktbildung beobachtet werden konnte, kann davon ausgegangen werden das Nb₂O₅·3.2 H₂O bei diesem *pH*-Wert ausreichend löslich ist. Warum bei *pH*= 10 keine phasenreinen Produkte erhalten wurden, konnte nicht geklärt werden und könnte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen werden. Die Synthese von MnNb₂O₆ und FeNb₂O₆ Nanopartikeln war bei *pH*= 11.6 erfolgreich. Dies ist plausibel da es sich bei Mn(OH)₂ und Fe(OH)₂ um die löslichsten Hydroxide (*M*= Mn, Ni, Co, Fe) handelt. NiNb₂O₆ konnte bei *pH*= 11.6 nicht gebildet werden. Da es sich bei Ni(OH)₂ um das am schwersten löslichste Hydroxid (*M*= Mn, Ni, Co, Fe) handelt, ist dieses Ergebnis plausibel. Auch bei Co(OH)₂ handelt es sich um ein schwerlösliches Hydroxid, jedoch konnte hier auch bei *pH*= 11.6 CoNb₂O₆ gebildet werden. Dies könnte dardurch

4 Ergebnisse und Diskussion

begründet werden, dass sich bei hohen pH -Werten der lösliche $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ Komplex bildet [177], der dann für die weitere Reaktion zur Verfügung steht. Nanopartikel von NiNb_2O_6 und CoNb_2O_6 konnten mit der HTS-Methode bei einem pH -Wert von 10 erfolgreich synthetisiert werden. Dies steht im Einklang mit den geringen Löslichkeiten von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und $\text{Co}(\text{OH})_2$ (vgl. Gl. (23)).

Es wurden erste Synthesen für die Herstellung von SnNb_2O_6 Nanopartikeln nach der Lösungsmethode und der HTS-Methode durchgeführt. Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme sind in Anhang 4.6.1.1 aufgeführt. Bei der Lösungsmethode konnten phasenreines SnNb_2O_6 erhalten werden. Um eine ausreichende Menge von SnNb_2O_6 Nanopartikeln für zusätzliche Untersuchungen zu erhalten, sind zukünftig weitere Reproduktionen notwendig. Bei der HTS-Methode mit $pH=11.6$ wurde nach dem Tempern als Nebenphase $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ erhalten.

Zukünftig könnte die Synthese von $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikeln mit $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Sn}$ bei unterschiedlichen pH -Werten erfolgen, um ungeklärte mechanistische Fragen besser beantworten zu können.

4.6.2 Diffuse Reflexionspektroskopie DRS

Aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 4.6.1 wurden für die weitere Untersuchung der Eigenschaften und photokatalytischen Performance die Verbindungen $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 11.6}$, $\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 10}$, $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 10}$ und $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 11.6}$ ausgewählt. Alle diese Verbindungen wurden zusätzlich 20 min bei 800 °C getempert. Die Auswahlkriterien waren dabei gute Synthetisierbarkeit in ausreichenden Mengen, verringerte Partikelgröße im Vergleich zur Festkörpersynthese und ein gewisses Maß an Kristallinität, um die Konzentration an Defekten zu minimieren. Die Ermittlung der optischen Bandlücke der Verbindungen $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) ist in Abbildung 48 dargestellt. Die Bestimmung der Bandlücken durch linearen Fit ist in Anhang 4.6.2.1 dargestellt. Vergleicht man die DRS-Spektren mit denen der Festkörperansätze (vgl. Abbildung 32), so stellt man fest, dass geringe Abweichungen vorhanden sind. Bei $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 11.6}$ und $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}, pH = 10}$ konnte man eine Verringerung der Bandlückenenergie um 0.19 eV und 0.09 eV im Vergleich zur Festkörperverbindung feststellen (vgl. Tabelle 12 und Tabelle 21). Betrachtet man den Anstieg der Absorptionskante dieser beiden Verbindungen und vergleicht diesen mit den Festkörpermaterialien, so kann man erkennen, dass dieser

4 Ergebnisse und Diskussion

weniger steil abfällt und sich nach niedrigeren Energien erstreckt. Dies tritt häufig bei Materialien auf, die mit Defekten behaftet sind [163]; [166]. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.6.1 lassen vermuten, dass auch die Verbindungen $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, pH}=11.6}$ und $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, pH}=10}$ Defekte aufweisen. Führt man an diesen Spektren einen linearen Fit durch, kommt es durch diesen defektbedingten Absorptionsanstieg zu niedrigeren Bandlückenenergien im Vergleich zu den Festkörpermaterialien, die aufgrund der Synthese weniger mit Defekten behaftet sind. $\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, pH}=10}$ und $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, pH}=11.6}$ hingegen weist eine um 0.34 eV und 0.24 eV höhere Bandlücke auf als ihr Festkörperpendant (vgl. Tabelle 12 und Tabelle 21). Vergleicht man die Partikelgrößen von $\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, pH}=10}$ mit 11 nm und $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS, pH}=11.6}$ mit 49 nm mit NiNb_2O_6 mit 1-2 μm und FeNb_2O_6 mit 1 μm , liegt der Schluss nahe, dass es sich bei der Abweichung der Bandlückenenergie um einen Größeneffekt handelt. Solche Effekte treten bei Nanopartikeln auf und verschieben die Bandlückenenergie zu niedrigeren Wellenlängen, wie es hier der Fall ist. Nichtsdestotrotz absorbieren die anfangs genannten Verbindungen im sichtbaren Bereich des Lichtes und sind somit für den in dieser Arbeit verwendeten photokatalytischen Performancetest bestens geeignet.

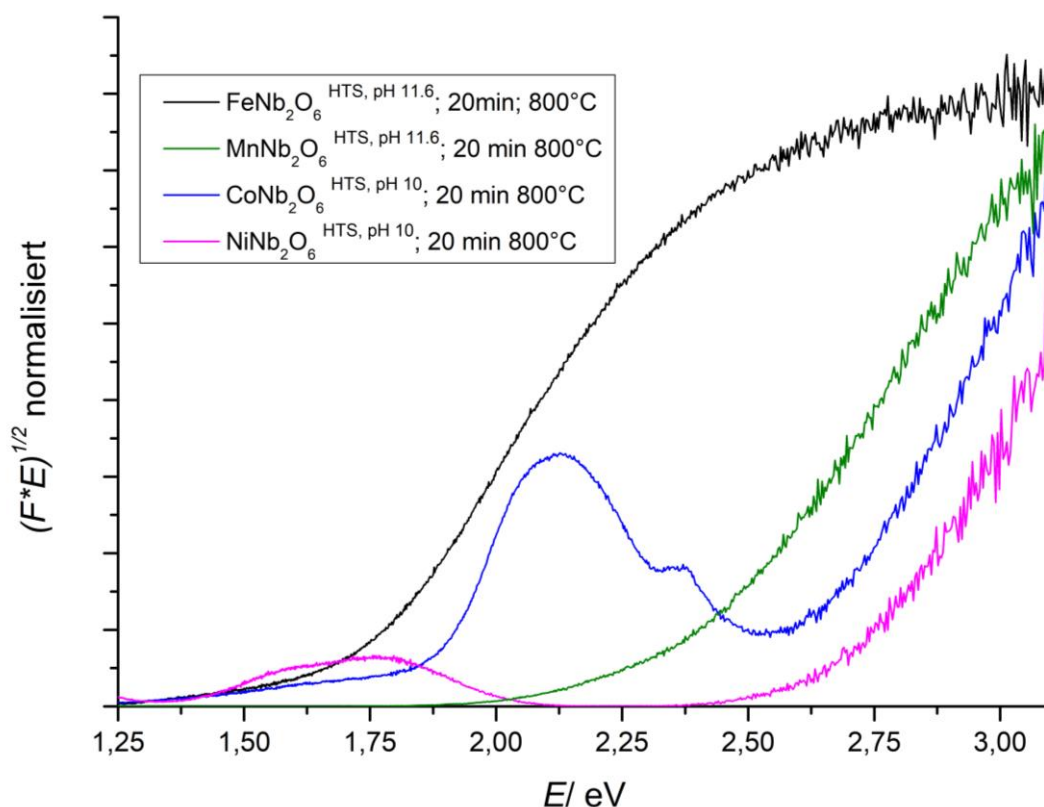


Abbildung 48: DRS-Spektren von MNb_2O_6 Nanopartikeln ($M = \text{Ni, Co, Fe, Mn}$) (pink, blau, schwarz, grün)

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 21: Absorptionseigenschaften der $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikel ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) nach 20 min bei 800 °C

Verbindung	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV}$	λ / nm	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV Lit.}$
$\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS; pH}=11.6}$	1.75 ± 0.02	709 ± 5	1.46 [129]
$\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS; pH}=10}$	2.62 ± 0.02	473 ± 5	2.2 [123]
$\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS; pH}=10}$	2.66 ± 0.02	466 ± 5	2.42 [127]
$\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS; pH}=11.6}$	2.45 ± 0.02	506 ± 5	2.7 [130]

4.6.3 Rasterelektronenmikroskopie REM

Die Morphologie der Verbindungen $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS; pH}=11.6}$, $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS; pH}=11.6}$, $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS; pH}=10}$ und $\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS; pH}=10}$ wurde mittels REM untersucht (Abbildung 49 a), b), c) und d)). Mit einer 2000-fachen Vergrößerung konnten keine einzelnen Partikel sichtbar gemacht werden. Aus den Bildern ist ersichtlich, dass die Partikel in größeren Aggregaten agglomerieren. Da bei der Synthese keine oberflächenaktiven Substanzen zur Partikel trennung verwendet wurden, ist diese Beobachtung gut zu erklären. Auf solche Tenside wurde verzichtet, da diese bei einer photokatalytischen Reaktion oft vom PC zuerst zur Reaktion gebracht werden, was zur Folge hat, dass die Nanopartikel anschließend ohnehin agglomerieren [26]. Die Oberfläche der Festkörperverbindungen weist eine glatte Struktur auf (vgl. Abbildung 33), während die Nanopartikel eine schwammig wirkende Oberfläche ausweisen (Abbildung 49). Daraus lässt sich schließen, dass es sich im zweiten Fall nicht um die Oberfläche eines einzelnen Partikels handelt, sondern dass die Oberfläche aus sehr vielen kleineren Partikeln besteht. Die ermittelten Partikelgrößen aus dem Kapitel 4.6.1 im Bereich von 9-49 nm untermauern diese Beurteilung. Eine Aussage über die genaue Partikelgröße lassen die REM-Aufnahmen also nicht zu, jedoch stellen sie ein Indiz für eine höhere spezifische Oberfläche, als die Festkörpermaterialien, dar.

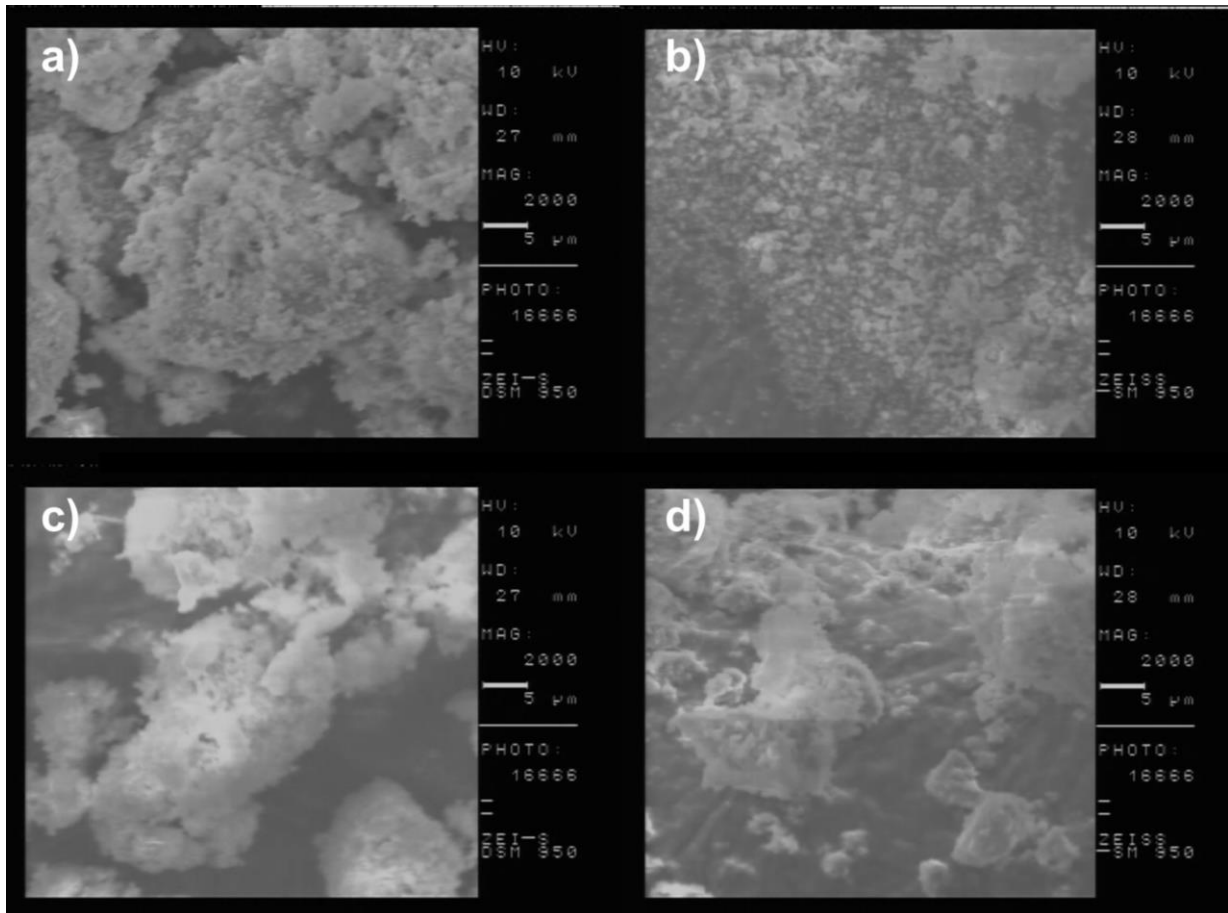


Abbildung 49: REM-Aufnahme von a) $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$, $\text{pH} = 11.6$, b) $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$, $\text{pH} = 11.6$, c) $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$, $\text{pH} = 10$ und d) $\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$, $\text{pH} = 10$ mit 2000-facher Vergrößerung

4.6.4 Photokatalytische Performance

Es wurde die photokatalytische Performance der Verbindungen $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 11.6$, $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 11.6$, $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 10$ und $\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 10$ mit dem Test aus Kapitel 3.12 untersucht. Tabelle 22 zeigt dabei die Abnahme der MB-Konzentration des Blindwerts. Trotz der unterschiedlichen Partikelgrößen von 11-49 nm ändert sich die Adsorptionsfähigkeit der verwendeten Materialien kaum. Sie liegt zwischen 92 % adsorbiertes MB im Fall von $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 11.6$ und 99 % im Fall von $\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 10$. Die REM-Aufnahmen der MnNb_2O_6 Nanopartikel mit $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ bestehen aus Agglomeraten von kleinen Partikeln (vgl. Kap. 4.6.3). Das gibt einen Hinweis, dass die spezifische Oberfläche der PCs ähnlich ist. Dies kann der Grund sein, warum die Adsorptionsfähigkeit der Testmaterialien ähnlich ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch die HTS-Synthesemethode Materialien synthetisiert werden konnten, die eine vergrößerte spezifische Oberfläche aufweisen

4 Ergebnisse und Diskussion

als die Festkörperansätze, da die Adsorptionsfähigkeit von $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 11,6$, $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 11,6$, $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 10$ und $\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 10$ im Vergleich zu FeNb_2O_6 , MnNb_2O_6 , CoNb_2O_6 und NiNb_2O_6 stark erhöht ist (vgl. Tabelle 13 und Tabelle 22). Dies manifestiert sich auch in der photokatalytischen Performance. Abbildung 50 zeigt die Abnahme der MB-Konzentration während der Belichtungszeit. Es ist zu erkennen, dass eine schnelle Abnahme der MB-Konzentration bei allen oben genannten Verbindungen erfolgt. Diese ist um einiges größer als die Abnahme ohne PC.

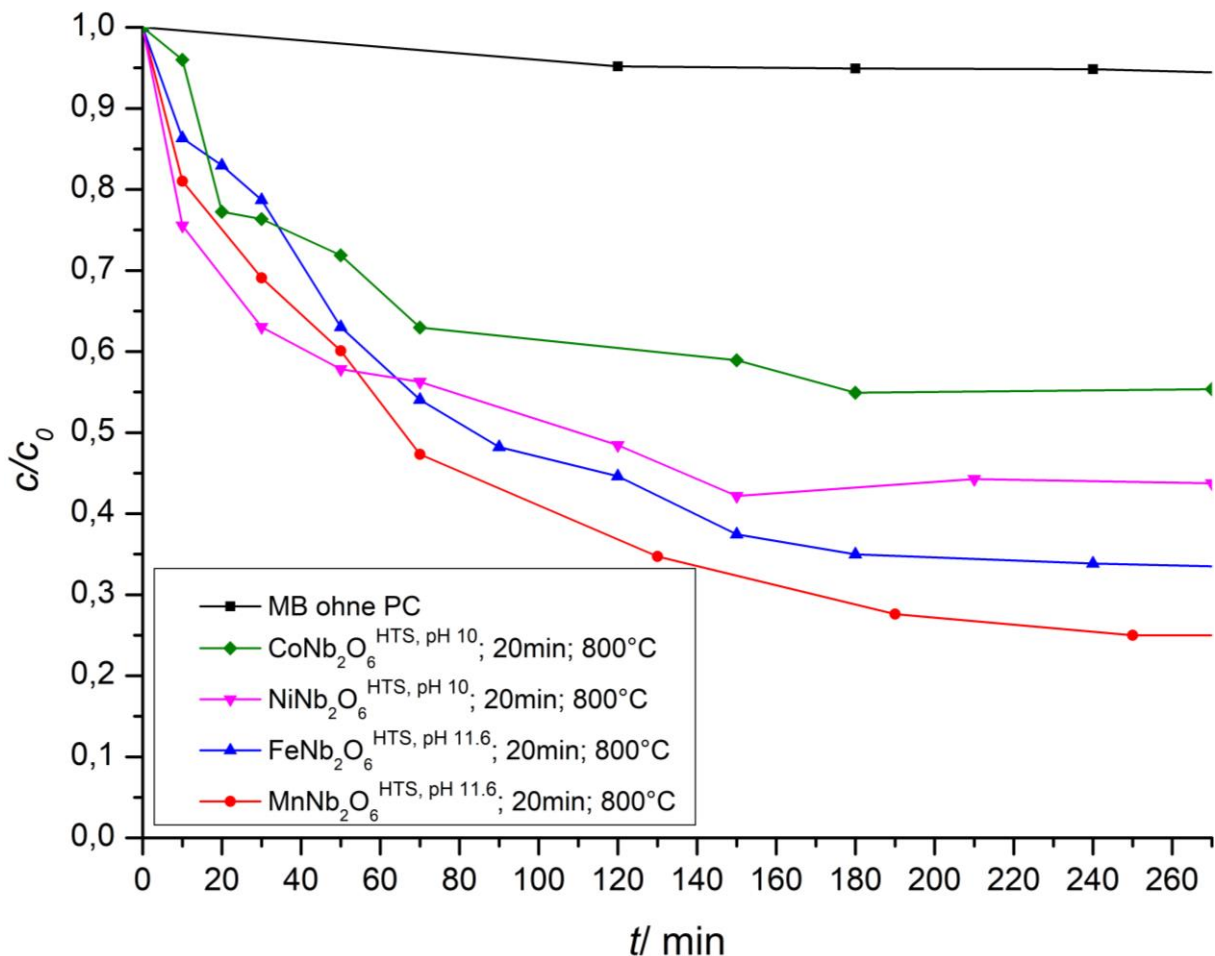


Abbildung 50: Abnahme der MB-Konzentration c/c_0 als Funktion der Belichtungszeit t ohne PC (schwarz), mit $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 10$ (grün), mit $\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 10$ (pink), mit $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 11,6$ (blau) und mit $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 11,6$ (rot); alle Verbindungen wurden 20 min bei 800 °C getempert

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 22: Abnahme der MB-Konzentration des Blindwerts nach Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts (vgl. Kap. 3.12) mit $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikel nach 20 min bei 800 °C (M = Mn, Fe, Co, Ni) als PC

Verbindung	Blindwert Abnahme MB-Konz.	Partikelgröße / nm
$\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}; \text{pH} = 11.6}$	97 %	49
$\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}; \text{pH} = 10}$	99 %	11
$\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}; \text{pH} = 10}$	98 %	22
$\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}; \text{pH} = 11.6}$	92 %	13

Tabelle 23 quantifiziert dabei die Abbauleistung nach ca. 180 min. In dieser Zeit wird 5 % MB ohne PC photolytisiert. $\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}; \text{pH} = 11.6}$ konnte in dieser Zeit 65 % MB abbauen. $\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}; \text{pH} = 10}$ war in der Lage in 150 min 58 % MB photokatalytisch zu zersetzen. $\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}; \text{pH} = 10}$ konnte nach 180 min 45 % MB abbauen und mit $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}; \text{pH} = 11.6}$ war es möglich nach 190 min 72 % MB zu zersetzen. Vergleicht man diese Abbauraten mit denen der Festkörperansätze, stellt man fest, dass diese um einiges langsamer sind (vgl. Tabelle 14 und Tabelle 23). Mit den $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikel mit $M = \text{Mn, Ni, Co, Fe}$ können in ca. 3 h Abbaugrade erzielt werden, die mit den Festkörpermaterialien nur nach ca. 24 h möglich waren. Bei den Festkörperverbindungen konnte folgende Aktivitätsreihenfolge, beginnend mit der aktivsten, ermittelt werden: $\text{MnNb}_2\text{O}_6 > \text{CoNb}_2\text{O}_6 > \text{NiNb}_2\text{O}_6 > \text{FeNb}_2\text{O}_6$. Diese Reihenfolge konnte für die Nanopartikel, hergestellt durch HTS-Methode, nicht reproduziert werden. Die Reihenfolge lautet in diesem Fall: $\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}; \text{pH} = 11.6} > \text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}; \text{pH} = 11.6} > \text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}; \text{pH} = 10} > \text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}; \text{pH} = 10}$. Es liegt der Schluss nahe, dass die photokatalytische Leistungsfähigkeit der $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikel mit $M = \text{Mn, Ni, Co, Fe}$ durch die stark verringerte Partikelgröße stärker von der spezifischen Oberfläche, als vom eingesetzten Übergangsmetall abhängt. Um die Aktivitätsreihenfolge der $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikel mit $M = \text{Mn, Ni, Co, Fe}$ zu erklären, wäre eine Ermittlung der spezifischen Oberfläche, z. B. durch BET-Isothermen notwendig.

Es konnten also durch die Anwendung der HTS-Methode Eigenschaften von $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Festkörperverbindungen ($M = \text{Mn, Ni, Co, Fe}$), wie Partikelgröße und spezifische Oberfläche erfolgreich verändert werden, sodass die photokatalytische

4 Ergebnisse und Diskussion

Performance drastisch erhöht wurde. Alle getesteten $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikel mit $M = \text{Mn, Ni, Co, Fe}$ können für die heterogene Photokatalyse in der organischen Chemie empfohlen werden. Durch die unterschiedliche Bandlückenenergie hat man hier Auswahlmöglichkeiten, die fast den gesamten sichtbaren Bereich abdecken (vgl. Kap. 4.6.2). Für zukünftige Untersuchungen ist es vorstellbar, dass auch andere Niobate und Tantalate mit dieser Methode herstellbar sind, was es ermöglicht eine Vielzahl von optimierten PCs herzustellen. Außerdem ist es vorstellbar Mischverbindungen, wie z. B. unter Kapitel 4.5 beschrieben, herzustellen, um die Eigenschaften dieser PCs weiter zu optimieren.

Tabelle 23: Vergleich des MB-Abbaus nach der Zeit t mit $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikel ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) nach 20 min bei 800 °C als PC und MB ohne PC

Verbindung	Zeit t	Abbau MB
MB ohne PC	180 min	5 %
$\text{CoNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS; pH}=10}$	180 min	45 %
$\text{NiNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS; pH}=10}$	150 min	58 %
$\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS; pH}=11.6}$	180 min	65 %
$\text{MnNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS; pH}=11.6}$	190 min	72 %

4.7 TaON und Ta₃N₅

4.7.1 TaON

TaON gewann in den letzten Jahren immer mehr Bedeutung als Farbpigment und als Photokatalysator. Dabei spielt das Material nicht nur für die Wasserspaltung eine große Rolle, sondern auch beim Abbau von organischen Schadstoffen, wie z. B. beim Abbau von Chlorphenole [157]-[162]. In den letzten Jahren wurden neben der seit 1977 bekannten β -Modifikation auch die γ - und δ -Modifikation synthetisch zugänglich und untersucht [163]. Die Existenz von α -TaON wurde von Buslaev *et al.* vorgeschlagen, jedoch später von Lumey *et al.* widerlegt [163]. Da diese Modifikationen zum Teil metastabil sind, zielte diese Arbeit auf die Synthese und Untersuchung der β -Modifikation ab. β -TaON kristallisiert im Baddeleyit-Strukturtyp, der von ZrO₂ bekannt ist (s. Abbildung 51) [154]. Es kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle in der Raumgruppe $P 2_1/c$. Die Ta-Atome sind dabei siebenfach von O- und N-Atomen koordiniert. Dabei sind die O-Atome geordnet trigonal planar angeordnet und die N-Atome quadratisch planar. Im Folgenden werden die Ergebnisse der β -TaON-Synthese und -Charakterisierung vorgestellt.

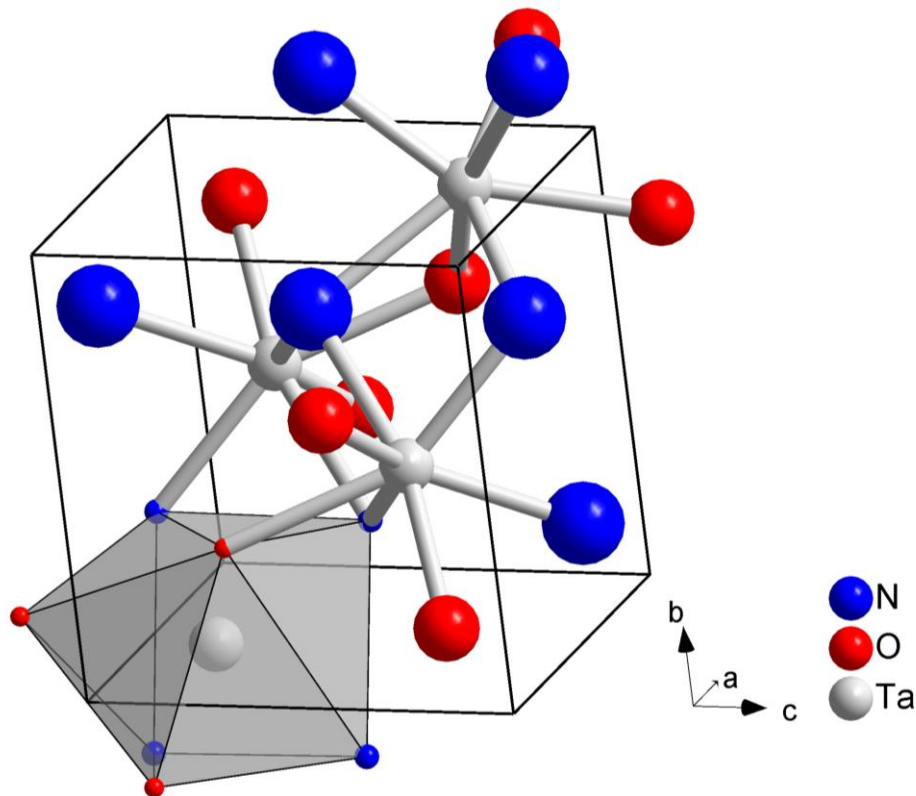


Abbildung 51: Kristallstruktur von TaON mit Daten aus [154]

4.7.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die Synthese von gelbem β -TaON sind verschiedene Parameter, wie Temperatur, Gasdurchfluss (NH_3 und O_2) und Reaktionszeit ausschlaggebend. Diese müssen gegebenenfalls variiert und auf die verwendete Apparatur angepasst werden. In der Literatur wurde für die Synthese von gelbem β -TaON eine Temperatur von 900°C , eine Reaktionszeit von 12h, ein Ammoniakgasdurchfluss von 10 L/h und ein Sauerstoffgasdurchfluss von 0.3 L/h verwendet [163]. Für einen Sauerstoffgasdurchfluss von 0.3 L/h konnte in dieser Arbeit mit der Apparatur aus Kapitel 3.8 keine Bildung von gelbem β -TaON beobachtet werden. Nachdem der Reaktion kein Sauerstoffgas mehr zugeführt wurde, konnte bereits bei einer Temperatur von 800°C und einem NH_3 -Durchfluss von 10 L/h eine Produktbildung beobachtet werden. Abbildung 52 zeigt die Pulverdiffraktogramme von TaON-Syntheseprodukten unter diesen Bedingungen bei variierten Reaktionszeiten. Nach einer Reaktionszeit von 1.5 h (pinke Kurve) sind im Pulverdiffraktogramm die typischen Reflexe von monoklinen β -TaON sichtbar. Das Diffraktogramm weist zwei Fremdreﬂexe auf (markiert mit +). Im Vergleich mit dem berechneten Diffraktogramm von Ta_2O_5 (schwarze Kurve) zeigt sich, dass diese Fremdreﬂexe von nicht abreagiertem Edukt stammen, sodass eine Erhöhung der Reaktionszeit notwendig war. Nach einer Synthesezeit von 2 h konnte phasenreines β -TaON erhalten werden (grüne Kurve). Die Gitterparameter dieses Produkts TaON NT sind in Tabelle 42 (Anhang) zusammengefasst. Sie stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein. Wird die Reaktionszeit eine weitere halbe Stunde auf 2.5 h erhöht, so werden im Diffraktogramm (dunkelblaue Kurve) erneut Fremdreﬂexe zur TaON-Phase sichtbar (markiert mit Stern *). Diese Fremdreﬂexe können Ta_3N_5 zugeordnet werden. Durch die erhöhte Reaktionszeit wurde überschüssiger Ammoniak mit TaON zu Ta_3N_5 umgesetzt. Aus diesem Grunde ist es auch gut erklärbar, dass bei einer Erhöhung der Reaktionszeit auf 3 h (lila Kurve) die Reflexe von Ta_3N_5 , im Vergleich zu denen von TaON, intensiver werden. Gelbes TaON NT kann also nach einer Zeit von 2 h bei 800°C mit einem Ammoniakdurchfluss von 10 L/h phasenrein gewonnen werden. Grünes TaON HT kann bei 1000°C nach 12 h und einem Ammoniakdurchfluss von 10 L/h und einem zusätzlichen Sauerstoffdurchfluss von 0.3 L/h gewonnen werden. Diese Synthesebedingungen wurden aus [163] leicht abgewandelt. Die Temperatur wurde um 50°C verringert. Die Gitterparameter von TaON HT befinden sich in

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 42 (Anhang) und unterscheiden sich nicht signifikant von den Gitterparametern von TaON NT.

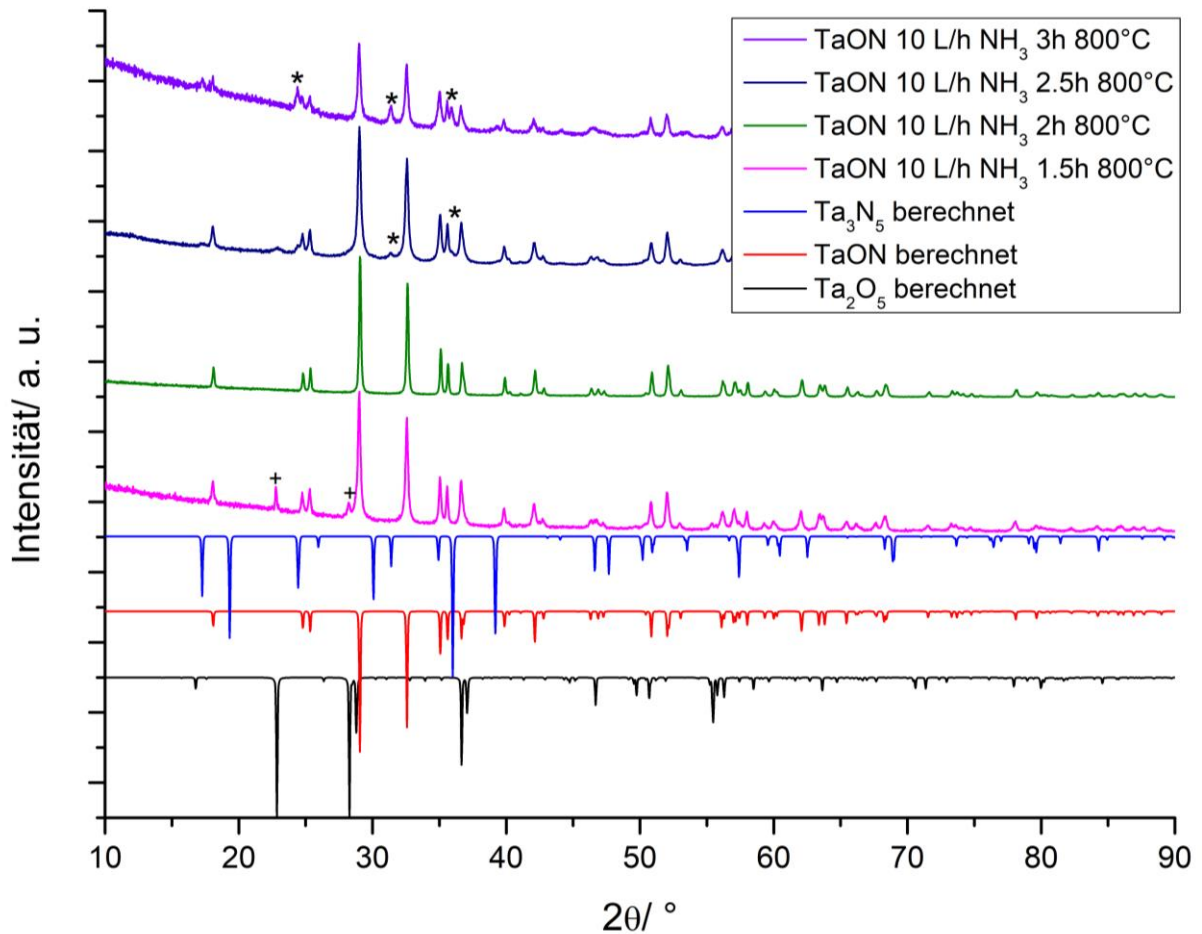


Abbildung 52: Röntgenpulverdiffraktogramme von unterschiedlichen TaON-Synthesenzeiten bei einem Ammoniakdurchfluss von 10 L/h und einer Temperatur von 800°C, mit negativer Intensität die berechneten Diffraktogramme von Ta₃N₅, TaON und Ta₂O₅ [154]-[156]; mit + gekennzeichnete Reflexe von Ta₂O₅ und mit * gekennzeichnete Reflexe von Ta₃N₅

In dieser Arbeit wurde außerdem versucht TaON durch klassische Festkörpersynthese in einer evakuierten Quarzampulle aus Ta₂O₅ und Ta₃N₅ herzustellen (vgl. Kap. 3.8). Eine vergleichbare Synthese auf diesem Weg konnte bisher in der Literatur nicht gefunden werden. Abbildung 53 zeigt die Pulverdiffraktogramme der Produkte dieser Festkörpersynthese. Zunächst wurde ein Herstellungsversuch über 19 d bei einer hohen Temperatur von 950 °C durchgeführt. Unter diesen Bedingungen konnte phasenreines β-TaON erhalten werden. Die Gitterparameter dieses Produkts TaON FK 950 °C 19 d sind in Tabelle 42 (Anhang) aufgeführt. Auch hier konnten keine signifikanten Unterschiede zu TaON NT oder

4 Ergebnisse und Diskussion

TaON HT festgestellt werden. Da TaON FK 950 °C 19 d eine grüne Farbe aufwies, lag die Vermutung nahe, dass es von den physikalischen Eigenschaften TaON HT ähneln könnte. Aus diesem Grund wurde versucht auf diesem Weg auch die gelbe Variante von β -TaON zu erzeugen. Dazu wurde die Reaktionszeit auf 5 d und die Temperatur auf 800 °C verkürzt. Das Diffraktogramm von TaON FK 800 °C 5 d (blaue Kurve) weist zwei gut sichtbare Fremdreﬂexe auf, die Ta_2O_5 zugeordnet werden können. Das heißt, dass nach dieser Reaktionszeit nicht alle Edukte vollständig umgesetzt sind. Aus diesem Grund wurde die Reaktionszeit auf 14 d erhöht. Das Diffraktogramm von TaON FK 800°C 14 d zeigt phasenreines β -TaON. Die Gitterparameter unterscheiden sich auch in diesem Fall nicht signifikant von TaON NT, TaON HT und TaON FK 950 °C 19 d. TaON FK 800 °C 14 d ist ebenfalls grün und unterscheidet sich auch optisch nicht von TaON FK 950 °C 19 d. Auch beim Tempern an Luft von TaON FK 950 °C 19 d bei 800 °C während drei Tage kann keine Farbänderung zu gelbem TaON erzielt werden.

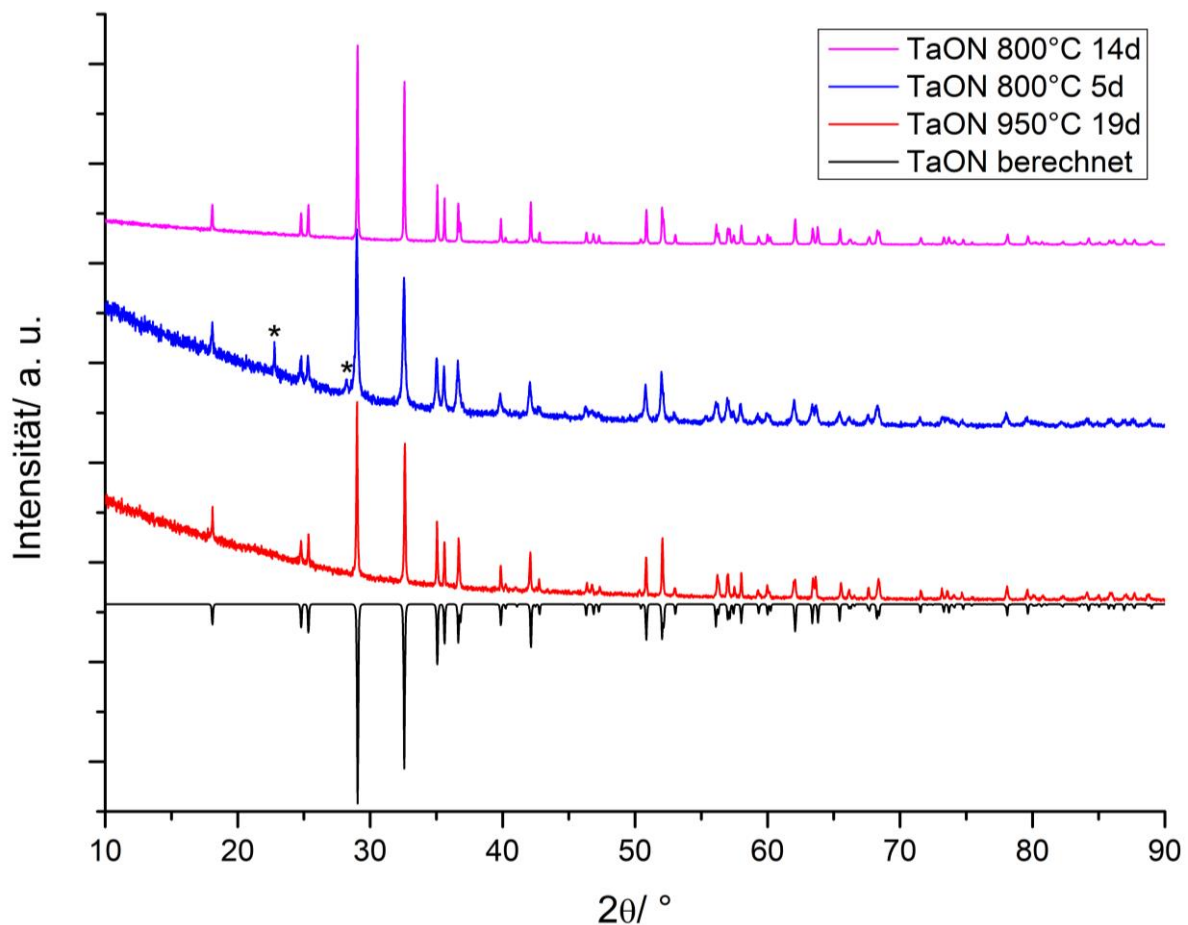


Abbildung 53: Röntgenpulverdiffraktogramme der TaON-Festkörpersynthese bei unterschiedliche Reaktionstemperaturen und -zeiten und mit negativer Intensität das berechnete Diffraktogramm von TaON [154]; mit * gekennzeichnete Reflexe von Ta_2O_5

4 Ergebnisse und Diskussion

Phasenreines β -TaON konnten also durch die Umsetzung von Ta_2O_5 und Ta_3N_5 in einer klassischen Festkörperreaktion gewonnen werden. Um die optischen Eigenschaften dieser Syntheseprodukte zu untersuchen, wurden DRS-Spektren aufgenommen.

4.7.1.2 Diffuse Reflexionspektroskopie DRS

Abbildung 54 zeigt die normalisierten DRS-Spektren der TaON-Syntheseprodukte mit γ -Versatz. Die Ermittlung der Bandlückenenergie durch linearen Fit ist in Anhang 4.7.1.2.1 dargestellt. Die hergestellten Verbindungen absorbieren Licht in einem Bereich von 2.3 eV – 2.6 eV, also im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums. Dies stimmt gut mit den veröffentlichten Werten von Orhan *et al.* überein, die für diese Verbindungen einen Bandlückenbereich von 2.3 eV – 2.8 eV vorhersagten [164]. Die ermittelten Bandlückenenergien sind in Tabelle 24Tabelle 19 zusammengefasst.

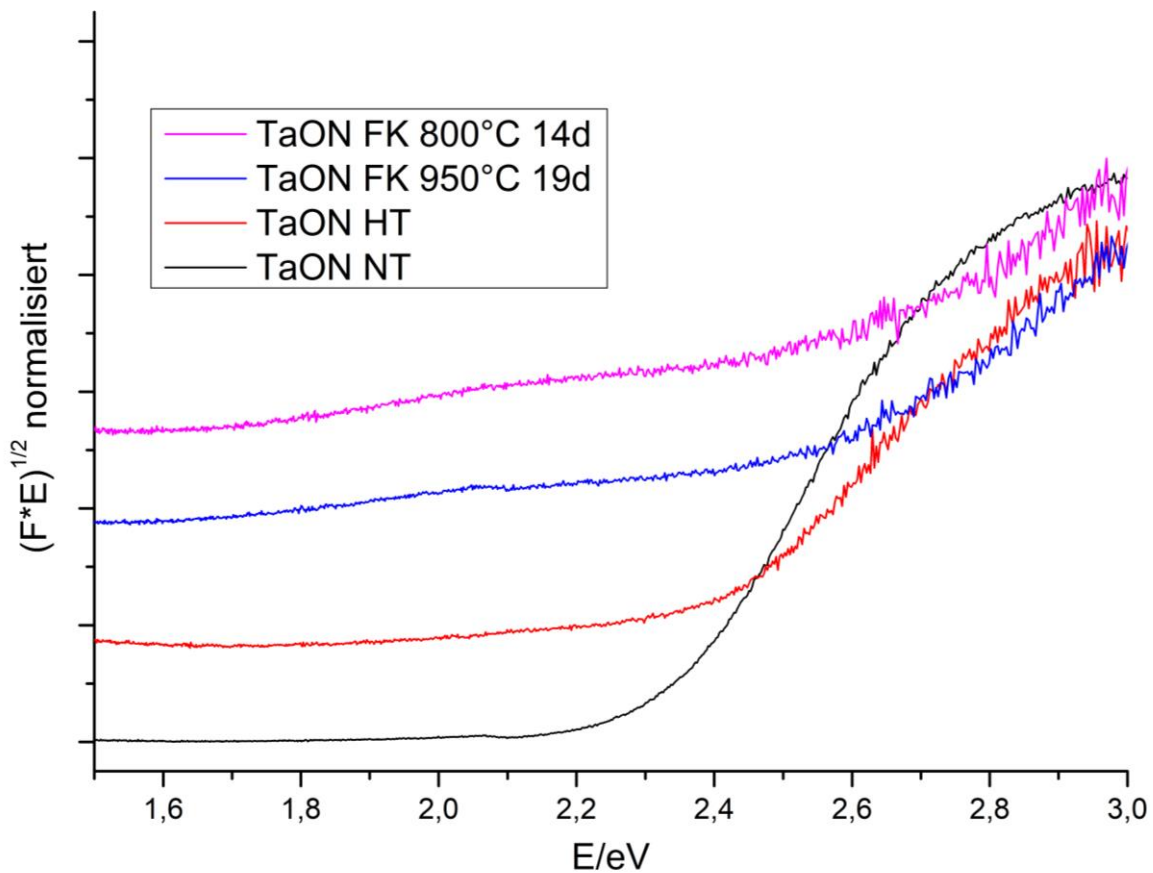


Abbildung 54: DRS-Spektren der TaON-Verbindungen mit γ -Versatz

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Werte von TaON NT mit 2.35 eV und TaON HT mit 2.42 eV unterscheiden sich kaum voneinander. Auch die DRS-Spektren sind sich sehr ähnlich. Es ist bekannt, dass der Farbunterschied von gelb und grün durch Stapelfehler in der Kristallstruktur verursacht wird [163]. Für die Festkörperprodukte TaON FK 950°C 19 d und TaON FK 800°C 14 d konnte eine Bandlücke von 2.56 eV bestimmt werden (vgl. Tabelle 19). Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Literaturwert für grünes TaON [163]. Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich vermuten, dass die Farbe dieser Reaktionsprodukte durch ähnliche strukturelle Bedingungen, wie beim grünem TaON, zustande kommt. Diese Vermutung lässt sich jedoch nur mit weiteren strukturellen Untersuchungen bestätigen. Alle untersuchten Verbindungen weisen eine geeignete Bandlückenenergie auf, um als PC im sichtbaren Bereich des Spektrums zu agieren. Für die weiteren Untersuchungen wurde als Vertreter der klassischen Festkörpersynthese TaON FK 950°C 19 d ausgewählt, da keine offensichtlichen Unterschiede zu TaON FK 800°C 14 d erkennbar sind.

Tabelle 24: Bandlückenenergie der TaON-Syntheseprodukte

Verbindung	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV}$	λ / nm	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{nm Lit.}$
TaON NT	2.35 ± 0.02	528 ± 5	2.35 eV [163]
TaON HT	2.42 ± 0.02	512 ± 5	2.52 eV [163]
TaON FK 950°C 19d	2.56 ± 0.02	484 ± 5	
TaON FK 800°C 14d	2.56 ± 0.02	484 ± 5	

4.7.1.3 Rasterelektronenmikroskopie REM

Die Morphologie der TaON-Syntheseprodukte wurde mit REM-Aufnahmen untersucht. Für TaON NT (Abbildung 55 a)) wird eine poröse Struktur größerer Partikel gefunden. Die Porengröße betrug etwa 400 nm. Die poröse Struktur kommt durch die Reaktion des gasförmigen NH_3 mit dem festen Ta_2O_5 zustande [163]. TaON HT (Abbildung 55 b)) weist Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von ca. 1.7 μm auf. Die Poren sind in diesem Fall so klein, dass sie nicht mehr vernünftig aufgelöst werden können.

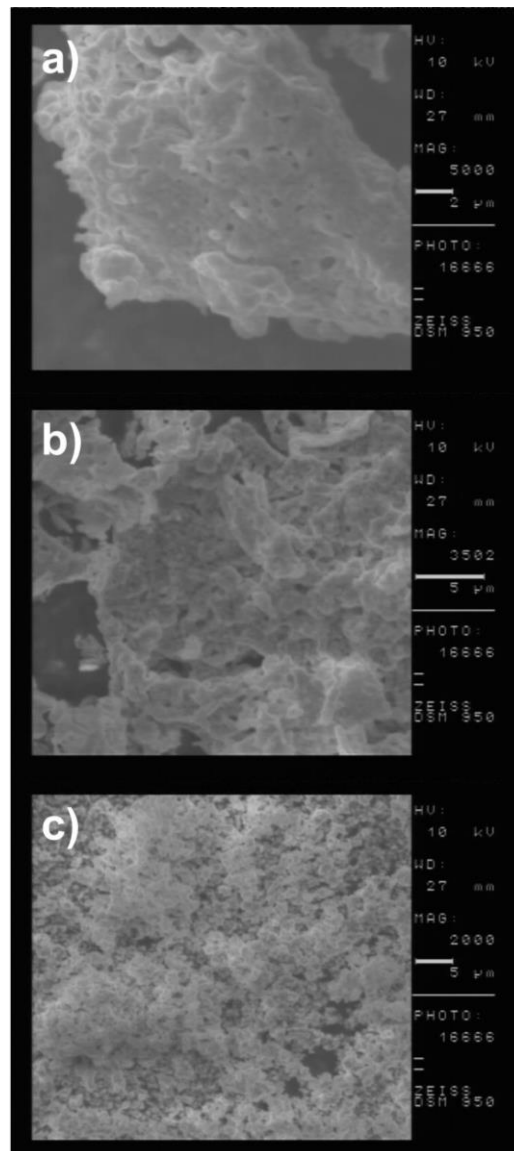


Abbildung 55: REM-Aufnahme von a) TaON NT mit 5000-facher Vergrößerung, b) TaON HT mit 3500-facher Vergrößerung und c) TaON FK 950°C 19 d mit 2000-facher Vergrößerung

Das Produkt TaON FK 950 °C 19 d weist Agglomerate von kleineren Kristalliten auf (Abbildung 55 c)). Die Agglomerate zeigen eine Größe von ca. 3.7 μm , während die Kristallite ca. 0.5 μm – 1 μm aufweisen. In diesem Fall sind keine Poren zu erkennen, was sich durch die klassische Festkörperreaktion zweier fester Edukte begründen lässt.

4.7.1.4 Photokatalytische Performance

Die photokatalytische Leistungsfähigkeit der verschiedenen TaON-Katalysatoren wurde mit Hilfe des Tests aus Kapitel 3.12 untersucht. Abbildung 56 zeigt die Abnahme der MB-Konzentration als Funktion der Belichtungszeit. Alle PCs konnten MB schneller abbauen, als die Photolyse des Farbstoffes (Vergleich mit pinken Kurve). Nach 12 h Belichtung zersetzte sich 10 % MB ohne PC. Nach dieser Zeit konnte mit TaON NT 86 % MB abgebaut werden, mit TaON HT 78 % MB und mit TaON FK 950°C 19 d 19 % MB (vgl. Tabelle 26). Dies bedeutet TaON NT ist der effektivste PC für diese Reaktion. TaON HT zeigt eine etwas schlechtere Leistung von 8 % MB-Abbau. Da die Oberflächeneigenschaften der beiden Katalysatoren durch die ähnliche Synthese ähnlich sind (vgl. Kapitel 4.7.1.3 und Tabelle 25), lässt sich dieser Performanceunterschied am besten mit der Defektkonzentration erklären. Wie in Kapitel 4.7.1.2 erwähnt, weist grünes TaON eine größere Konzentration an Stapelfehler auf als gelbes TaON [163]. Diese Stapelfehler fungieren als Rekombinationszentren für Ladungsträger und wirken sich so hemmend auf die photokatalytische Performance aus. Die geringste Aktivität wies TaON FK 950°C 19 d auf. In Kapitel 4.7.1.3 wurde festgestellt, dass Partikel dieses Produkts synthesebedingt keine Poren aufweisen und die einzelnen Kristallite in größeren Agglomeraten vorliegen. Dies kann im Vergleich zu den porösen Materialien eine beträchtliche Verminderung der Oberfläche zur Folge haben. Betrachtet man Tabelle 25 so stellt man fest, dass durch TaON NT und TaON HT ca. 6 % mehr MB an der Oberfläche adsorbiert wurde als bei TaON FK 950°C 19 d. Nimmt man an, dass die strukturelle Situation von TaON FK 950°C 19 d ähnlich ist wie bei TaON HT und Stapelfehler vorliegen, so lässt sich die verminderte photokatalytische Leistungsfähigkeit durch diese zwei Faktoren erklären.

4 Ergebnisse und Diskussion

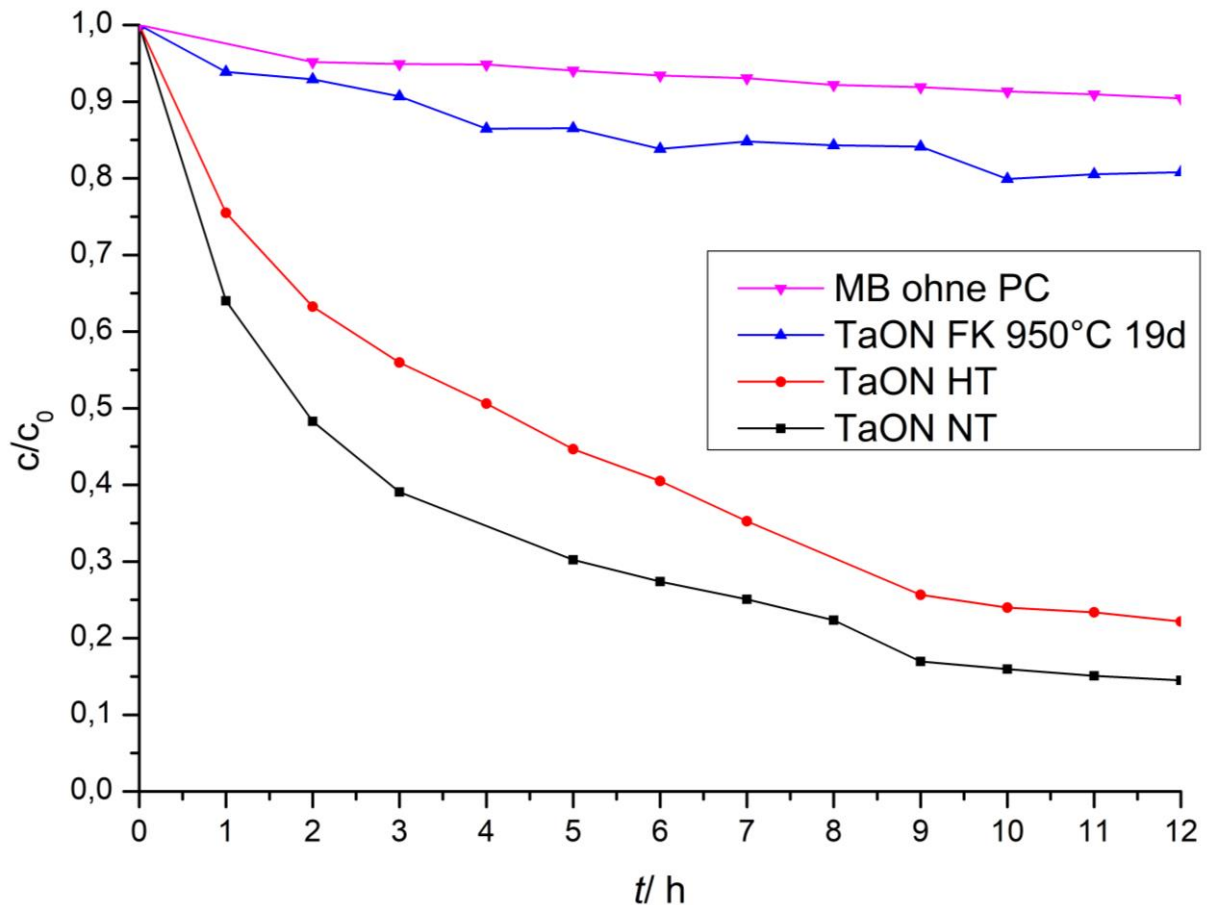


Abbildung 56: Relative Abnahme der MB-Konzentration c/c_0 über die Belichtungszeit t mit MB ohne PC (pink), mit TaON NT (schwarz), mit TaON HT (rot) und mit TaON FK 950 °C 19 d (blau)

Die Pulverdiffraktogramme der PCs nach der Photokatalyse und die entsprechenden Gitterparameter befinden sich in Anhang 4.7.1.4.1 und Anhang 4.7.1.4.2. Alle verwendeten PCs waren während der Reaktion stabil und es konnte keine Zersetzung festgestellt werden. TaON FK 950 °C 19 d konnte also über den neuen Syntheseweg der klassischen Festkörperreaktion mit Ta_2O_5 und Ta_3N_5 als Edukte synthetisiert werden, jedoch trägt diese Methode nicht zu einer Verbesserung der photokatalytischen Aktivität bei. Möchte man diese Produkte verbessern, wäre es sinnvoll bei den Edukten anzusetzen. So ist es vorstellbar, dass sich die Partikelgröße und somit die spezifische Oberfläche durch passende Precursors verbessern lässt. TaON NT und TaON HT sind gute Kandidaten für den Einsatz in der organischen Synthese.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 25: Abnahme der MB-Konzentration des Blindwerts nach Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts (vgl. Kap. 3.12) mit TaON-Syntheseprodukten als PC

Verbindung	Blindwert Abnahme MB-Konz.
TaON NT	16 %
TaON HT	18 %
TaON FK 950 °C 19 d	11 %

Tabelle 26: Vergleich des MB-Abbaus nach der Zeit t mit TaON-Syntheseprodukten als PC und MB ohne PC

Verbindung	Zeit t	Abbau MB
TaON NT	12 h	86 %
TaON HT	12 h	78 %
TaON FK 950 °C 19 d	12 h	19 %
MB ohne PC	12 h	10 %

4.7.2 Ta₃N₅

Ähnlich wie TaON, hat auch Ta₃N₅ große Bedeutung im Bereich Photokatalyse. Ta₃N₅ wird unter anderem im Bereich Wasserspaltung und Abbau von organischen Schadstoffen eingesetzt. Um die photokatalytische Leistungsfähigkeit von Ta₃N₅ zu erhöhen wird es oft in Form von Nanopartikeln, oder in Verbindung mit einem Co-Katalysator eingesetzt [165]-[169]. Aufgrund der großen Anzahl der Ta₃N₅-basierenden Katalysatoren und der Anwendung in Abbau- und Spaltungsreaktionen, ist es gut vorstellbar Ta₃N₅ als PC auch in der heterogenen Photokatalyse anzuwenden. Aus diesem Grund ist es sinnvoll auch Ta₃N₅ mit anderen Katalysatoren dieser Arbeit zu vergleichen, um einen Eindruck der photokatalytischen Leistungsfähigkeit im Verhältnis zu erhalten. Ta₃N₅ kristallisiert in einer orthorhombischen Elementarzelle in der Raumgruppe *Cmcm*. Die Kristallstruktur ist isostrukturell zu Ti₃O₅ und ist mit der des Eu₃O₄Br verwandt [155]. Die Ta-Atome sind verzerrt oktaedrisch von Stickstoff koordiniert. Diese Oktaeder sind über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft. Betrachtet man die Koordination der Stickstoffatome N(1) und N(3), sind diese tetraedrisch von Ta koordiniert (vgl. Abbildung 57 dunkelblaue Tetraeder).

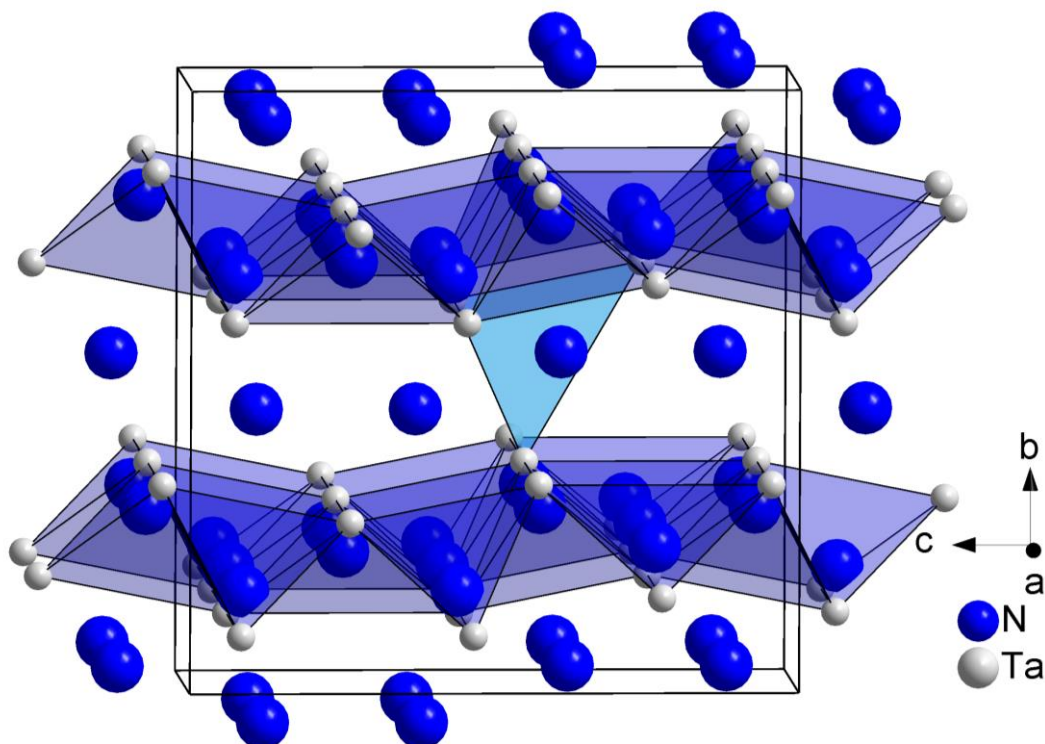


Abbildung 57: Kristallstruktur von Ta₃N₅ mit Daten aus [155]

Diese NTa_4 -Tetraeder sind über gemeinsame Kanten verknüpft und bilden Schichten (vgl. Abbildung 57). Zwischen diesen Schichten befinden sich weitere Stickstoffatome N(2), die trigonal planar von Ta-Atomen koordiniert sind (vgl. Abbildung 57 hellblau). Dieser Schichtaufbau wirkt sich positiv auf die photokatalytische Leistungsfähigkeit aus, wie im Kapitel 2 erwähnt.

4.7.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Im Vergleich zu TaON gestaltet sich die Synthese von Ta_3N_5 einfacher, da ein Überschuss von NH_3 (g) nicht zur einer Weiterreaktion des Produkts führt (vgl. Kap. 4.7.1.1). Dies bedeutet, dass man bei ausreichender Reaktionszeit nur die Parameter Durchfluss, Temperatur und Eduktmasse einstellen muss. Für eine Eduktmasse von 0.25 g kann Durchfluss und Temperatur wie bei der TaON-Herstellung verwendet werden. Die Reaktionszeit wurde dabei entsprechend auf 14 h erhöht.

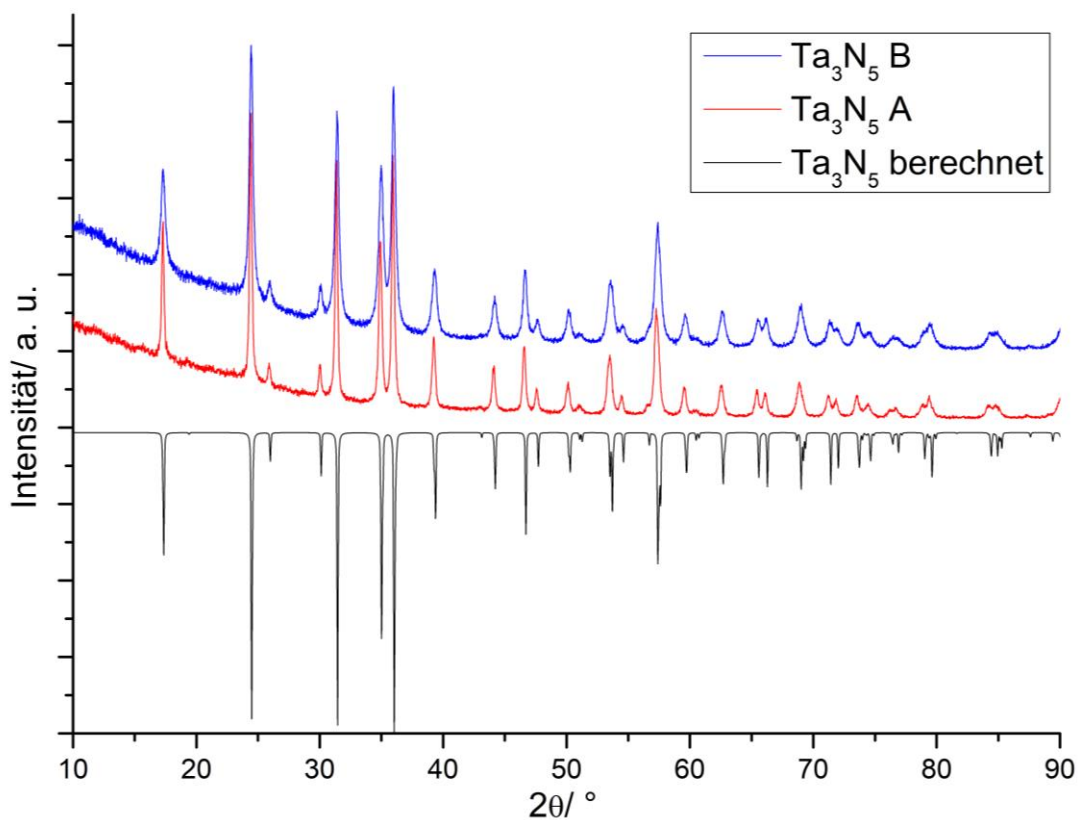


Abbildung 58: Röntgenpulverdiffraktogramme von Ta_3N_5 -Synthesen mit unterschiedlichen Edukten; Ta_3N_5 A aus Ta_2O_5 aus Tabelle 1, Ta_3N_5 B aus einem $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 3.7\text{H}_2\text{O}$ Precursor (vgl. Kap. 3.8) und mit negativer Intensität das berechneten Diffraktogramm von Ta_3N_5 [154]

4 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 58 zeigt das Pulverdiffraktogramm von Ta_3N_5 A (rote Kurve), das aus handelsüblichem Ta_2O_5 (Tabelle 1) hergestellt wurde. Es handelt sich dabei um phasenreines Ta_3N_5 . Die ermittelten Gitterparameter stimmen gut mit den Literaturwerten überein (Tabelle 43 Anhang). Die Literaturdaten wurden bei 16 K erhoben, dadurch sind die Zellparameter etwas niedriger als die bei Raumtemperatur erhobenen Pulverdaten [155]. Es ist also möglich unter den angegebenen Bedingungen (Kapitel 3.8) phasenreines Ta_3N_5 herzustellen. Bei der verwendeten Synthesemethode werden Materialeigenschaften wie Partikelgröße und spezifische Oberfläche sehr stark von den Edukteigenschaften beeinflusst. Aus diesem Grund wurde ein amorpher $Ta_2O_5 \cdot 3.7 H_2O$ Precursor eingesetzt, um die Partikelgröße des Produkts zu beeinflussen. Das Pulverdiffraktogramm dieses Produkts Ta_3N_5 B wird ebenfalls in Abbildung 58 (blaue Kurve) gezeigt. Es konnte auch bei diesem Precursor phasenreines Ta_3N_5 erhalten werden. Die Gitterparameter unterscheiden sich nicht signifikant von denen des Ta_3N_5 A und stimmen somit auch gut mit der Literatur überein. Vergleicht man die beiden Pulverdiffraktogramme, so gewinnt man den Eindruck, dass im Falle von Ta_3N_5 B eine Verbreiterung der Reflexe vorliegt. Dies kann durch eine Verringerung der Partikelgröße verursacht werden. Da die Pulverdaten von ausreichend guter Qualität sind, kann die Partikelgröße durch einen Williamson-Hall-Plot untersucht werden (vgl. Kap. 3.9). Beim Williamson-Hall-Plot wird die Reflexbreite von mehreren Reflexen im Vergleich zu einem kristallinen Standard (LaB_6) bewertet und darauf auf Partikelgröße und Defekte geschlossen. Diese Methode ist in der Regel genauer als die Partikelgrößenbestimmung nach Scherrer [170]. Für Ta_3N_5 A wird nach Williamson-Hall eine Partikelgröße von 45 nm ermittelt und für Ta_3N_5 B eine Größe von 20 nm. Nach Scherrer würde sich für Ta_3N_5 A eine Partikelgröße von 40 nm ergeben und für Ta_3N_5 B erhält man nach Scherrer eine Partikelgröße von 22 nm. D. h. hier ergibt sich nur für Ta_3N_5 A und B eine Abweichung von 10-12% für beide Methoden. Durch die Anpassung des Edukts kann also bei der Synthese von Ta_3N_5 die Partikelgröße beeinflusst werden.

4.7.2.2 Diffuse Reflexionspektroskopie DRS

Abbildung 59 zeigt die DRS-Spektren von Ta_3N_5 A (schwarze Kurve) und Ta_3N_5 B (rote Kurve). Die Ermittlung der Bandlückenenergie ist in Anhang 4.7.2.2.1 dargestellt. Aus diesen Daten konnte für Ta_3N_5 A eine Bandlücke von 1.99 eV

4 Ergebnisse und Diskussion

ermittelt werden und für Ta₃N₅ A eine Bandlücke von 2.11 eV. Ähnliche Werte findet man auch in der Literatur (vgl. Tabelle 27).

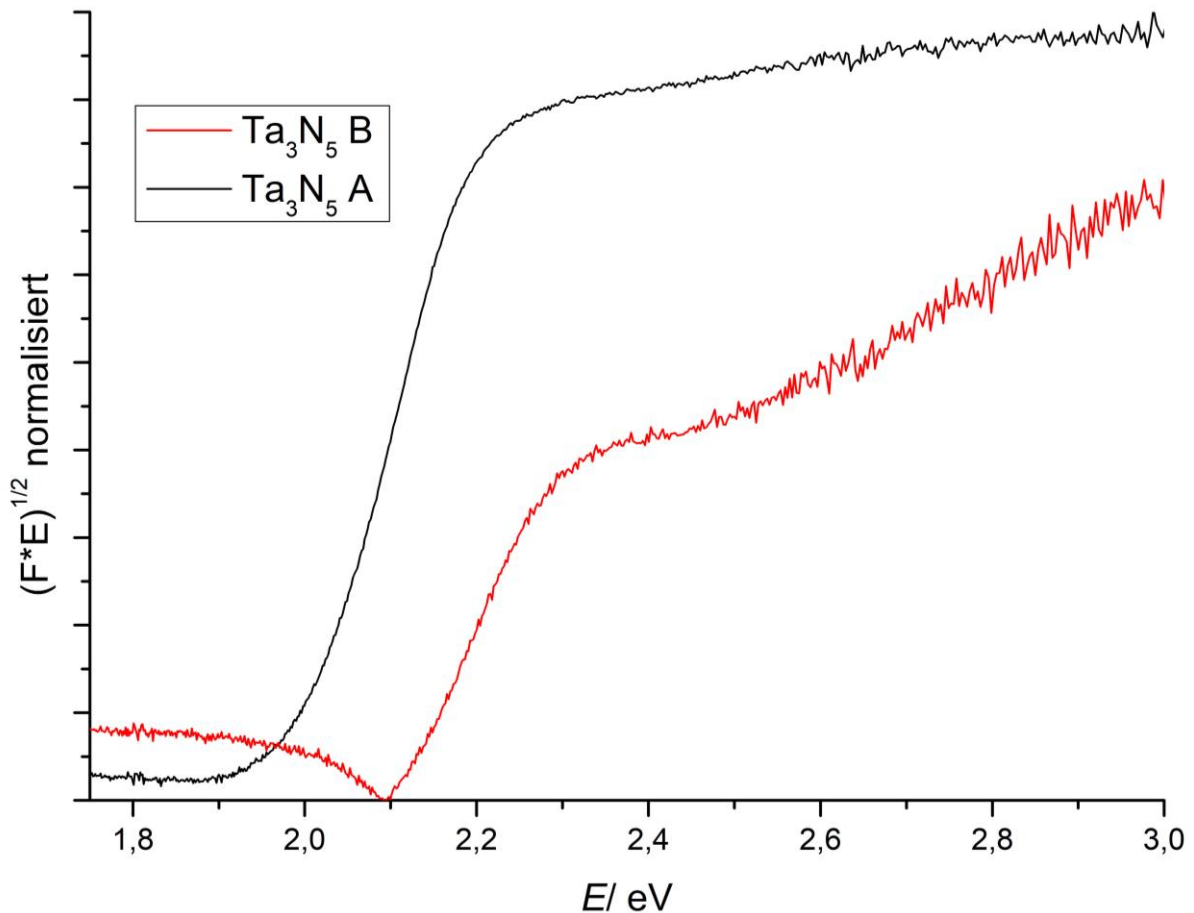


Abbildung 59: DRS-Spektren von Ta₃N₅ A (schwarz) und Ta₃N₅ B (rot)

Dort wurde ebenfalls versucht die Partikelgröße von Ta₃N₅ durch Einsatz von unterschiedlichen Precursoren zu beeinflussen [165]. Hier wurde von einer Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Partikelgröße berichtet [165]. Für einen Bereich der Partikelgröße von 75 nm – 18 nm konnten hier Bandlückenenergieen im Bereich 2.01 eV – 2.07 eV gemessen werden [165]. Auch in dieser Arbeit wird die ermittelte Bandlückenenergie von 623 nm auf 588 nm, also um 35 nm, verringert. Dies stimmt gut mit Werten aus [165] für Ta₃N₅-Partikel mit ähnlicher Größe überein. Dies ist auch optisch zu erkennen, da Ta₃N₅ A ein tiefes Rot aufweist, während Ta₃N₅ B orange ist. Dieser nachweisbare Effekt bestätigt ebenfalls eine Verringerung der Partikelgröße von Ta₃N₅ B. Beide Bandlücken liegen im sichtbaren Bereich des Spektrums und können daher für Photokatalyse in diesem Bereich getestet werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 27: Bandlückenenergie von Ta₃N₅ A und Ta₃N₅ B

Verbindung	E _{Bandlücke} / eV	λ / nm	E _{Bandlücke} / nm Lit.
Ta ₃ N ₅ A	1.99 ± 0.02	623 ± 5	617 [165]
Ta ₃ N ₅ B	2.11 ± 0.02	588 ± 5	585 [165]

4.7.2.3 Rasterelektronenmikroskopie REM

Abbildung 60 zeigt REM-Aufnahmen von Ta₃N₅ A (a)) und Ta₃N₅ B (b)) bei 3520-facher bzw. 2000-facher Vergrößerung und einem Maßstabsbalken von 5 µm. Es sind in beiden Fällen schwarmmartige Agglomerate von sehr kleinen Partikeln zu erkennen, deren Maße bei dieser Vergrößerung nicht aufgelöst werden konnten. Es ist zu vermuten, dass die Partikel auch in diesem Fall aufgrund der Synthese Poren aufweisen (vgl. Kapitel 4.7.1.3). Aus den REM-Aufnahmen ist die Partikelgröße nicht ersichtlich, daher werden die Ergebnisse des Williamson-Hall-Plots angenommen. Diese waren 45 nm für Ta₃N₅ A und 20 nm für Ta₃N₅ B.

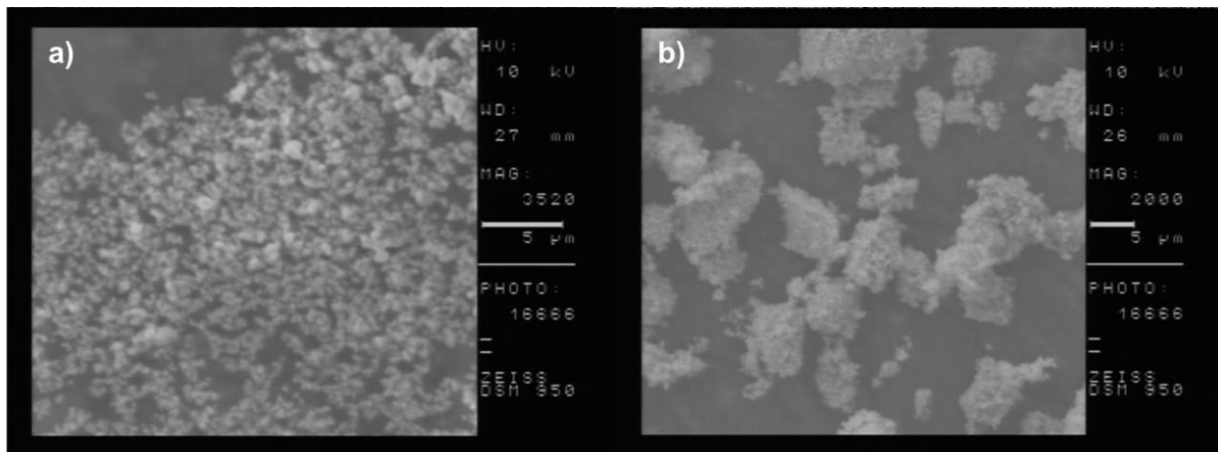


Abbildung 60: REM-Aufnahme von a) Ta₃N₅ A mit 3520-facher Vergrößerung und b) Ta₃N₅ B mit 2000-facher Vergrößerung

4.7.2.4 Photokatalytische Performance

Es werden die photokatalytische Performance von Ta₃N₅ A, Ta₃N₅ B, TaON NT und MB ohne PC miteinander verglichen (s. Abbildung 61). Bereits aus Abbildung 61 ist

4 Ergebnisse und Diskussion

ersichtlich, dass alle PCs eine hohe photokatalytische Aktivität im Vergleich zur Photolyse von MB aufwiesen. Nach einer Stunde kann von Ta₃N₅ A 82 %, von Ta₃N₅ B 88 % und von TaON NT 36 % MB abgebaut werden. Aus diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass Ta₃N₅ für diese Reaktion ein besserer PC ist als TaON. Verringert man die Partikelgröße von Ta₃N₅ A, so kann eine noch größere photokatalytische Leistungsfähigkeit für Ta₃N₅ B erzielt werden.

Betrachtet man die Adsorptionsfähigkeit von Ta₃N₅ A und Ta₃N₅ B des Blindwerts, so konnte durch das Ta₃N₅ A 10 % MB adsorbiert werden und durch Ta₃N₅ B 90 % MB. Dies deutet auf eine starke Vergrößerung der spezifischen Oberfläche im Falle von Ta₃N₅ hin, die aus der verringerten Partikelgröße resultiert. Für Ta₃N₅-Partikel ähnlicher Größe wie Ta₃N₅ A und Ta₃N₅ B werden in der Literatur spezifische Oberflächen von 8.7 m²/g für Partikel mit 75 nm (vgl. Ta₃N₅ A) und 23.0 m²/g für Partikel mit einer Größe von 26 nm (vgl. Ta₃N₅ B) angegeben [165]. Dadurch kann ebenfalls die erhöhte katalytische Leistungsfähigkeit von Ta₃N₅ B begründet werden.

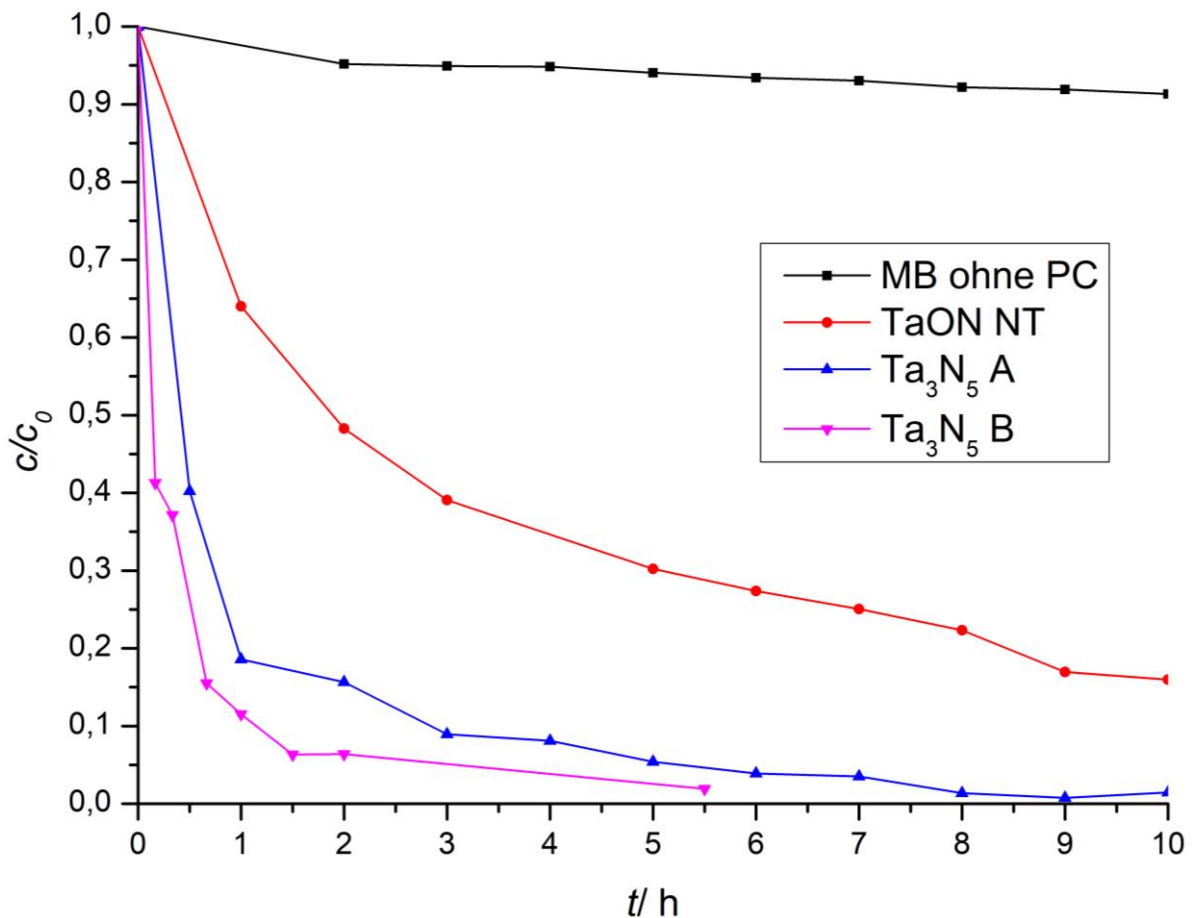


Abbildung 61: Relative Abnahme der MB-Konzentration c/c_0 über die Belichtungszeit t mit MB ohne PC (schwarz), mit TaON NT (rot), mit Ta₃N₅ A (blau) und mit Ta₃N₅ B (pink)

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 28: Abnahme der MB-Konzentration des Blindwerts nach Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts (vgl. Kap. 3.12) mit Ta₃N₅ A und Ta₃N₅ B als PC

Verbindung	Blindwert Abnahme MB-Konz.	Spez. Oberfläche Lit.
Ta ₃ N ₅ A	10 %	23 m ² /g [165]*
Ta ₃ N ₅ B	90 %	ca. 8.7 m ² /g [165]*

*für Partikel in einer ähnlichen Größenordnung

Tabelle 29: Vergleich des Methylenblauabbau nach der Zeit t mit Ta₃N₅ A und Ta₃N₅ B als PC, TaON NT als PC zum Vergleich und MB ohne PC

Verbindung	Zeit t	Abbau MB
Ta ₃ N ₅ A	1 h	82 %
Ta ₃ N ₅ A	5 h	95 %
Ta ₃ N ₅ B	1 h	88 %
Ta ₃ N ₅ B	5.5 h	98 %
TaON NT	1 h	36 %
TaON NT	5 h	70 %
MB ohne PC	2 h	5 %
MB ohne PC	5 h	6 %

Dieser Trend bestätigt sich nach 5 h Belichtungszeit, nach der mit Ta₃N₅ A 95 %, mit Ta₃N₅ B 98 % und mit TaON NT 70 % MB abgebaut werden kann (vgl. Tabelle 29). Mit dem Halbleitermaterial Ta₃N₅ kann also nach dieser Zeit der MB-Farbstoff fast vollständig abgebaut werden. Ta₃N₅ A und Ta₃N₅ B wurden nach der Katalyse pulverdiffraktometrisch untersucht (Anhang 4.7.2.4.1 und Anhang 4.7.2.4.2). Es traten keine Zersetzungen auf und es lag phasenreines Ta₃N₅ vor. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die getesteten Katalysatoren während der Reaktion stabil sind.

4.7.3 Photokatalytische Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin

Aufgrund der guten photokatalytischen Aktivität beim Abbau von MB durch TaON und Ta₃N₅ wurden TaON NT und Ta₃N₅ A als PCs bei einer Reduktionsreaktion von Nitrobenzol zu Anilin in Isopropanol eingesetzt (Abbildung 62; Reaktion nach [86]). Die Reduktionspotentiale von nitroaromatischen Verbindungen sind in der Literatur von -0.59 V bis -0.25 V vs. NHE angegeben [86]. Diese Werte stimmen gut mit den veröffentlichten Werten der Bandlückenpositionen von TaON (-0.8 eV vs NHE) und Ta₃N₅ (-0.6 V vs. NHE) überein [161]. Diese Verbindungen sollten also theoretisch in der Lage sein die genannte Reaktion zu katalysieren. Die Ansätze wurden wie in [86] vorbereitet. Es wurden 5 mL einer 10⁻² M Nitrobenzollösung in Isopropanol mit 20 mg PC versetzt. Die Schnappdeckelgläschen wurden mit einem Gummiseptum verschlossen. Der PC wurde für 5 min im Ultraschallbad dispergiert und die Reaktionslösung wurde anschließend für 5 min mit Argon gespült. Die Reaktion hat in wassergekühlten Blöcken stattgefunden, die auf einer Platine mit sechs LEDs (455 nm, 3 W) platziert wurden. Die Reaktionslösungen wurden 20 h unter Rühren belichtet. Es wurden ebenfalls Referenzansätze ohne PC mit Licht, mit PC ohne Licht und ohne PC und ohne Licht durchgeführt (vgl. Anhang 4.7.3.1 und Anhang 4.7.3.2). In diesen Fällen konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Die Produktbildung wurde mit GC-FID verfolgt (vgl. Kapitel 3.14). Zur Quantifizierung wurde als interner Standard Naphthalin verwendet (Retentionszeit 10.932 min). Für Anilin und Nitrobenzol wurde eine Retentionszeit von 8.511 min und 9.819 min festgestellt (vgl. Anhang 4.7.3.3 und Anhang 4.7.3.4).

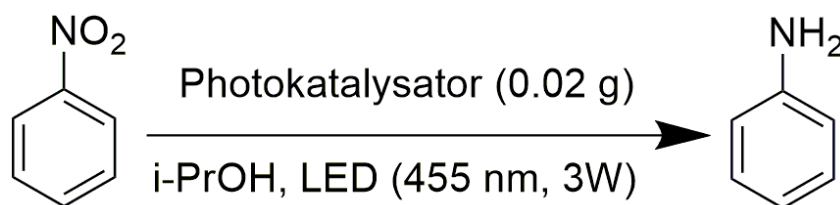


Abbildung 62: Reaktionsgleichung der Reduktion von Nitrobenzol ($c = 0.01$ mol/L) zu Anilin in Isopropanol (5 mL; Oxidation zu Aceton) mit einem heterogenen Photokatalysator; Reaktion nach [86]

Abbildung 63 zeigt die GC-Aufnahme von Reaktionslösungen mit TaON NT und Ta₃N₅ A. Es sind die Peaks von Naphthalin und Nitrobenzol erkennbar. Vergrößert

4 Ergebnisse und Diskussion

man nun den Ausschnitt zwischen 7 min und 10 min, stellt man fest, dass im Bereich von 8.511 min kein Peak verzeichnet werden kann. Das bedeutet, dass keine Produktbildung mit den verwendeten Photokatalysatoren erfolgt. Dies kann viele Ursachen haben. Es kann an den Materialeigenschaften der verwendeten PCs liegen, die eventuell weiter für diese Reaktion optimiert werden müssen. Es kann außerdem an den Reaktionsbedingungen selbst liegen, was in diesem Fall als unwahrscheinlich angesehen wird, da diese Reaktion bereits für CdS Nanopartikel erfolgreich durchgeführt wurde [86]. Ein weiterer Grund kann die Lage der Bandlücke der verwendeten PCs sein. Die angegebenen Nitroverbindungen sind in dem entsprechenden Lösungsmittel gemessen. Die Messung von Bandlückenpositionen erfolgt in der Literatur meist in Wasser. Da diese Lage von den gegebenen Oberflächenbedingungen abhängt, kann eine Änderung des Lösemittels drastische Unterschiede der tatsächlichen Lage der Bandlücken darstellen. Das heißt, dass eine Änderung des Lösemittels mit diesen PCs zum Erfolg führen könnte.

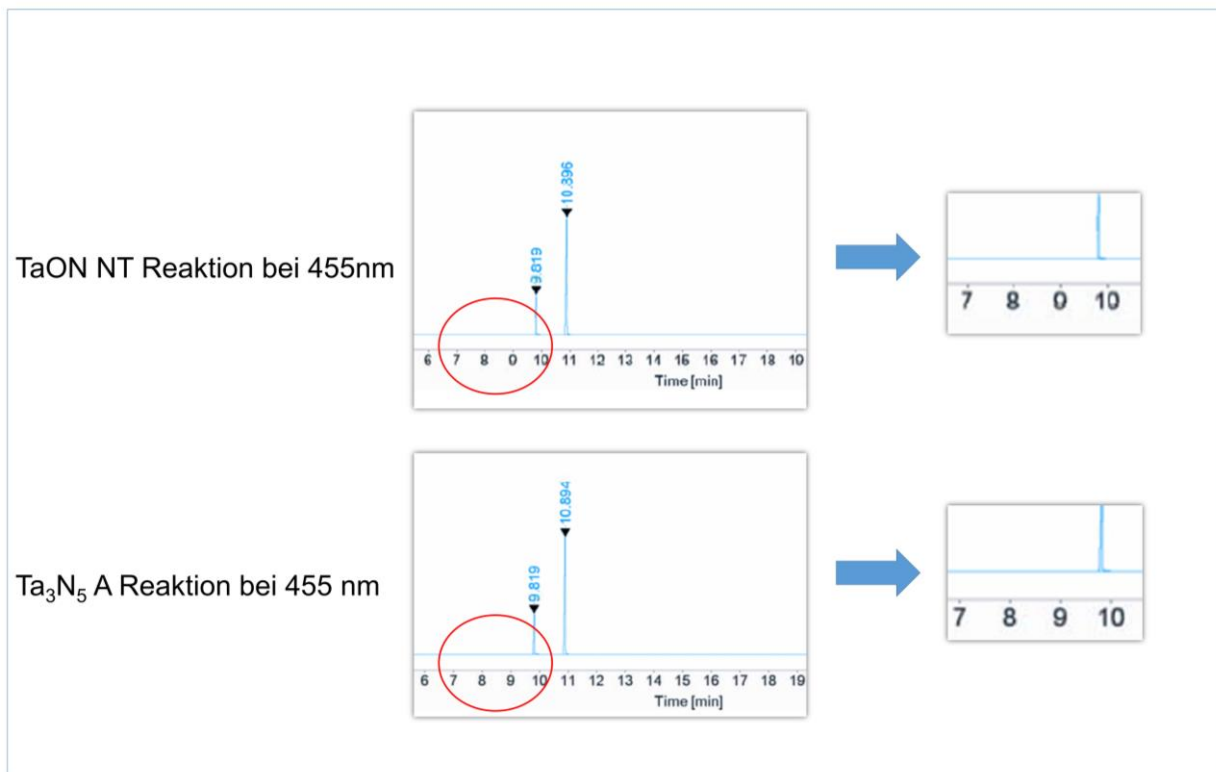


Abbildung 63: Gaschromatogramm der Reduktion von Nitrobenzol (Retentionszeit 9.82 min) zu Anillin (Retentionszeit 8.51) bei 455 nm mit TaON NT (oben) und Ta₃N₅ A (unten) als PC und mit Naphthalin (Retentionszeit 10.89 min) als internen Standard; mit einem roten Kreis gekennzeichnet die Vergrößerung der Retentionszeit von 7-10 min

4 Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der angegebenen Gründe ist es oft schwierig geeignete heterogene PCs für organische Reaktionen zu finden. Dies bedeutet aber nicht, dass der erfolglos eingesetzte PC für andere Reaktionen nicht geeignet ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, Photokatalysatoren für die heterogene Photokatalyse unter konstanten Bedingungen zu vergleichen und so gute Kandidaten für einen potenziellen Einsatz in heterogen katalysierten organischen Synthesen zu identifizieren. Des Weiteren wurden erste Versuche unternommen, die Eigenschaften getesteter Katalysatoren, wie Partikelgröße und die Bandlücke zu modifizieren und für die heterogene Photokatalyse zu optimieren.

Es wurde SnWO_4 durch klassische Festkörperreaktion und durch eine Fällungsreaktion hergestellt (Kapitel 4.1). Diese Verbindungen waren bereits bekannt, aber wurden bei nicht vergleichbaren Bedingungen auf ihre photokatalytische Leistungsfähigkeit getestet. Ein sinnvoller Vergleich mit der gleichen Reaktion wurde in dieser Arbeit durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die durch Festkörperreaktion hergestellten Verbindungen α - und β - SnWO_4 keine messbare Aktivität aufwiesen. SnWO_4 amorph (Fällungsreaktion) zeigte eine viel bessere photokatalytische Performance. Mit SnWO_4 amorph war es möglich nach 5 h 68 % MB abzubauen. Es handelte sich dabei um einen PC, der sehr einfach durch Fällung in Wasser hergestellt werden konnte. Dieses Material wird seit mehreren Jahren von Feldmann *et al.* optimiert und kam auch für medizinische Forschungen zum Einsatz. SnWO_4 amorph stellt somit einen leicht herzustellenden, in anderen Feldern erprobten Katalysator dar, der auch in der organischen Synthese zum Einsatz kommen kann.

Des Weiteren wurde PbTiO_3 als Vertreter der Perowskite durch klassische Festkörperreaktion hergestellt (Kapitel 4.2). Durch flux-Synthese konnte die Partikelgröße von PbTiO_3 verringert werden (PbTiO_3 flux). Die Substanzklasse der Perowskite ist interessant, da durch ferroelektrische Effekte die Ladungstrennung und somit die photokatalytische Performance verbessert werden konnte [94]-[98]. PbTiO_3 ist in der Lage, im Gegensatz zu vielen anderen Perowskiten, Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums zu absorbieren. Dies zeigen auch die DRS-Messungen. Für die synthetisierten PbTiO_3 -Materialien wurde eine Bandlücke von ca. 451 nm gemessen (vgl. Kap. 4.2.2). Basierend auf DFT-Kalkulationen von Rappe *et al.* wurde versucht durch eine Dotierung mit NiO die Polarisation in diesem Material zu erhöhen und dadurch die photokatalytische Performance zu erhöhen. Dies gelang bis zu einem Stoffmengengehalt von 3 %. Durch diese Maßnahme steigerte sich die

5 Zusammenfassung und Ausblick

photokatalytische Aktivität bis zum Maximalgehalt von 3 % NiO und war sogar höher als die des PbTiO_3 flux. Der aktivste PC war somit $\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$. Mit diesem Material war es möglich 36 % MB in 5.33 h abzubauen. Dieses Material ist daher auch ein interessanter Kandidat für die organische Synthese. Die Partikelgröße von $\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$ könnte zukünftig durch andere Synthesewege, wie flux-, oder Sol-Gel-Synthese verringert werden und so $\text{PbNi}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{2.97}$ für die Photokatalyse verbessert werden.

Als Vertreter des Strukturtyps der Pyrochlore wurde $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ mit $\Delta x = 0.2$ durch klassische Festkörpersynthese hergestellt (Kapitel 4.3). Diese Mischreihe wurde von 2012 von Taira *et al.* mit $\Delta x = 0.4$ synthetisiert und erfolgreich für die Wasserspaltung eingesetzt [112]. Für die Mischreihe $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ mit $\Delta x = 0.2$ konnte vegard'sches Verhalten festgestellt werden. Mit steigendem x , also bei der Substitution von Ta mit Nb wurde eine Verringerung der Bandlücke festgestellt. Diese Eigenschaft macht dieses Material für „band-gap engineering“ interessant. Zur Überprüfung der photokatalytischen Performance wurden Mischkristalle von $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ mit $\Delta x = 0.4$ untersucht. Alle getesteten Mischkristalle zeigten keinen MB-Abbau bei der verwendeten Testreaktion. Aus diesem Grund können diese Materialien für die Verwendung in organische Synthesen nicht empfohlen werden, da bei weitem vielversprechendere Verbindungen zu Verfügung stehen.

Außerdem wurden Vertreter des Culombit-Strukturtyps $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ mit $M = \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ durch klassische Festkörperreaktion synthetisiert (Kapitel 4.4). Diese weisen im Gegensatz zum Pyrochlor-Strukturtyp einen schichtartigen Aufbau auf, der sie interessant für die Photokatalyse macht. Durch den Einsatz verschiedener Übergangsmetalle konnten Bandlücken im kompletten sichtbaren Bereich beobachtet werden. Für $M = \text{Ni}$ und Fe konnten Absorptionen von d-d-Übergängen beobachtet werden und für $M = \text{Co}$ war die Absorption einer Metall-Ligand Ladungsübertragung sichtbar. Bei den Verbindungen $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ mit $M = \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ wurden sehr unterschiedliche photokatalytische Aktivitäten beobachtet. In der Literatur ist beschrieben, dass bei diesen Verbindungen der Übertrag eines Elektrons vom Sauerstoff auf die 4d-Orbitale des Nb^{5+} erfolgt. Bei struktureller Gleichheit und ähnlichen Materialeigenschaften der PCs würde dies bedeuten, dass bei einer Belichtungswellenlänge von 400 nm ähnliche photokatalytische Aktivitäten bei unterschiedlichem M^{2+} zu erwarten sind. Dies legt den Schluss nahe, dass das verwendete Metallkation doch einen Einfluss auf die Aktivität hat. Da die

5 Zusammenfassung und Ausblick

unterschiedliche Aktivität von vielen Faktoren, wie z. B. elektronische Struktur, spezifische Oberfläche und Defektkonzentration abhängen kann, sind zur abschließenden Beurteilung der Unterschiede weitere Untersuchungen in diesen Bereichen nötig. Der aktivste PC von $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ mit $M = \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ war SnNb_2O_6 . Mit diesem Material konnten nach 24 h Belichtung 77 % MB-abgebaut werden. Bei SnNb_2O_6 ist das freie Elektronenpaar Teil des Valenzbandes und kann sozusagen als Antenne für den Lichteinfang fungieren. Dies erklärt die hohe photokatalytische Aktivität dieser PCs. Mit einem MB-Abbau von 70 % nach 24 h liegt MnNb_2O_6 etwas unter der Aktivität von SnNb_2O_6 . Bei MnNb_2O_6 liegt kein freies Elektronenpaar vor. $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ mit $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ weisen geringere Aktivitäten als MnNb_2O_6 . $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ mit $M = \text{Sn}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ weisen Bandlückenenergien im Bereich des sichtbaren Spektrums auf und zeigen photokatalytische Aktivität beim Abbau von MB. Die Verbindungen sind also in der organischen Synthese einsetzbar. Es wurde versucht die Bandlücke dieser Verbindungen gezielt zu steuern und die Partikelgröße zu verringern, um die photokatalytische Performance weiter zu verbessern.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass bei Verbindungen des Culombit-Strukturtyps der Art $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ das Metallkation M^{2+} systematisch substituiert werden kann. Dies war bisher nur für $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_6$ mit $\Delta x = 0.25$ bekannt. Es konnten die Mischreihen $M_xT_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}; T = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$) mit $\Delta x = 0.1$ durch klassische Festkörpersynthese erfolgreich hergestellt werden (vgl. Kapitel 4.5). Die Zellvolumina der Mischkristalle wies in allen Fällen Vegard'sches Verhalten auf. $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ wurden weiter charakterisiert und mit $\Delta x = 0.2$ auf ihre photokatalytische Performance untersucht.

Durch die Substitution von Mn^{2+} durch Fe^{2+} in $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ konnte die Bandlückenenergie im gesamten sichtbaren Spektrum verschoben werden. Dies macht $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ für unterschiedliche photokatalytische Anwendungen bei varrierenden Wellenlängen geeignet. MnNb_2O_6 war in der Lage nach 24 h 70% MB abzubauen. Die getesteten $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Mischkristalle konnten im Mittel 44 % MB nach 24 h abbauen. D. h. man kann zwar die Bandlücke durch Substitution von Mn^{2+} durch Fe^{2+} im sichtbaren Bereich verschieben, muss aber Einschränkungen in der photokatalytischen Performance in Kauf nehmen. Bei $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ konnte nur eine geringe Verschiebung der Bandlücke von ca. 0.3 eV bei der Substitution von Mn^{2+} mit Ni^{2+} festgestellt werden. Mit MnNb_2O_6 als PC konnte nach 24 h 70% MB

5 Zusammenfassung und Ausblick

abgebaut werden. Die getesteten $Mn_xNi_{(1-x)}Nb_2O_6$ -Mischkristalle mit $\Delta x = 0.2$ waren in der Lage im Mittel 33 % MB nach 24 h abzubauen. Durch die ähnliche Bandlücke und der geringeren photokatalytischen Aktivität konnte kein klarer Vorteil von $Mn_xNi_{(1-x)}Nb_2O_6$ -Mischkristallen ggü. $MnNb_2O_6$ gefunden werden. Für zukünftige organische Synthesen kann $MnNb_2O_6$ statt $Mn_xNi_{(1-x)}Nb_2O_6$ empfohlen werden.

Mit Hilfe von Festkörperreaktionen hergestellte MNb_2O_6 mit $M = Sn, Mn, Ni, Co, Fe$ und $M_xT_{(1-x)}Nb_2O_6$ ($M = Mn, Ni; T = Fe, Ni, Co$) Mischkristalle wiesen aufgrund ihrer großen Partikelgröße und geringen Oberfläche vergleichsweise langsame photokatalytische Performance auf. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit eine hydrothermale Synthese mit geeigneten Precursors erfolgreich durchgeführt, um MNb_2O_6 Nanopartikel mit $M = Mn, Ni, Co, Fe$ herzustellen (vgl. Kapitel 4.6). Für die hydrothermale Synthese wurde als Precursor zum einen eine saure Nb^{5+} -Lsg. verwendet und zum anderen ein fester $Nb_2O_5 \cdot 3.2H_2O$ Precursor bei einem pH -Wert von 10 und 11.6. Die Bildung von MNb_2O_6 Nanopartikel erfolgte bei $M = Mn, Ni, Co, Fe$ zum Teil bei unterschiedlichen Precursoren. Um zu klären, warum dies der Fall ist, wären weitere mechanistische Studien nötig. Es wird vermutet, dass die Produktbildung von pH -Wert und der Löslichkeit von den entsprechenden Metallhydroxiden abhängt. Da bei der Synthese keine Additive zur Größenkontrolle verwendet wurden, erhielt man Agglomerate von Nanopartikeln. Zur Erhöhung der Kristallinität wurden die Syntheseprodukte einem 20-minütigen Tempervorgang bei $800^\circ C$ unterzogen. Zur weiteren Untersuchung wurden die Nanopartikel $MnNb_2O_6^{HTS, pH = 11.6}$, $NiNb_2O_6^{HTS, pH = 10}$, $CoNb_2O_6^{HTS, pH = 10}$ und $FeNb_2O_6^{HTS, pH = 11.6}$, die dem vorhergenannten Tempervorgang unterzogen wurden, verwendet.

Die Absorptionseigenschaften änderten sich durch die unterschiedliche Synthesemethode im Vergleich zur Festkörpersynthese in geringem Maße. Jedoch konnte die photokatalytische Performance drastisch erhöht werden. So konnte mit $MnNb_2O_6^{HTS, pH = 11.6}$ nach ca. 3 h ein MB-Abbaugrad von 72 % erreicht werden und für $NiNb_2O_6^{HTS, pH = 10}$, $CoNb_2O_6^{HTS, pH = 10}$ und $FeNb_2O_6^{HTS, pH = 11.6}$ ein Abbaugrad von 58 %, 45 % und 65 %. Die getesteten Nanopartikel können also alle für den Einsatz als heterogener PC in organischen Synthesen empfohlen werden. Es ist wahrscheinlich, dass durch diesen Syntheseweg zukünftig auch Mischphasen aus Kapitel 4.5 optimiert werden können. Man könnte also auf einfache Weise Culombit-Verbindungen mit variablen Absorptionseigenschaften und guter photokatalytischer Performance herstellen. Dies macht diese Verbindungen zu heißen Kandidaten für

5 Zusammenfassung und Ausblick

den Einsatz in der heterogenen Photokatalyse unter unterschiedlichsten Randbedingungen.

Zur Herstellung von TaON und Ta₃N₅ wurden mit der Apparatur aus Kapitel 3.8 die Reaktionsparameter ermittelt. Gelbes β-TaON (TaON NT) konnte nach 2h bei 800°C und einem NH₃-Durchfluss von 10 L/h phasenrein erhalten werden. Dies gelang für grünes β-TaON (TaON HT) nach 12 h bei 1000°C, einem NH₃-Durchfluss von 10 L/h und einem O₂-Durchfluss von 0.3 L/h. TaON wurde erstmals durch eine klassische Festkörpersynthese aus Ta₂O₅ und Ta₃N₅ synthetisiert (TaON FK). Die Absorptionseigenschaften von TaON NT und TaON HT stimmten gut mit vergleichbaren literaturbekannten Werten überein. Die Bandlücken von TaON FK ist vergleichbar mit der Bandlücke von TaON HT. Als aktivster Photokatalysator wurde TaON NT identifiziert. TaON NT war TaON HT, aufgrund der erhöhten Defektkonzentration von TaON HT, und TaON FK 950°C 19d vermutlich aufgrund seiner geringeren Oberfläche überlegen. TaON NT war in der Lage nach 5 h 70 % MB zu zersetzen. Aufgrund der hohen Aktivität kann TaON NT für den Einsatz in der organischen Synthese empfohlen werden.

Die Herstellung von Ta₃N₅ gelang nach 14 h bei 800°C und einem NH₃-Durchfluss von 10 L/h phasenrein (Ta₃N₅ A). Durch die Verwendung von amorphem Ta₂O₅·3.7 H₂O als Edukt konnte Ta₃N₅ (Ta₃N₅ B) mit verringerter Partikelgröße hergestellt werden. Bei Ta₃N₅ B war die Partikelgröße mit 20 nm um 25 nm kleiner als bei Ta₃N₅ A mit 45 nm. Dies hatte eine Blauverschiebung der Bandlücke für Ta₃N₅ B von 35 nm zur Folge. Diese Verringerung der Partikelgröße hatte eine Verbesserung der photokatalytischen Performance von 6 % in der ersten Stunde zur Folge. Dies macht Ta₃N₅ B zum effektivsten PC für den Abbau von MB, der in dieser Arbeit getestet wurde. Ta₃N₅ B war in der Lage nach 5 h 98 % MB abzubauen. Aufgrund der herausragenden Aktivität von TaON und Ta₃N₅ wurde versucht eine Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin in Isopropanol bei 455 nm zu katalysieren. Dazu wurde zunächst TaON NT und Ta₃N₅ A verwendet. Trotz laut Literatur passendem Potential der PCs und Edukte konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Dies kann an der Änderung der Lage der Bandlücke der PCs in Isopropanol im Vergleich zu Wasser liegen. Nichtsdestotrotz weisen TaON und Ta₃N₅ eine hohe photokatalytische Aktivität auf und sollten auf alle Fälle für den Einsatz in organischen Synthesen in Betracht gezogen werden. Es gilt nur geeignete Reaktionen zu finden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Es ist bekannt, dass sich ein guter Photokatalysator durch verschiedene Eigenschaften auszeichnet. Dazu zählen z. B., das Vorliegen einer Schichtstruktur, eine geringe Partikelgröße und hohe Oberfläche, eine niedrige Konzentration an Defekten etc. In dieser Arbeit wurden Kandidaten identifiziert, die anhand dieser Kriterien als Photokatalysator in Frage kommen. Für den Einsatz in der organischen Photokatalyse gibt es weitere Eigenschaften, die für den Erfolg einer Reaktion relevant sind. Dazu zählen die Bandlückenenergie und die Lage der Bandlücke. Während die Lage der Bandlücke gut bestimmbar ist, ist dies bei der Lage der Bandlücke nicht so einfach. Dies liegt daran, dass diese nicht nur von Materialeigenschaften abhängt, sondern auch von Reaktionsmedium (Lösungsmittel, *pH*-Wert, Edukte etc.). Zukünftige Untersuchungen könnten auf die Bestimmung der Lage der Bandlücke abzielen. Dies könnte z. B. durch die Herstellung geeigneter Halbleiterelektroden und elektrochemischer Impedanzspektroskopie realisiert werden. So wäre man in der Lage Photokatalysatoren weiter zu charakterisieren und die Eignung spezifisch für eine gewünschte Reaktion zu untersuchen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] P. Bosshard, "An Assessment of Solar Energy Conversion Technologies and Research Opportunities", Stanford University, Global Climate Change & Energy Project, **2006**, 13.
- [2] H. Zhang, M. Bayne, S. Fernando, B. Legg, M. Zhu, R. L. Penn, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 17704-17710.
- [3] R. S. Knox, Theory of Excitons. In *Solid State Physics Supplement 5*, Academic Press: New York, **1963**.
- [4] X. Zhou, G. Liu, J. Yu, W. Fan, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 21337-21354.
- [5] K. E. Karakitsou, X. E. Verykios, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 1184-1189.
- [6] A. J. Bard, M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 141-145.
- [7] K. Sayama, H. Arakawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 1647-1654.
- [8] H. Kato; H. Kobayashi; A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 12441-12447.
- [9] A. Kudo; Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 253-278.
- [10] Z. Zou; J. Ye; K. Sayama; H. Arakawa, *Nature*, **2001**, 414, 625-627.
- [11] K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, D. Duonghong, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1981**, 20, 987-988.
- [12] D. Duonghong, E. Borgarello, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 4685-4690.
- [13] H. Liu, J. Yuan, W. Shangguan, Y. Teraoka, *J. Phys. Chem. C, Vol.*, **2008**, 112, 8521-8523.
- [14] J. Xu, C. Pan, T. Takata, K. Domen, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 7191-7194
- [15] J. Yin, Z. Zou, J. Ye, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 4936-4941.
- [16] G. L. Guerrini, E. Peccati, International RILEM Symposium on Photokatalysis, *Environment and Construction Materials*, Florenz, Italien, **2007**, 179-186.
- [17] T. Maggos, A. Plassais, J. G. Bartzis, C. Vasilakos, N. Moussiopoulos, L. Bonafous, *Environ. Monit. Assess.*, **2008**, 136, 35-44.
- [18] G. L. Guerrini, *Construct. Build. Mat.*, **2012**, 27, 165-175.
- [19] M. M. Ballari, H. J. H. Brouwers, *J. Hazard. Mat.*, **2013**, 254-255, 406-414.
- [20] M. Gallus *et al.*, *Build Environ.*, **2015**, 84, 125-133.
- [21] E. Boonen *et al.*, *J. Environ. Manage.*, **2015**, 84, 125-133.
- [22] S.-W. Cao, J. Fang, M. M. Shahjamali, Z. Wang, Z. Yin, Y. Yang, F. Y. C. Boey, J. Barber, S. C. J. Loo, C. Xue, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 7229-7235.

6 Literaturverzeichnis

- [23] M. J. Ruedas-Rama, J. D: Walters, A. Orte, E. A. H. Hall, *Anal. Chim. Acta*, **2012**, *751*, 1-23.
- [24] Z. Shan, W. Wang, X. Lin, H. Ding, F. Huang, *J. Solid State Chem.*, **2008**, *181*, 1361-1366.
- [25] R. Ullah, J. Dutta, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *156*, 194-200.
- [26] J. Ungelenk, C. Feldmann, *Appl. Catal., B*, **2011**, *102*, 515-520.
- [27] Z. Yi, J. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S. Ouyang, H. Stuart-Williams, H. Yang, J. Cao, W. Luo, Z. Li, Y. Liu, R. L. Withers, *Nat. Mater.*, **2010**, *9*, 559-563.
- [28] F. Y. Xiao, J. Xing, L. Wu, Z. P. Chen, X. L. Wang, H. G. Yang, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 10687-10690.
- [29] W. Wu, S. Liang, Z. Ding, H. Zheng, L. Wu, *Solid State Sci.*, **2011**, *13*, 2019-2023.
- [30] S. Liang, L. Wu, J. Bi, W. Wang, J. Gao, Z. Li, X. Fu, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 1446-1448.
- [31] Q. Xiao, Q. Zhou, J. Zhang, L. Ouyang, *J. Alloys Compd.*, **2009**, *468*, L9-L12.
- [32] S. Liang, R. Liang, L. Wen, R. Yuan, L. Wu, X. Fu, *Appl. Catal. B*, **2012**, *125*, 103-110.
- [33] L. Li, X. Liu, Y. Zhang, N. T. Nuhfer, K. Barmak, P. A. Salvador, G. S. Rohrer, *ASC Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 5064-5071.
- [34] E. L. Cates, M. Cho, J.-H. Kim, *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, *45*, 3680-3686
- [35] A. Mills, C. O'Rourke, *Green*, **2011**, *1*, 105-113.
- [36] X. Yan, T. Ohno, K. Nishijima, R. Abe, B. Ohtani, *Chem. Phys. Letts.*, **2006**, *429*, 606-610.
- [37] C. O'Rourke, A. Mills, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2010**, *216*, 261-267.
- [38] Zhang, N.; Liu, S.; Fu, X.; Xu, Y.-J., *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 5042-5052.
- [39] Cermenati, L.; Richter, C.; Albin, A., *Chem. Commun.*, **1998**, 805-806.
- [40] F. Soana, M. Sturini, L. Cermenati, A. Albin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 699-704.
- [41] K. Kočí, L. Obalová, L. Matějová, D. Plachá, Z. Lacný, J. Jirkovský, O. Šolcová, *Appl. Catal., B*, **2009**, *89*, 494-502.
- [42] G. R. Dey, *J. Nat. Gas Chem.*, **2007**, *16*, 217-226.
- [43] P. Esser, B. Pohlmann, H.-D. Scharf, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 2093 – 2108.
- [44] P. Esser, B. Pohlmann, H.-D. Scharf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2009 –2023.
-

6 Literaturverzeichnis

- [45] G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano, *Chem. Commun.*, **2007**, 3425 – 3437.
- [46] M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albinì, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2725 – 2756.
- [47] S. Protti, M. Fagnoni, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2009**, 8, 1499 – 1516.
- [48] C. Liu, W. Zhao, Y. Huang, H. Wang, B. Zhang, *Tetrahedron, A*, **2015**, 71, 4344-4351.
- [49] P. Riente, A. M. Adams, J. Albero, E. Palomares, M. A. Pericàs, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 1-5.
- [50] A. Pfitzner, P. Pohla, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 1157-1159.
- [51] S. Dankesreiter, Dissertation, Universität Regensburg, **2013**.
- [52] S. Földner, P. Pohla, H. Bartling, S. Dankesreiter, R. Stadler, M. Gruber, A. Pfitzner, B. König, *Green Chem.*, **2011**, 13, 640-643.
- [53] M. Cherevatskaya, M. Neumann, S. Földner, C. Harlander, S. Kümmel, S. Dankesreiter, A. Pfitzner, K. Zeitler, B. König, *Angew. Chem.*, **2012**, 51, 4062-4066.
- [54] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, 238, 37-38.
- [55] H. Kisch, *Angew. Chem.*, **2013**, 52, 812-847.
- [56] H. Ibach, H. Lüth, The Electronic Bandstructure of Solids. In *Solid-State Physics - An Introduction to Principles of Materials Science*, Springer-Verlag: Berlin, **2010**, pp 159-189.
- [57] U. Müller, Molecular Orbital Theory and Chemical Bonding in Solids. In *Inorganic Structural Chemistry*, 2 ed.; John Wiley & Sons, Ltd: **2007**, pp 85-102.
- [58] H. Ibach, H. Lüth, Semiconductors. In *Solid-State Physics*, Springer Berlin Heidelberg: **2009**, pp 419-515.
- [59] M. S. Hybertsen, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 72, 1514-1517.
- [60] S. E. Rasmussen, *Powder Diffr.*, **2003**, 18, 281-284.
- [61] J.-G. Li, T. Ishigaki, X. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 4969-4976.
- [62] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, E. P. Meagher, *Z. Kristallogr.*, **1972**, 136, 273-281.
- [63] S. Dankesreiter, A. Eisenhofer, M. Cherevatskaya, A. Pfitzner, Heterogeneous Semiconductor Photocatalysis. In *Chemical Photocatalysis*, König, B., Ed. de Gruyter: Berlin, **2013**, pp 211-245.
- [64] Y. Xu, M. A. A. Schoonen, *Am. Mineral.*, **2000**, 85, 543-556.
-

6 Literaturverzeichnis

- [65] W. Bludau, Elektronische Eigenschaften Undotierter und Dotierter Halbleiter. In *Halbleiter - Optoelektronik: Die physikalischen Grundlagen der LED's, Diodenlaser und pn-Photodioden*, Carl Hanser Verlag: München, **1995**, pp 22-40.
- [66] R. Beranek, *Adv. Phys. Chem.*, **2011**, 2011, 1-20.
- [67] D. D: Mcdonald, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 1376-1388.
- [68] B.-Y. Chang, S.-M. Park, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2010**, 3, 207-229.
- [69] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, "Electrochemical Impedance Spectroscopy" in: *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications 2dn Edition*, Wiley-Interscience, Hoboken, **2005**.
- [70] L. A. Coldren, S. W. Corzine, M. L. Mašanović, Gain and Current Relations. In *Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2012**, pp 157-246.
- [71] D. Philip Colombo Jr, K. A. Roussel, J. Saeh, D. E. Skinner, J. J. Cavaleri, R. M. Bowman, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 232, 207-214.
- [72] A. Kelly, K. M. Knowles, Crystal Interfaces. In *Crystallography and Crystal Defects*, John Wiley & Sons, Ltd: **2012**, pp 391-433.
- [73] Y. Hosogi, Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1299-1307.
- [74] S. W. Kennedy, P. K. Schütz, P. G. Slade, E. R: T. Tiekink, *Z. Kristallogr.*, **1987**, 180, 211-217.
- [75] W. Jeitschko, A. W. Sleight, *Acta Cryst. B.*, **1972**, 28, 3174-3178.
- [76] J. Ungelenk, C. Feldmann, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2011**, 102, 515-520.
- [77] D. Arney, T. Watkins, P. A. Maggard, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2011**, 1483-1489.
- [78] W. Wu, S. Liang, Z. Ding, H. Zheng, L. Wu, *Solid State Sci.*, **2011**, 13, 2019-2023.
- [79] H. Tong, J. Ye, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 1473-1480.
- [80] K. Maeda, N. Nishimura, K. Domen, *Appl. Cata., A*, **2009**, 370, 88-92.
- [81] M. Hara, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen, *Catal. Today*, **2004**, 90, 313-317.
- [82] E. Orhan, F. Tessier, R. Marchand, *Solid State Sci.*, **2002**, 4, 1071-1076.
- [83] D. Yokoyama, H. Hashiguchi, K. Maeda, T. Minegishi, T. Takata, R. Abe, J. Kubota, K. Domen, *Thin Solid Films*, **2011**, 519, 2087-2092.
- [84] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Physik*, **1931**, 12, 593.
-

6 Literaturverzeichnis

- [85] A. Mills, C. Hill, P. K. J. Robertson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2012**, 237, 7-23.
- [86] P. Eskandari, F. Kazemi, Z. Zand, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2014**, 274, 7-12
- [87] CrysAlisPro, Softwarepaket, Version 171.38.37b, Rigaku Oxford Diffractionss, Abingdon, England **2006**.
- [88] W. Jeitschko, A. W. Sleight, *Acta Cryst. B*, **1972**, 30, 2088-2094.
- [89] I.-S. Cho, C. H. Kwak, D. W. Kim, S. Lee, K. S. Hong, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 10647-10653.
- [90] J. Ungelenk, C. Feldmann, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7838.
- [91] J. Ungelenk, C. Seidl, E. Zittel, S. Roming, U. Schepers, C. Feldmann, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6600.
- [92] . Shirane, R. Pepinsky, B. C. Frazer, *Acta Cryst.*, **1956**, 9, 131-140.
- [93] C. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Domen, *Angew. Chem.*, **2015**, 127, 2998-3002.
- [94] V. K. Yarmarkin, B. M. Gol'tsman, M. M. Kazanin, and V. V. Lemanov, *Phys. of Solid State*, **2000**, 42, 511.
- [95] K. K. Uprety, L. E. Ocola, and O. Auciello, *J. Appl. Phys.*, **2007**, 102, 084107.
- [96] Y. Inoue, K. Sato, K. Sato, and H. Miyama, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 2809.
- [97] A. M. Glass, D. V. D. Linde, and T. J. Negran, *Appl. Phys. Lett.*, **1974**, 25, 233.
- [98] P. S. Brody, *Solid State Communications*, **1973**, 12, 673.
- [99] I. E. Castelli, K. S. Thygesen, K. W. Jacobsen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2013**, Vol. 1523.
- [100] D. G. Porob, P. A. Maggard, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 970-972.
- [101] A. B. Posadas, C. Lin, A. A. Demkov, S. Zollner, *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 103, 142906, 1-4.
- [102] I. Grinberg, D.V. West, M. Torres, G. Gou, D. M. Stein, L. Wu, G. Chen, E. M. Gallo, A. R. Akbashev, P. K. Davies, J. E. Spanier, A. M. Rappe, *Nature*, **2013**, 503, 509-516.
- [103] T. Onishi, *Top. Catal.*, **2010**, 53, 566-570.
- [104] T. Qi, I. Grinberg, A. M. Rappe, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **2011**, 83, 224108, 1-6.
- [105] J. W. Bennett, I. Grinberg, A. M. Rappe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17409-17412
- [106] O. J. Velikokhatnyi, P. N. Kumta, *Physica B*, **2009**, 1737-1745.
-

6 Literaturverzeichnis

- [107] S. Shen, J. Shi, P. Guo, L. Guo, *Int. J. Nanotechnol*, **2011**, 8, 523-590.
- [108] Y. Hosogi, Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1299-1307.
- [109] Q. Xiao, Q. Zhou, J. Zhang, L. Ouyang, *J. of Alloys and Comp.*, **2009**, 468, L9-L12.
- [110] F. Brisse, D. J. Steward, V. Seidl, O. Knop, *Canadian J. of Chem.*, **1972**, 50, 3648-3666.
- [111] L. P. Cruz, J.-M. Savariault, J. Rocha, J.-C. Jumas, J. D. Pedrosa de Jesus, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 156, 349-354.
- [112] N. Taira, T. Kakinuma, *J. Ceramic Soc. Japan*, **2012**, 11, 120, 551-553.
- [113] L. Vergard, *Zeitschrift für Physik*, **1921**, 5, 1, 17-26.
- [114] T.S. Ercit, P. Cerny, *Can. Mineral.*, **1988**, 26, 899-903.
- [115] H. Weizel, *ZAAC*, **1971**, 380, 119-230.
- [116] R. Wichmann, H. Müller-Buschbaum, *ZAAC*, **1983**, 503, 101-105.
- [117] H. Weitzel, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem*, **1976**, 144, 238-258.
- [118] P. Bordet, A. Mc Hale, A. Santoro, R. S. Roth, *J. Solid State Chem.*, **1986**, 64, 30-46.
- [119] W. Wu, S. Liang, Z. Ding, H. Zheng, L. Wu, *Solid State Sci.*, **2011**, 13, 2019-2023.
- [120] S. Liang, L. Wu, J. Bi, W. Wang, J. Gao, Z. Li, X. Fu, *Chem. Comm.*, **2010**, 46, 1446-1448.
- [121] H. Tong, J. Ye, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 1473-1480.
- [122] Y. Inoue, O. Hayashi, K. Sato, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1990**, 86, 2277-2282.
- [123] J. H. Ye, Z. G. Zou, A. Matsushita, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2003**, 28, 6, 651-655.
- [124] W. Zhang, X. Sun, B. Chen, *Adv. Mater. Reserch*, **2010**, 113-116, 2021-2024.
- [125] N. Zhang, J. Brugger, B. Etschmann, Y. Ngothai, D. Zeng, *PLoS One*, **2015**, 1-23.
- [126] W. Liu W, A. Migdisov, *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2012**; 94, 276–290.
- [127] C. Balamurugan, A. R. Maheswari, D. W. Lee, *Sens. Actuators B: Chem.*, **2014**, 205, 289-297.

6 Literaturverzeichnis

- [128] M. S. Wagh, G. H. Jain, D. R. Patil, S. A. Patil, L. A. Patil, *Sens. Actuators B: Chem.*, **2007**, *122*, 357–364.
- [129] H.-S. Ra, *Dissertation*, **2009**, Saarbrücken, S. 99.
- [130] W. Hu, Y. Zhao, Z. Liu, C. W. Dunnill, D. H. Gregory, Y. Zhu, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 5657-5665.
- [131] H. Dong, G. Chen, J. Sun, C. Li, Y. Hu, Z. Han, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 11826-11830.
- [132] K. Gelderman, L. Lee, S. W. Donne, *J. Chem. Educ.*, **2007**, *84*, 685-688.
- [133] Asahi *et al.*, *Science*, **2001**, *293*, 269.
- [134] G. Liu *et al.*, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 1266.
- [135] A. Mukherji, R. Marschall *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 126.
- [136] S. Hara, M. Yoshimizu, S. Tanigawa, L. Ni, B. Ohtani, H. Irie, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 17458.
- [137] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 253.
- [138] J. Z. Bloh, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 25558.
- [139] P. Wang, L. Schwertmann, R. Marschall, M. Wark, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 8815.
- [140] L. Schwertmann, A. Grünert, A. Pougin, C. Sun, M. Wark, R. Marschall, *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*, 905.
- [141] R. Marschall, L. Wang, *Catal. Today*, **2014**, *225*, 111.
- [142] C. A. dos Santos, L. I. Zawislak, E. J. Kinast, V. Antonietti, J. B. M. da Cunha, *Braz. J. Phys.*, **2001**, *31*, 4, 616-631.
- [143] V. D. Mello, L. I. Zawislak, J. B. Marimon da Cunha, E. J. Kinast, J. B. Soares, C. A. dos Santos, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1999**, 846-847.
- [144] S. R. de Oliveira Neto, E. J. Kinast, M. A. Gusmao, C. A. dos Santos, O. Isnard, J. B. M. da Cunha, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2012**, *324*, 3245-3251.
- [145] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **1976**, *A32*, 751-767.
- [146] C. Tealdi, M. C. Mozzati, L. Malavasi, T. Ciabattini, R. Amantea, C. B. Azzoni, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 4056-4061.
- [147] N. Uekawa, T. Kudo, F. Mori, Y. J. Wu, K. Kakegawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *264*, 378-384.
- [148] Y. Su, X. Xin, Y. Wang, T. Wang, X. Wang, *Chem. Comm.*, **2014**, *50*, 4200-4202.
-

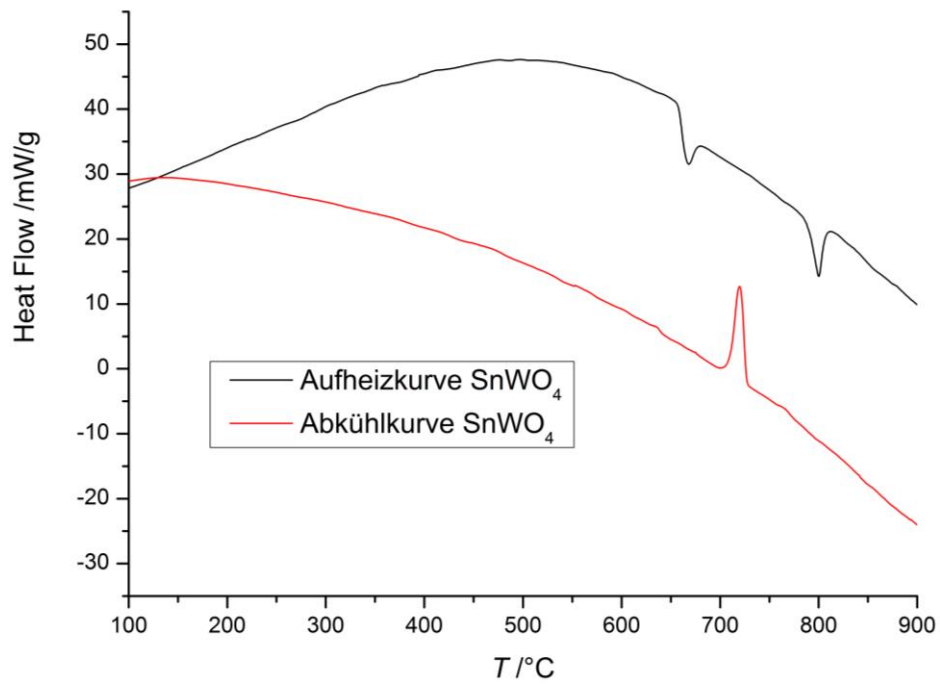
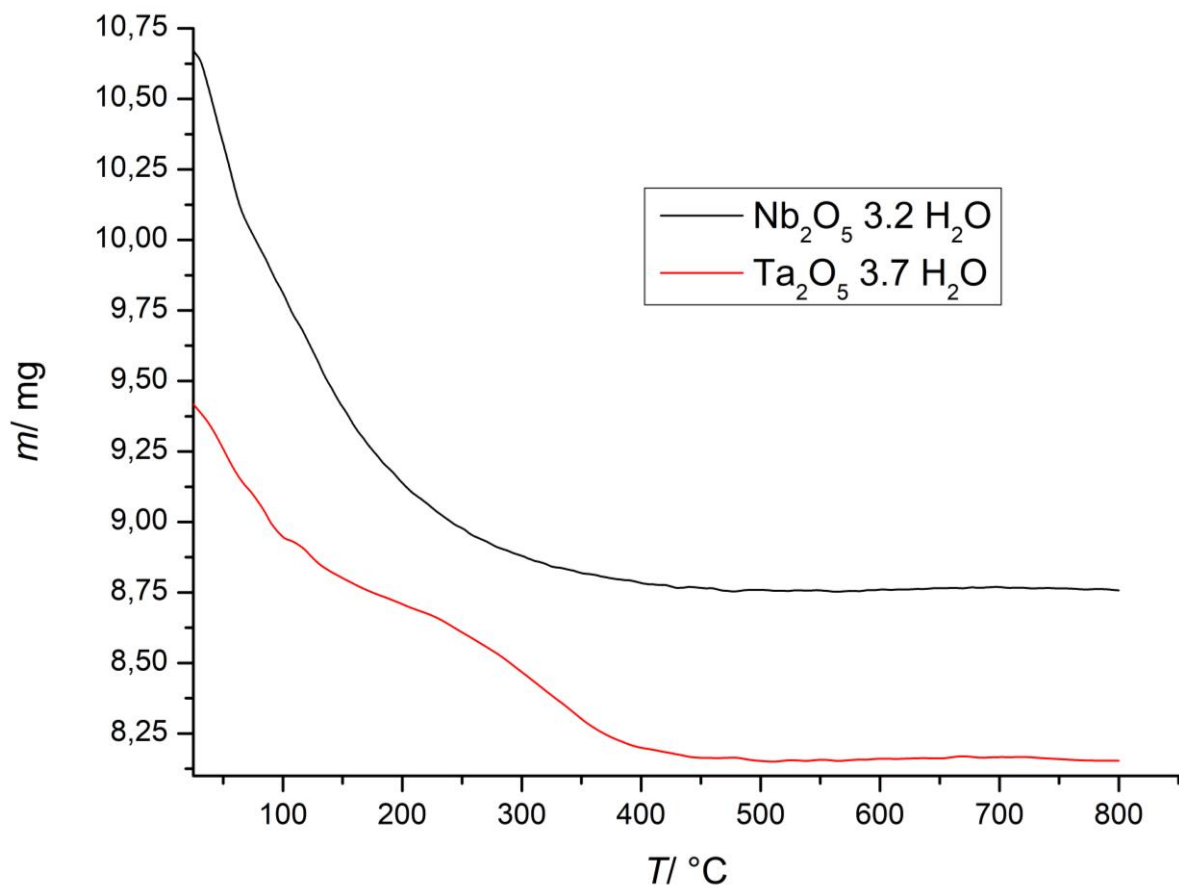
6 Literaturverzeichnis

- [149] S. Liang, S. Zhu, Y. Chen, W. Wu, X. Wang, L. Wu, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 2670-2678.
- [150] S. Lei, C. Wang, D. Guo, X. Gao, D. Cheng, J. Zhou, B. Cheng, Y. Xiao, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 52740-52748.
- [151] Waring *et al.*, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, **1973**, *77*, 705.
- [152] N. Terao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1965**, *4*, 8.
- [153] K. Kitayama, *Chem. Lett.*, **1991**, 207
- [154] M. Weißhaupt, J. Strähle, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1977**, *429*, 261-269
- [155] N. E. Brese M. O'Keeffe, P. Rauch, F. J. DiSalvo, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Commun.*, **1991**, *47*, 2291-2264.
- [156] N. C. Stephenson, R. S. Roth, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1971**, *27*, 1037-1044.
- [157] T. Chihi, M. Fatmi, M. Guemmaz, J. C. Parlebas, *ISRN Metallurgy*, **2012**, 1-7.
- [158] S. Chen, L.-W. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, *99*, 222103, 1-3.
- [159] E. Guenther, M. Jansen, *Mater. Res. Bull.*, **2001**, *36*, 1399-1405.
- [160] Y. Chen, S. Liang, L. Wen, W. Wu, R. Yuan, X. Wang, L. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 12742-12747.
- [161] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 7851-7861.
- [162] H. Schilling, A. Stork, E. Irran, H. Wolff, T. Bredow, R. Dronskowski, M. Lerch, *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 2989-2992.
- [163] S. Cosgun, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2016**, 31-63.
- [164] E. Orhan, F. Tessier, R. Marchand, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1071-1076.
- [165] Q. Zhang, L. Gao, *Langmuir*, **2004**, *20*, 9821-9827.
- [166] Z. Wang, J. Hou, S. Jiao, K. Huang, H. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 21972-21978.
- [167] S. Chen, S. Shen, G. Liu, Y. Qi, F. Zhang, C. Li, *Angew. Chem.*, **2015**, *127*, 3090-3094.
- [168] S. Li, J. Zhang, S. Hu, K. Xu, W. Jiang, J. Liu, *J. Alloys Compd.*, **2017**, *695*, 1137-1144.
- [169] D. R. Jones, V. Gomez, J. C. Bear, B. Rome, F. Mazzali, J. D. McGettrick, A. R. Lewis, S. Margadonna, W. A. Al-Masry, C. W. Dunnill, *Sci. Rep.*, **2017**, *7*, 4090, 1-16.
- [170] Y. T. Prabhu, K. V. Roa, V. S. S. Kumar, B. S. Kumari, *World Journal of Nano Science and Engineering*, **2014**, *4*, 21-28.
-

6 Literaturverzeichnis

- [171] B. Hu, F. Cai, H. Shen, M. Fan, X. Yan, W. Fan, L. Xiao, W. Shi, *Cryst. Eng. Comm.*, **2014**, 16, 9255-9265.
- [172] P. Scherrer, *Nach. Ges. Wissen. Göttingen, Math.-phys. Kl.*, **1918**, 98-101.
- [173] R. Manigandan, T. Dhanasekaran, A. Padmanaban, K. Giribabu, R. Suresh, V. Narayanan, *Nanoscal Adv.*, **2019**, 1, 1531-1540
- [174] R. D. Shannon, *Acta Cryst*, **1976**, A32, 751-767.
- [175] G. R. Rossman, B. L. Ehlmann, "Electronic Spectra of Minerals in the Visible and Near-Infrared Regions" in: *Remote Compositional Analysis*, Cambridge University Press, New York, **2019**, S. 3-20
- [176] R. Martens-Menzel, *Physikalische Chemie in der Analytik*, Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2011**, S. 153f
- [177] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2011**
- [178] <https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>
- [179] B. Ohtani, *Catalysts*, **2013**, 3, 942-953

7 Anhang

Anhang 3.2.1: DTA-Kurven von SnWO_4 Anhang 3.7.1: TG-Spektren von $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3.2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 3.7 \text{H}_2\text{O}$

7 Anhang

Tabelle 30: Gitterparameter des Reaktionsprodukts der α -SnWO₄ Synthese

	α -SnWO ₄	α -SnWO ₄ [88]
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten		
$a / \text{\AA}$	11.6533(6)	11.6486(7)
$b / \text{\AA}$	5.6291(3)	5.6270(3)
$c / \text{\AA}$	5.0008(2)	4.9973(3)
$V / \text{\AA}^3$	328.04(4)	327.56
Reflexe	71	
nicht indizierte Ref.	0	
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.04	
2Theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.037(5)	
FOM	115.1	

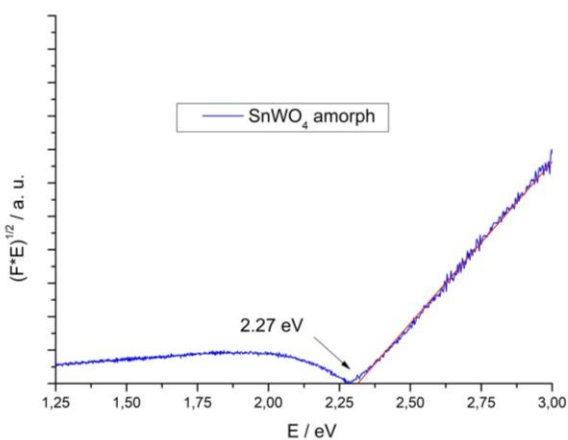
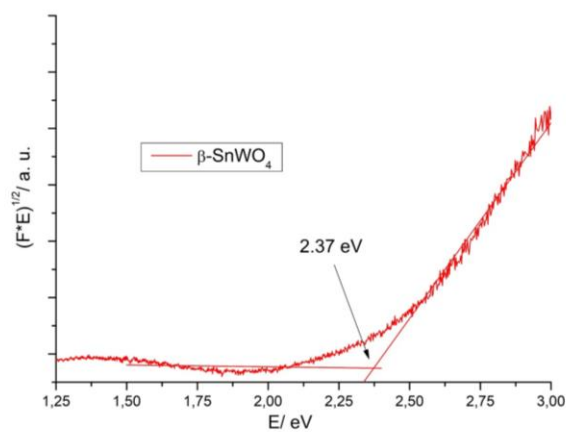
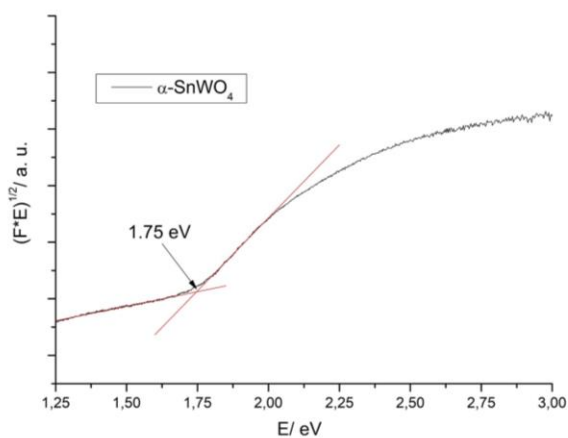
Tabelle 31: Gitterparameter der Reaktionsprodukte der β -SnWO₄ Synthese

	SnO + WO ₃	SnO ₂ + W +WO ₃	SnO ₂ + WO ₂	β -SnWO ₄ [75]
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch	kubisch
Gitterkonstanten				
$a / \text{\AA}$	7.3012(1)	7.3011(3)	7.2948(2)	7.2989
$V / \text{\AA}^3$	389.21(1)	389.19(3)	388.19(2)	388.84
Reflexe	39	36	37	
nicht indizierte Ref.	0	0	0	
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.01	0.03	0.02	
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.03973)	-0.121(3)	-0.1015(2)	
FOM	487.2	233.2	265.8	

7 Anhang

Tabelle 32: Gitterparameter von amorphem SnWO₄ nach 6 d bei 600 °C

	α -SnWO ₄ amorph 6 d 600 °C	α -SnWO ₄ [88]
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanen		
$a / \text{Å}$	11.6580(6)	11.6486(7)
$b / \text{Å}$	5.6322(3)	5.6270(3)
$c / \text{Å}$	5.0029(2)	4.9973(3)
$V / \text{Å}^3$	328.49(4)	327.56
Reflexe	64	
nicht indizierte Ref.	0	
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.04	
2Theta Nullpunkt / °	-0.046(3)	
FOM	95.8	



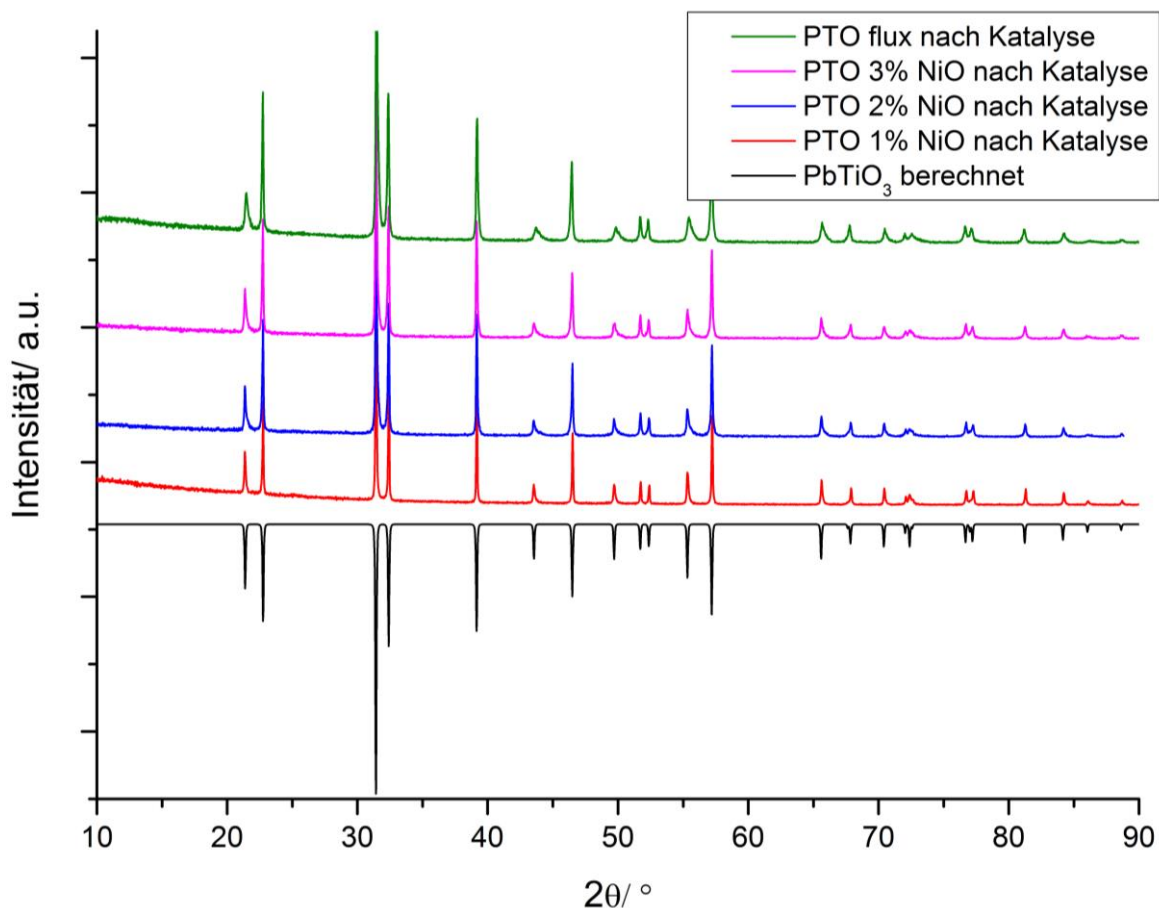
Anhang 4.1.2: Bestimmung der Bandlücke von SnWO₄

7 Anhang

Tabelle 33: Gitterparameter der $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ -Syntheseprodukte

	PbTiO_3 FK	PbTiO_3 flux	$\text{PbTi}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{2.99}$
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Gitterkonstanten			
$a / \text{Å}$	3.9002(3)	3.9047(4)	3.9033(4)
$c / \text{Å}$	4.1546(4)	4.1355(1)	4.1522(6)
$V / \text{Å}^3$	63.20(1)	63.05(2)	63.26(2)
c/a	1.0652	1.0591	1.0637
Reflexe	28	25	27
nicht indizierte Ref.	0	0	0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.01	0.04	0.05
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.0360(6)	0.006(9)	0.041(8)
FOM	999.9	70.4	86
	$\text{PbTi}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{2.98}$	$\text{PbTi}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{2.97}$	PbTiO_3 Lit. [92]
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Gitterkonstanten			
$a / \text{Å}$	3.9082(4)	3.9076(4)	3.904
$b / \text{Å}$	4.1502(5)	4.1392(9)	4.152
$V / \text{Å}^3$	63.39(2)	63.20(2)	63.28
c/a	1.0619	1.0593	1.0635
Reflexe	25	23	
nicht indizierte Ref.	0	0	
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.04	0.04	
2theta Nullpunkt / $^\circ$	0.018(7)	0.025(8)	
FOM	96.4	91.3	

7 Anhang



Anhang 4.2.1.1: Pulverdiffraktogramme von $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$ nach der Katalyse

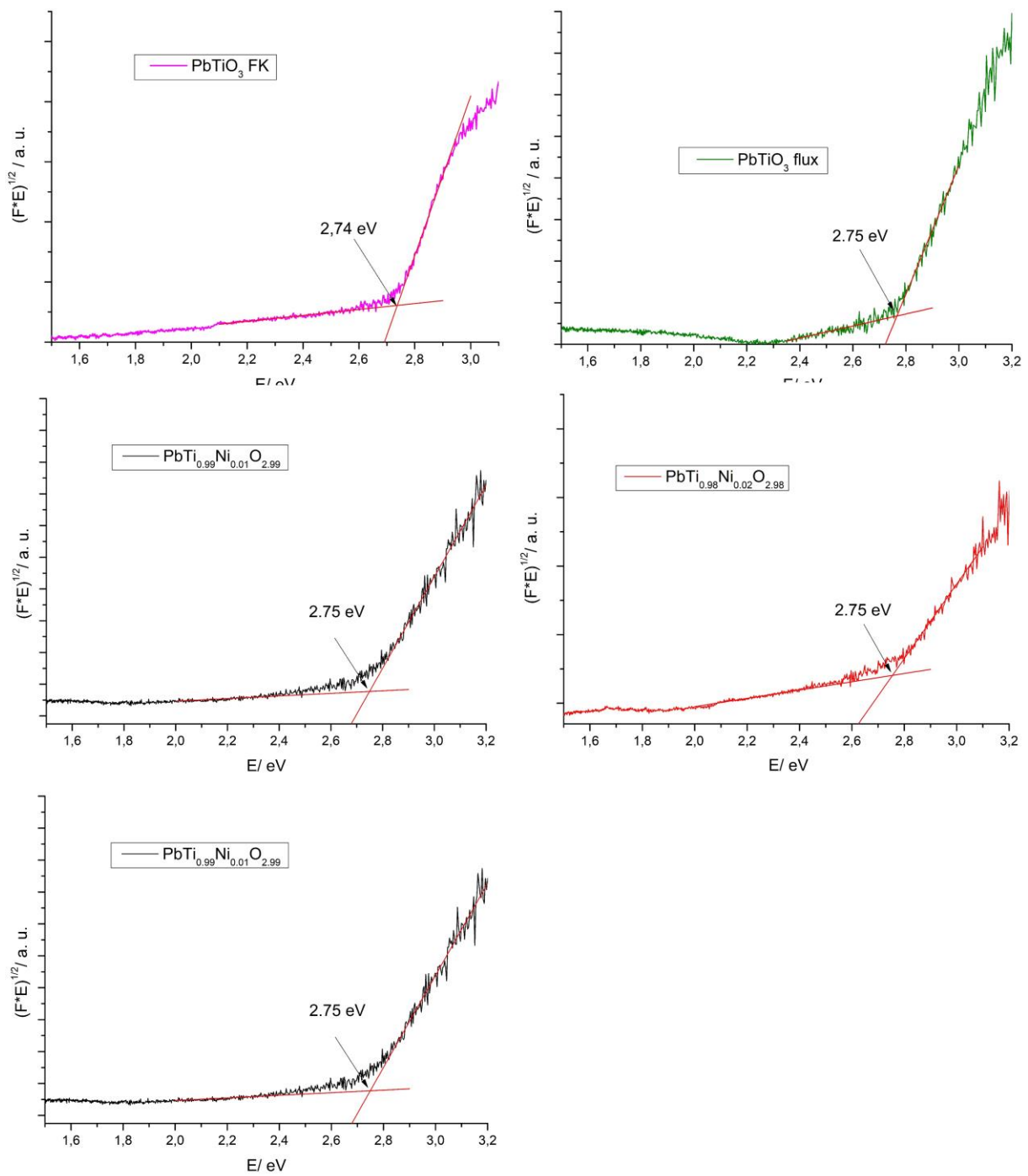
	PbTiO₃ FK	PbTiO₃ flux	PbTi_{0.99}Ni_{0.01}O_{2.99}
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	3.9005(5)	3.9076(3)	3.9002(3)
<i>c</i> / Å	4.1551(7)	4.1305(7)	4.1494(4)
<i>V</i> / Å ³	63.21(2)	63.07(2)	63.12(1)
Reflexe	28	21	25
nicht indizierte Ref.	0	0	0
Δ2θ / °	0.01	0.03	0.04
2theta Nullpunkt / °	0.017(1)	-0.002(6)	-0.024(6)
FOM	658.4	88.5	160.9

7 Anhang

	PbTi_{0.98}Ni_{0.02}O_{2.98}	PbTi_{0.97}Ni_{0.03}O_{2.97}	PbTiO₃ Lit. [92]
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	3.9018(3)	3.9028(3)	3.904
<i>b</i> / Å	4.1478(3)	4.1455(5)	4.152
<i>V</i> / Å ³	63.15(1)	63.24(1)	63.28
Reflexe	22	22	
nicht indizierte Ref.	0	0	
Δ2θ / °	0.02	0.02	
2theta Nullpunkt / °	-0.019(4)	-0.024(5)	
FOM	165.6	127.7	

Anhang 4.2.1.2: Ermittelte Zellparameter von PbTi_(1-x)Ni_xO_(3-x) nach der Katalyse

7 Anhang



Anhang 4.2.2: Ermittlung der Bandlückenenergie von $\text{PbTi}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_{(3-x)}$

7 Anhang

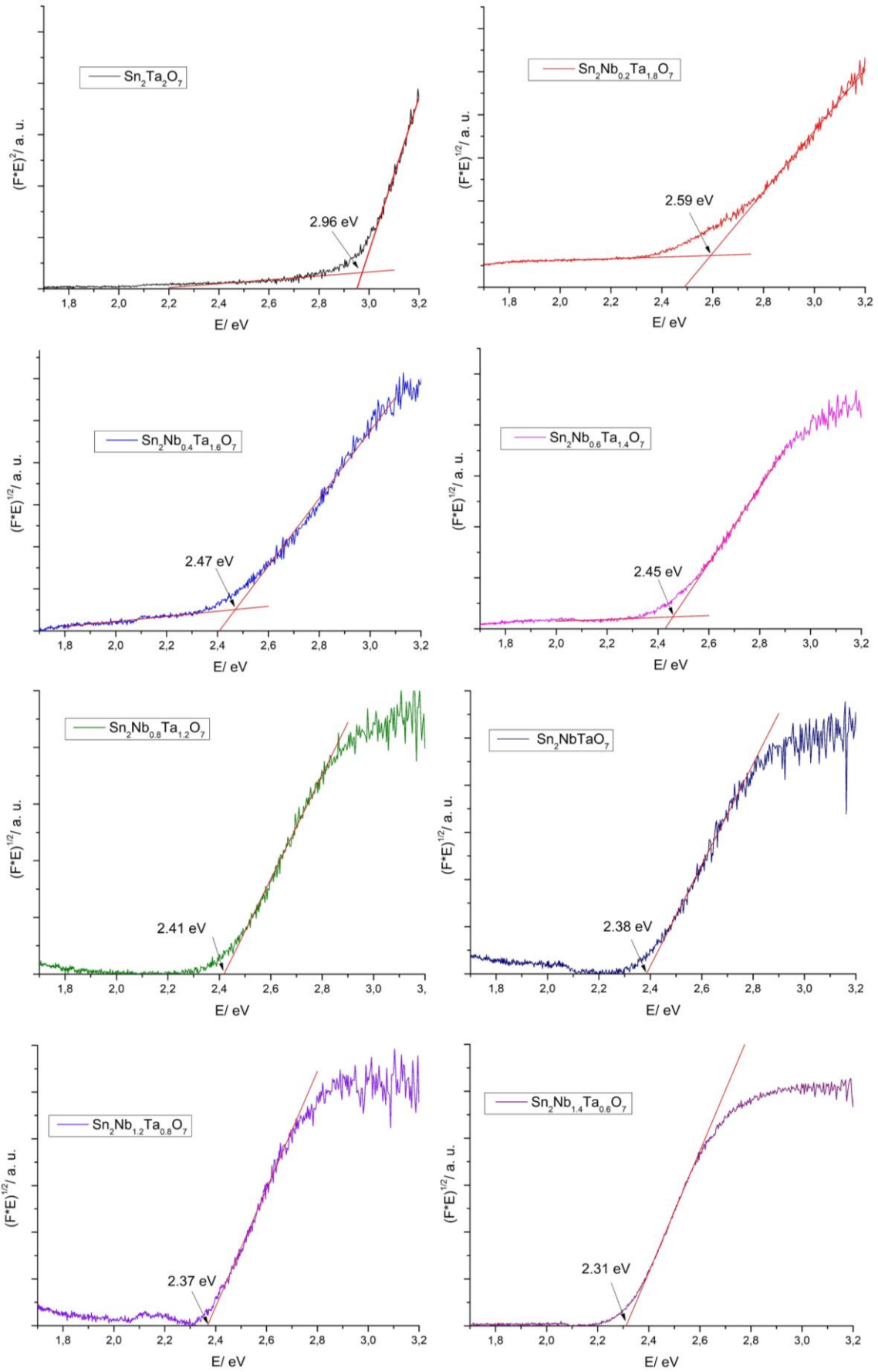
Tabelle 34: Gitterparameter der $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Syntheseprodukte

	$\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	$\text{Sn}_2\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{1.8}\text{O}_7/\text{rep}$	$\text{Sn}_2\text{Nb}_{0.4}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_7$
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Gitterkonstanten			
$a / \text{Å}$	10.5671(2)	10.5763(2)/10.5755(3)	10.5730(3)
$V / \text{Å}^3$	1179.95(4)	1183.05(4)/1182.77(6)	1181.94(6)
Reflexe	23	22/25	21
nicht indizierte Ref.	0	0	0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.01	0.01/0.01	0.01
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.026(1)	-0.038(1)/-0.0397(2)	0.034(2)
FOM	490.7	361.0/248.1	306.0
	$\text{Sn}_2\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{1.4}\text{O}_7$	$\text{Sn}_2\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{1.2}\text{O}_7$	$\text{Sn}_2\text{NbTaO}_7$
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Gitterkonstanten			
$a / \text{Å}$	10.5736(2)	10.5759(5)	10.5774(5)
$V / \text{Å}^3$	1182.14(5)	1182.91(9)	1183.41(9)
Reflexe	21	21	19
nicht indizierte Ref.	0	0	0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.01	0.02	0.02
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.031(2)	-0.032(3)	-0.033(3)
FOM	360.8	207.1	202.2
	$\text{Sn}_2\text{Nb}_{1.2}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_7$	$\text{Sn}_2\text{Nb}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_7$	$\text{Sn}_2\text{Nb}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_7$
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Gitterkonstanten			
$a / \text{Å}$	10.5791(3)	10.5832(5)	10.5909(6)
$V / \text{Å}^3$	1183.98(6)	1185.36(9)	1187.94(1)
Reflexe	23	24	25
nicht indizierte Ref.	0	0	0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.01	0.02	0.02

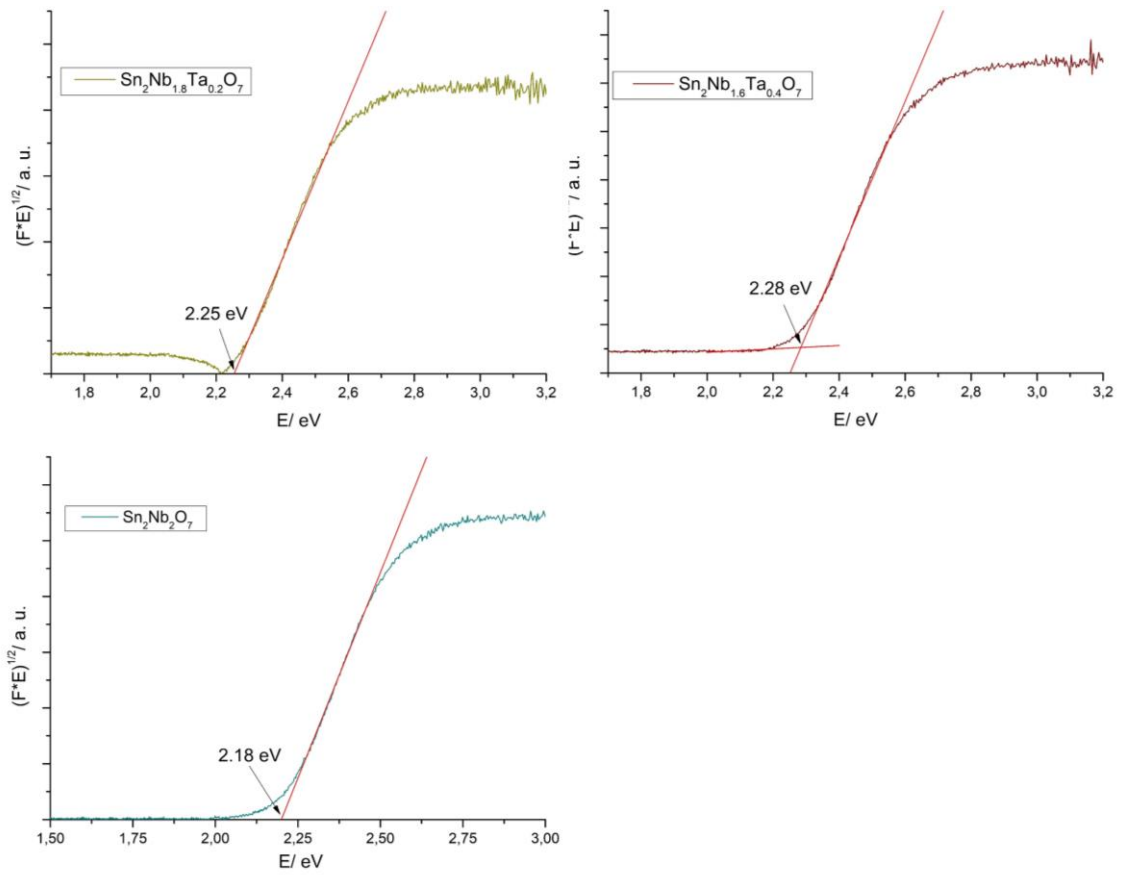
7 Anhang

2theta Nullpunkt / °	-0.029(2)	-0.028(9)	-0.034(4)
FOM	260.4	200.0	184.8
	Sn₂Nb_{1.8}Ta_{0.2}O₇	Sn₂Nb₂O₇	Sn₂Ta₂/Nb₂O₇ Lit.
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Gitterkonstanten			
a / Å	10.5942(5)	10.5897(4)	10.48 / 10.539(2)
V / Å ³	1189.05(1)	1187.56(4)	1186.3 / 1170.57
			Lit. [106] / [111]
Reflexe	23	28	
nicht indizierte Ref.	0	0	
Δ2θ / °	0.02	0.02	
2theta Nullpunkt / °	-0.031(4)	0.011(3)	
FOM	186.9	266.5	

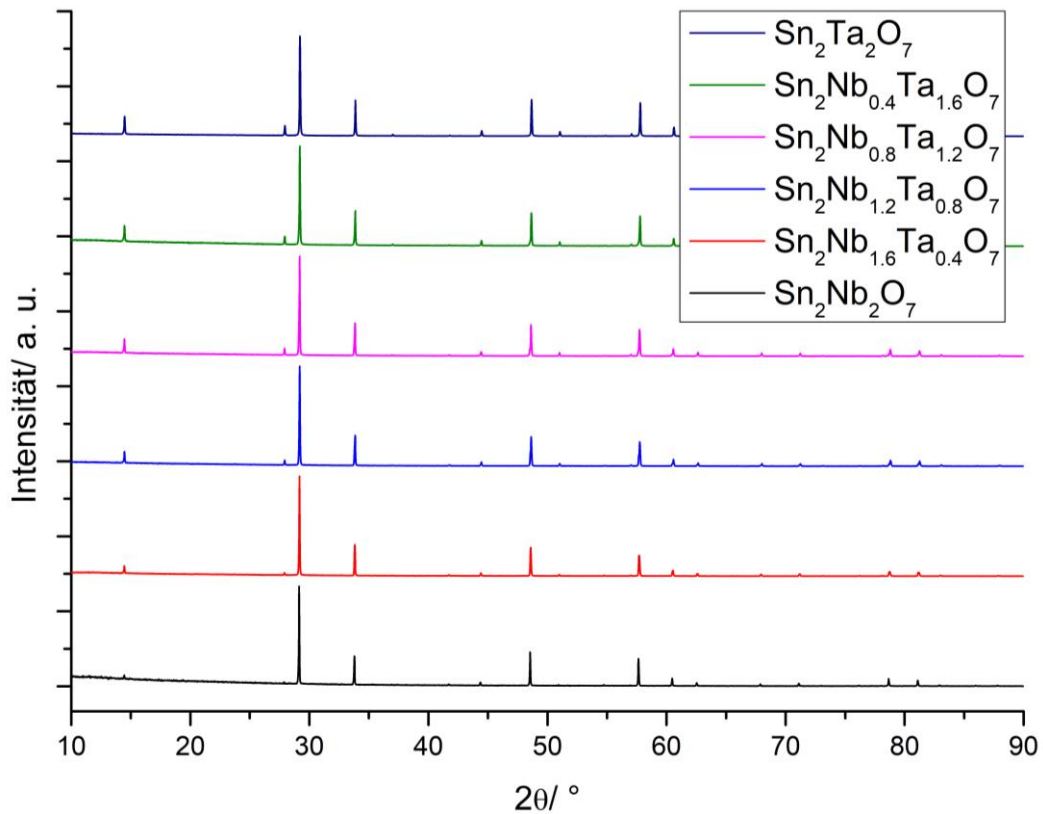
7 Anhang



7 Anhang



Anhang 4.3.2: Ermittlung der Bandlückenenergie von $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$



Anhang 4.3.3: Pulverdiffraktogramme von $\text{Sn}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{(2-x)}\text{O}_7$ -Verbindungen nach der Katalyse

7 Anhang

	Sn₂Ta₂O₇	Sn₂Nb_{0.4}Ta_{1.6}O₇	Sn₂Nb_{0.8}Ta_{1.2}O₇
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	10.5704(2)	10.5716(2)	10.5776(2)
<i>V</i> / Å ³	1181.07	1181.47(4)	1183.49(4)
Reflexe	27	24	25
nicht indizierte Ref.	0	0	0
Δ2θ / °	0.01	0.01	0.01
2theta Nullpunkt / °	-0.023(1)	-0.036(2)	-0.0318(2)
FOM	516.1	372.6	345.3
	Sn₂Nb_{1.2}Ta_{0.8}O₇	Sn₂Nb_{1.6}Ta_{0.4}O₇	Sn₂Nb₂O₇
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	10.5763(5)	10.5844(5)	10.5928(4)
<i>V</i> / Å ³	1183.05(1)	1185.78(9)	1188.58(7)
Reflexe	25	26	22
nicht indizierte Ref.	0	0	0
Δ2θ / °	0.02	0.03	0.02
2theta Nullpunkt / °	-0.032(4)	-0.029(4)	-0.033(2)
FOM	138.6	146.9	261.8

Anhang 4.3.4: Ermittelte Zellparameter von Sn₂Nb_xTa_(2-x)O₇-Verbindungen nach der Katalyse

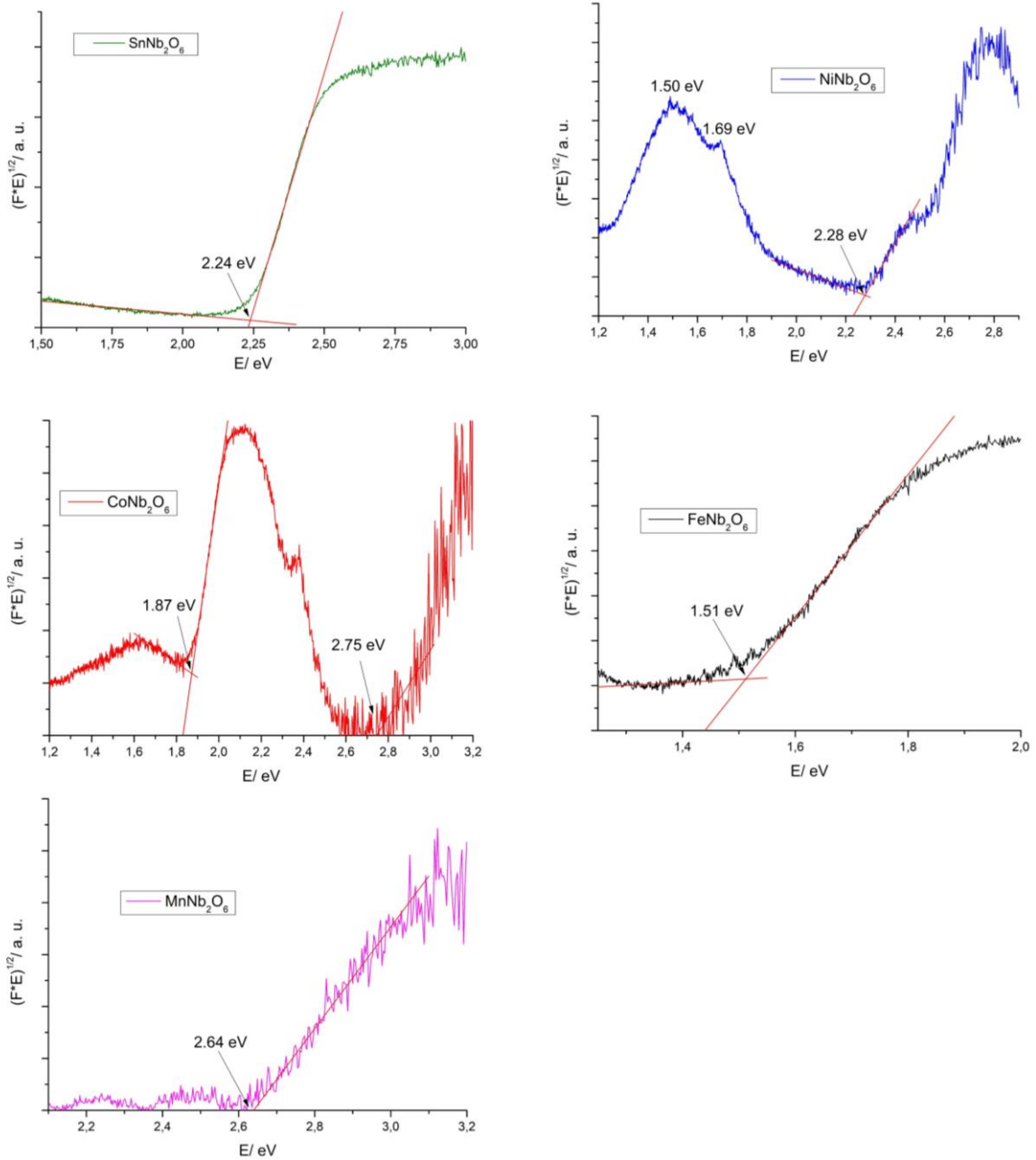
7 Anhang

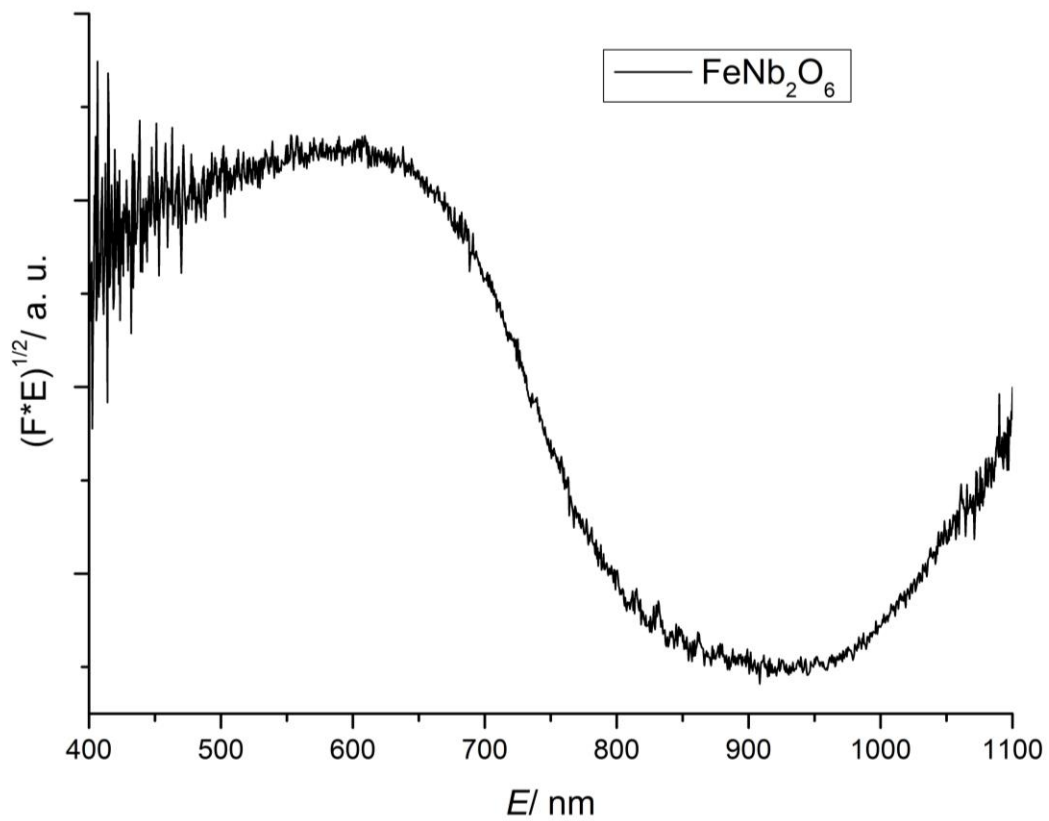
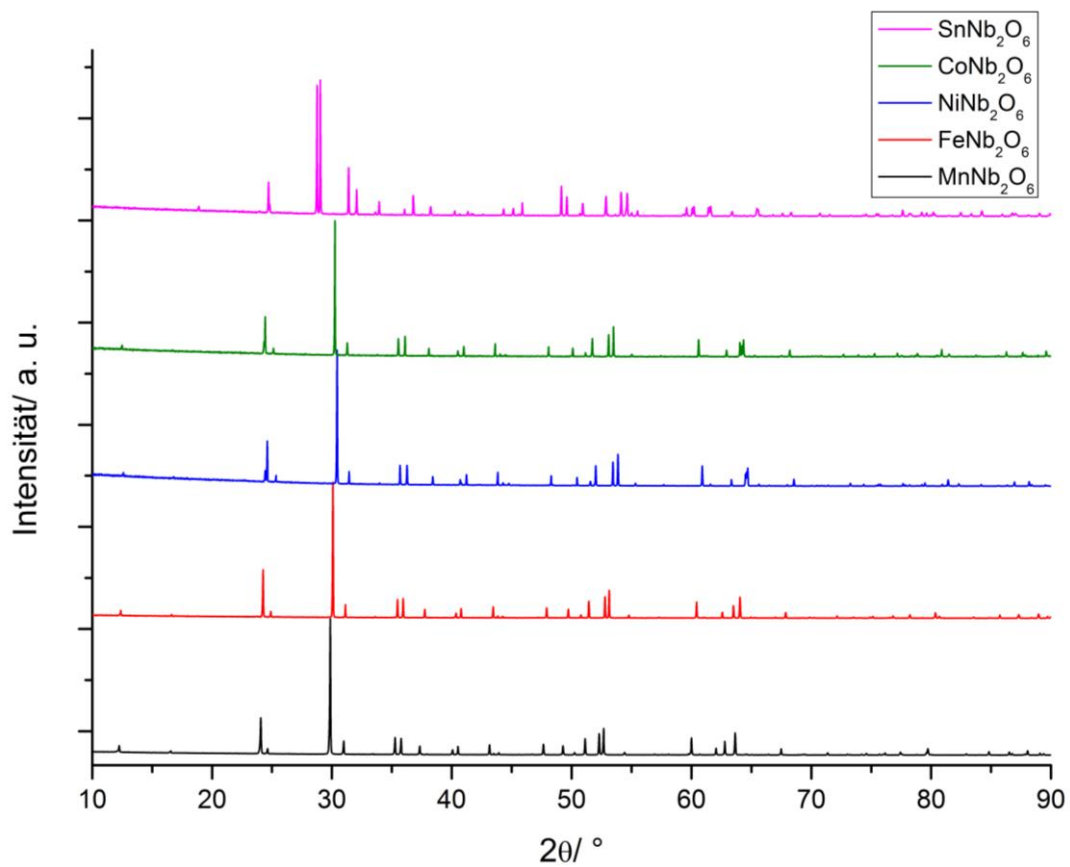
Tabelle 35: Gitterparameter der $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen ($M = \text{Sn, Ni, Co, Fe, Mn}$)

	SnNb_2O_6	SnNb_2O_6 Lit. [114]	NiNb_2O_6
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
$a / \text{Å}$	17.0656(9)	17.093(3)	14.0490(5)
$b / \text{Å}$	4.8798(3)	4.877(1)	5.6874(2)
$c / \text{Å}$	5.5724(3)	5.558(1)	5.02731(2)
$\beta / ^\circ$	90.898(4)	90.85(1)	
$V / \text{Å}^3$	463.99	463.28	401.69(3)
Reflexe	57		64
nicht indizierte Ref.	0		0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.05		0.03
2theta Nullpunkt / $^\circ$	0.009(3)		-0.013(2)
FOM	140.1		129.2
	NiNb_2O_6 Lit. [115]	CoNb_2O_6	CoNb_2O_6 Lit. [117]
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
$a / \text{Å}$	14.032	14.1634	14.147(2)
$b / \text{Å}$	5.687	5.7136(2)	5.7120(7)
$c / \text{Å}$	5.033	5.0470(2)	5.0446(6)
$V / \text{Å}^3$	401.63	408.43	407.66
Reflexe		47	
nicht indizierte Ref.		0	
$\Delta 2\theta / ^\circ$		0.02	
2theta Nullpunkt / $^\circ$		-0.004(2)	
FOM		130.8	
	FeNb_2O_6	FeNb_2O_6 Lit. [118]	MnNb_2O_6
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			

7 Anhang

$a / \text{Å}$	14.2916(6)	14.2661(2)	14.4471(4)
$b / \text{Å}$	5.7435(2)	5.7334(1)	5.7695(2)
$c / \text{Å}$	5.0582(3)	5.0495(1)	5.0875(2)
$V / \text{Å}^3$	415.19	413.02	424.06(3)
Reflexe	43		52
nicht indizierte Ref.	0		0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.02		0.02
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.019(3)		-0.037(2)
FOM	99.8		152.5
	MnNb₂O₆ Lit. [115]		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Gitterkonstanten			
$a / \text{Å}$	14.4204		
$b / \text{Å}$	5.7566		
$c / \text{Å}$	5.0784		
$V / \text{Å}^3$	421.57		
Reflexe			
nicht indizierte Ref.			
$\Delta 2\theta / ^\circ$			
2theta Nullpunkt / $^\circ$			
FOM			

Anhang 4.4.2.1: Ermittlung der Bandlückenenergie von $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ mit $M = \text{Sn, Ni, Co, Fe, Mn}$

Anhang 4.4.2.2: Spektrum von FeNb₂O₆ aufgenommen bis 1100 nmAnhang 4.4.4.1: Pulverdiffraktogramme von $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen ($M = \text{Sn, Ni, Co, Fe, Mn}$) nach Photokatalyse

7 Anhang

	SnNb₂O₆	SnNb₂O₆ Lit. [114]	NiNb₂O₆
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	17.0675(9)	17.093(3)	14.0431(3)
<i>b</i> / Å	4.8799(3)	4.877(1)	5.6848(1)
<i>c</i> / Å	5.5744(3)	5.558(1)	5.0256(1)
β / °	90.906(3)	90.85(1)	
<i>V</i> / Å ³	464.23	463.28	401.20(2)
Reflexe	61		65
nicht indizierte	0		0
Ref.			
Δ2θ / °	0.04		0.02
2theta Nullpunkt / °	-0.019(3)		-0.013(1)
FOM	148.9		181.5
	NiNb₂O₆ Lit. [115]	CoNb₂O₆	CoNb₂O₆ Lit. [117]
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.032	14.1590(3)	14.147(2)
<i>b</i> / Å	5.687	5.7118(1)	5.7120(7)
<i>c</i> / Å	5.033	5.0454(1)	5.0446(6)
<i>V</i> / Å ³	401.63	408.04(2)	407.66
Reflexe		51	
nicht indizierte		0	
Ref.			
Δ2θ / °		0.02	
2theta Nullpunkt / °		-0.008(1)	
FOM		161.5	

7 Anhang

	FeNb₂O₆	FeNb₂O₆ Lit. [118]	MnNb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.2740(4)	14.2661(2)	14.4376(4)
<i>b</i> / Å	5.7366(2)	5.7334(1)	5.7654(2)
<i>c</i> / Å	5.0526(2)	5.0495(1)	5.0841(2)
<i>V</i> / Å ³	413.73(3)	413.02	423.19(3)
Reflexe	46		58
nicht indizierte	0		0
Ref.			
Δ2θ / °	0.02		0.03
2theta Nullpunkt / °	-0.028(2)		-0.01(2)
FOM	201.5		199.8
	MnNb₂O₆ Lit. [115]		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.4204		
<i>b</i> / Å	5.7566		
<i>c</i> / Å	5.0784		
<i>V</i> / Å ³	421.57		
Reflexe			
nicht indizierte			
Ref.			
Δ2θ / °			
2theta Nullpunkt / °			
FOM			

Anhang 4.4.4.2: Gitterparameter von *M*Nb₂O₆-Verbindungen (*M*= Sn, Ni, Co, Fe, Mn) nach der Photokatalyse

7 Anhang

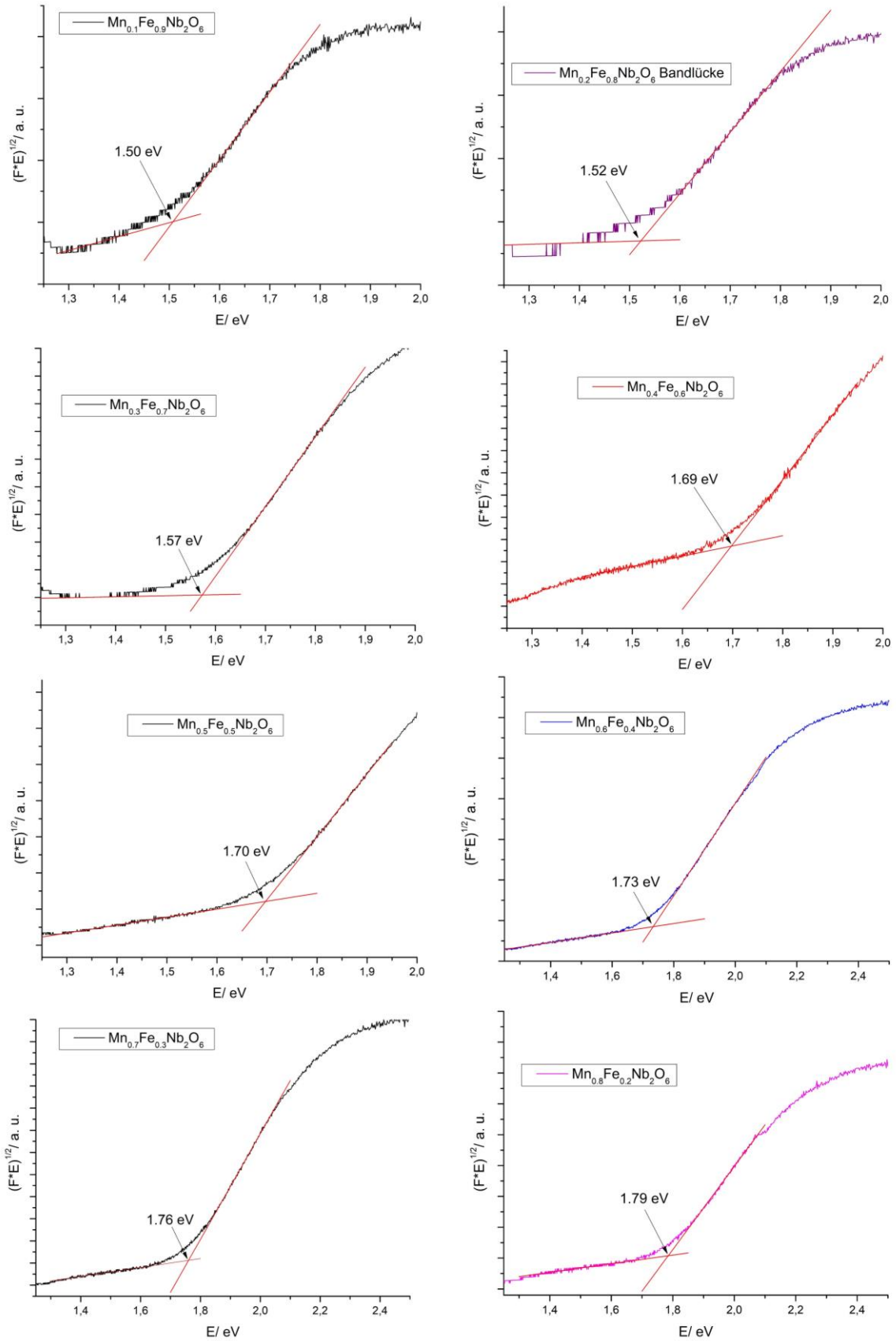
Tabelle 36: Gitterparameter der $Mn_xFe_{(1-x)}Nb_2O_6$ -Verbindungen

	Mn_{0.1}Fe_{0.9}Nb₂O₆	Mn_{0.2}Fe_{0.8}Nb₂O₆	Mn_{0.3}Fe_{0.7}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.2960(6)	14.3040(9)	14.3365(5)
<i>b</i> / Å	5.7423(3)	5.7414(3)	5.7466(2)
<i>c</i> / Å	5.0577(3)	5.0586(3)	5.0652(2)
<i>V</i> / Å ³	415.20(4)	415.43(5)	417.30(3)
Reflexe	33	31	32
nicht indizierte Ref.	0	0	0
Δ2θ / °	0.02	0.02	0.02
2theta Nullpunkt / °	-0.039(2)	-0.033(3)	-0.012(2)
FOM	114.7	146.2	133.9
	Mn_{0.4}Fe_{0.6}Nb₂O₆	Mn_{0.5}Fe_{0.5}Nb₂O₆	Mn_{0.6}Fe_{0.4}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.3363(5)	14.3538(6)	14.3709(7)
<i>b</i> / Å	5.7466(2)	5.7493(3)	5.7527(3)
<i>c</i> / Å	5.0653(2)	5.0683(3)	5.0720(3)
<i>V</i> / Å ³	417.30(4)	418.26(5)	419.31(5)
Reflexe	31	37	33
nicht indizierte Ref.	0	0	0
Δ2θ / °	0.02	0.02	0.03
2theta Nullpunkt / °	-0.013(2)	-0.018(2)	-0.025(3)
FOM	149.9	118.9	100.6
	Mn_{0.7}Fe_{0.3}Nb₂O₆	Mn_{0.8}Fe_{0.2}Nb₂O₆	Mn_{0.9}Fe_{0.1}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.3947(5)	14.4140(6)	14.4236(6)
<i>b</i> / Å	5.7593(3)	5.7631(3)	5.7634(3)

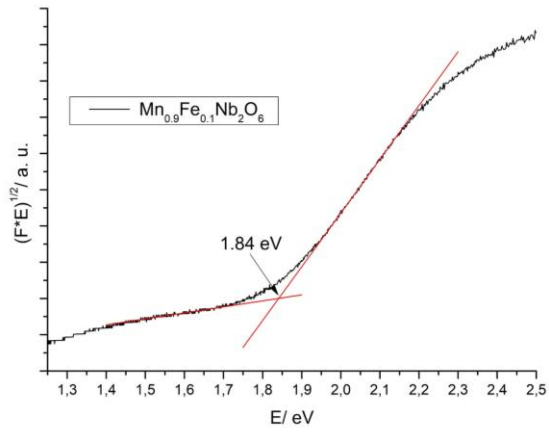
7 Anhang

$c / \text{\AA}$	5.0778(2)	5.0817(2)	5.0817(3)
$V / \text{\AA}^3$	420.96(4)	422.13	422.44(4)
Reflexe	39	38	46
nicht indizierte Ref.	0	0	0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.02	0.03	0.02
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.0243(2)	-0.022(2)	-0.014(2)
FOM	155.0	108.8	112.8

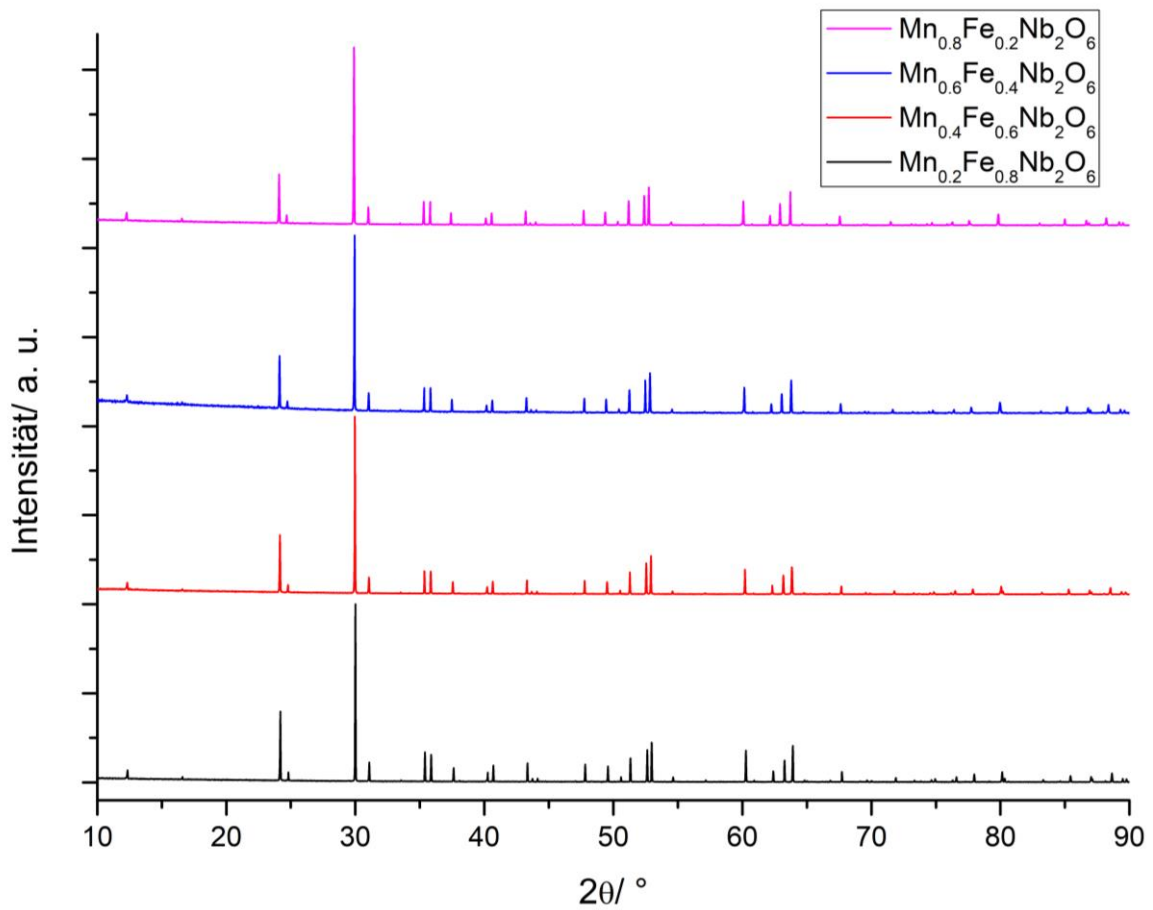
7 Anhang



7 Anhang



Anhang 4.5.1.2: Ermittlung der Bandlückenenergie von $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$



Anhang 4.5.1.4.1: Pulverdiffraktogramme von $\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen nach Photokatalyse

7 Anhang

	Mn_{0.2}Fe_{0.8}Nb₂O₆	Mn_{0.4}Fe_{0.6}Nb₂O₆	Mn_{0.6}Fe_{0.4}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.3279(4)	14.3471(4)	14.3751(5)
<i>b</i> / Å	5.7474(1)	5.7509(2)	5.7549(2)
<i>c</i> / Å	5.0642(2)	5.0691(2)	5.0737(2)
<i>V</i> / Å ³	417.03(2)	418.25(3)	419.73(3)
Reflexe	38	35	40
nicht indizierte	0	0	0
Ref.			
Δ2θ / °	0.02	0.02	0.02
2theta Nullpunkt / °	-0.0162(1)	-0.022(2)	-0.017(2)
FOM	272.9	152.3	145.5
	Mn_{0.8}Fe_{0.2}Nb₂O₆		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.4067(4)		
<i>b</i> / Å	5.7605(2)		
<i>c</i> / Å	5.0790(2)		
<i>V</i> / Å ³	421.51(3)		
Reflexe	50		
nicht indizierte	0		
Ref.			
Δ2θ / °	0.02		
2theta Nullpunkt / °	-0.011(2)		
FOM	219.5		

Anhang 4.5.1.4.2: Ermittelte Zellparameter von Mn_xFe_(1-x)Nb₂O₆-Verbindungen nach Photokatalyse

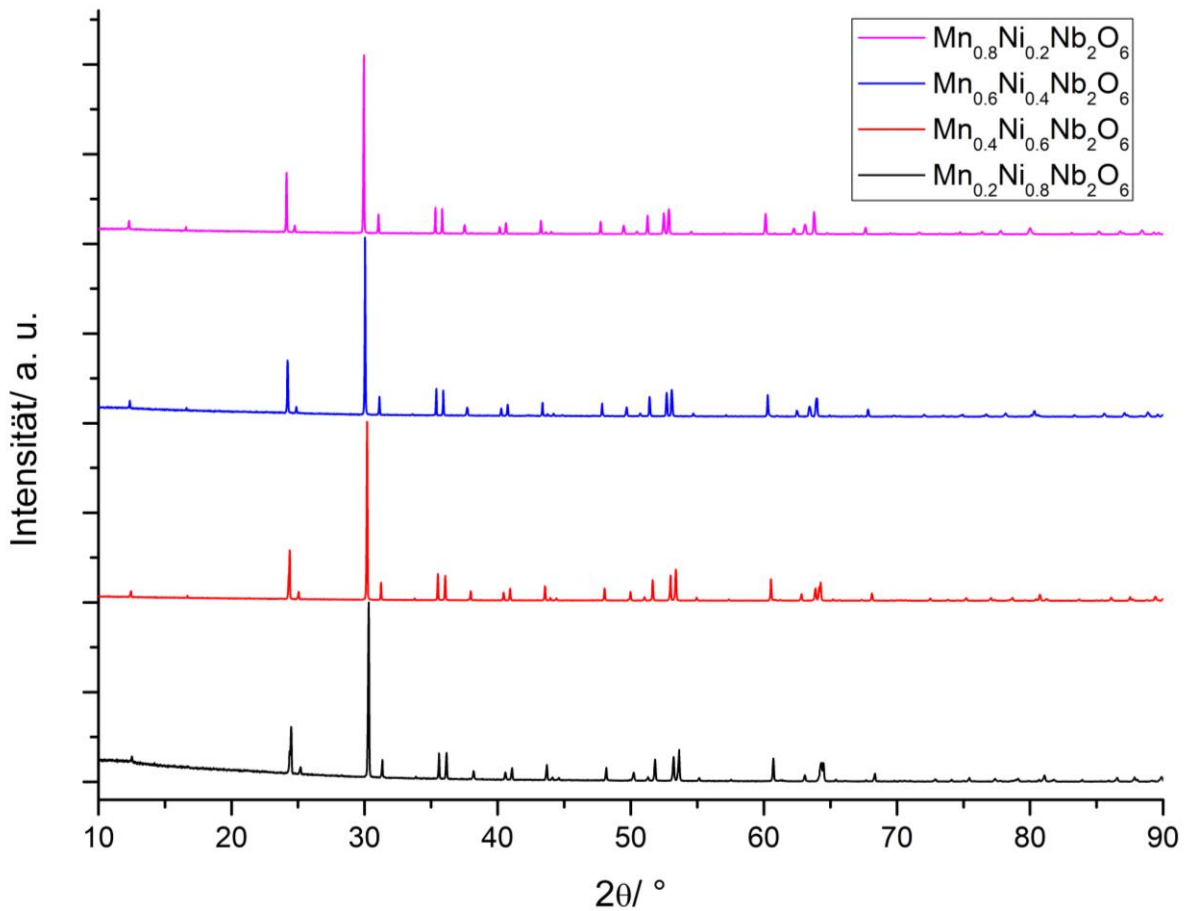
7 Anhang

Tabelle 37: Gitterparameter der $Mn_xNi_{(1-x)}Nb_2O_6$ -Verbindungen

	Mn_{0.1}Ni_{0.9}Nb₂O₆	Mn_{0.2}Ni_{0.8}Nb₂O₆	Mn_{0.3}Ni_{0.7}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.0768(5)	14.1153(3)	14.1443(5)
<i>b</i> / Å	5.6914(2)	5.6995(1)	5.7044(2)
<i>c</i> / Å	5.0296(2)	5.0358(2)	5.0387(2)
<i>V</i> / Å ³	402.96	405.13(3)	406.55(4)
Reflexe	59	49	52
nicht indizierte Ref.	0	0	0
Δ2θ / °	0.03	0.07	0.03
2theta Nullpunkt / °	-0.042(2)	-0.035(1)	-0.025(2)
FOM	197.5	201.2	128.3
	Mn_{0.4}Ni_{0.6}Nb₂O₆	Mn_{0.5}Ni_{0.5}Nb₂O₆	Mn_{0.6}Ni_{0.4}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.1989(8)	14.2444(9)	14.2809(2)
<i>b</i> / Å	5.7178(3)	5.7275(4)	5.7360(7)
<i>c</i> / Å	5.0488(3)	5.0563(3)	5.0626(6)
<i>V</i> / Å ³	409.90(5)	412.52(6)	414.71(1)
Reflexe	49	48	38
nicht indizierte Ref.	0	0	0
Δ2θ / °	0.07	0.05	0.04
2theta Nullpunkt / °	-0.044(3)	-0.044(4)	-0.013(6)
FOM	79.0	134.1	47.9
	Mn_{0.7}Ni_{0.3}Nb₂O₆	Mn_{0.8}Ni_{0.2}Nb₂O₆	Mn_{0.9}Ni_{0.1}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.3258(7)	14.3573(9)	14.3968(7)
<i>b</i> / Å	5.7439(3)	5.7496(4)	5.7570(3)

7 Anhang

$c / \text{\AA}$	5.0686(2)	5.0723(4)	5.0782(3)
$V / \text{\AA}^3$	417.08(5)	418.71(7)	420.90(5)
Reflexe	37	36	44
nicht indizierte Ref.	0	0	0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.03	0.02	0.02
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.048(3)	-0.046(4)	-0.033(2)
FOM	156.5	88.4	137.8



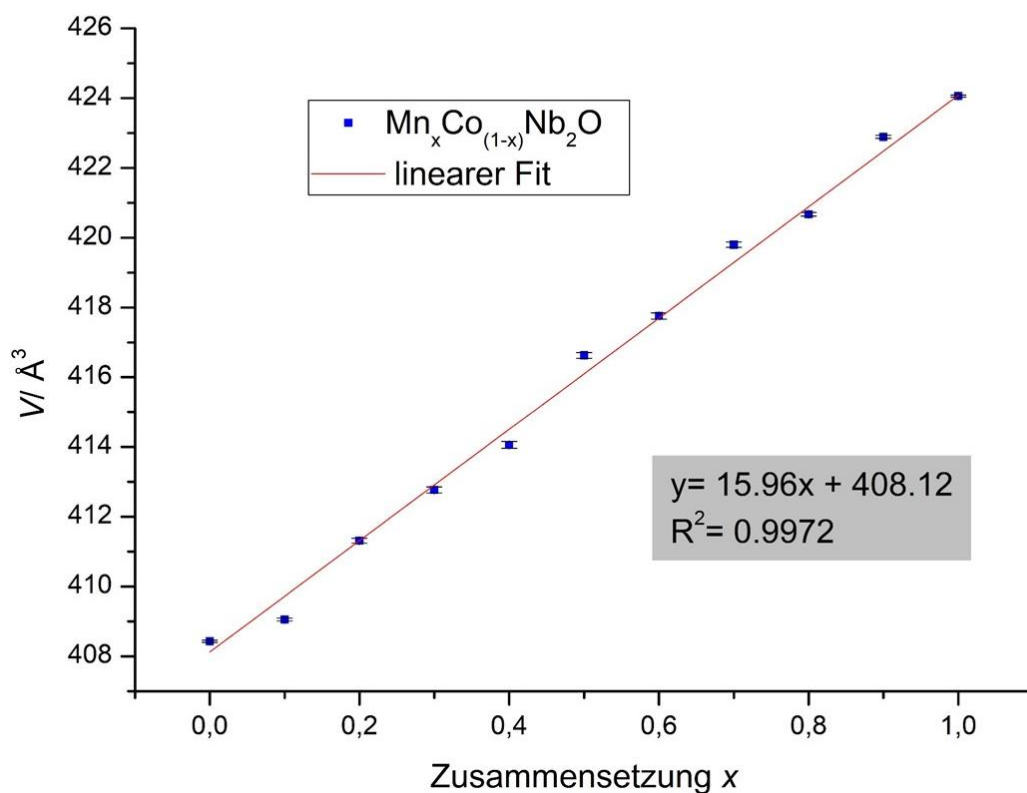
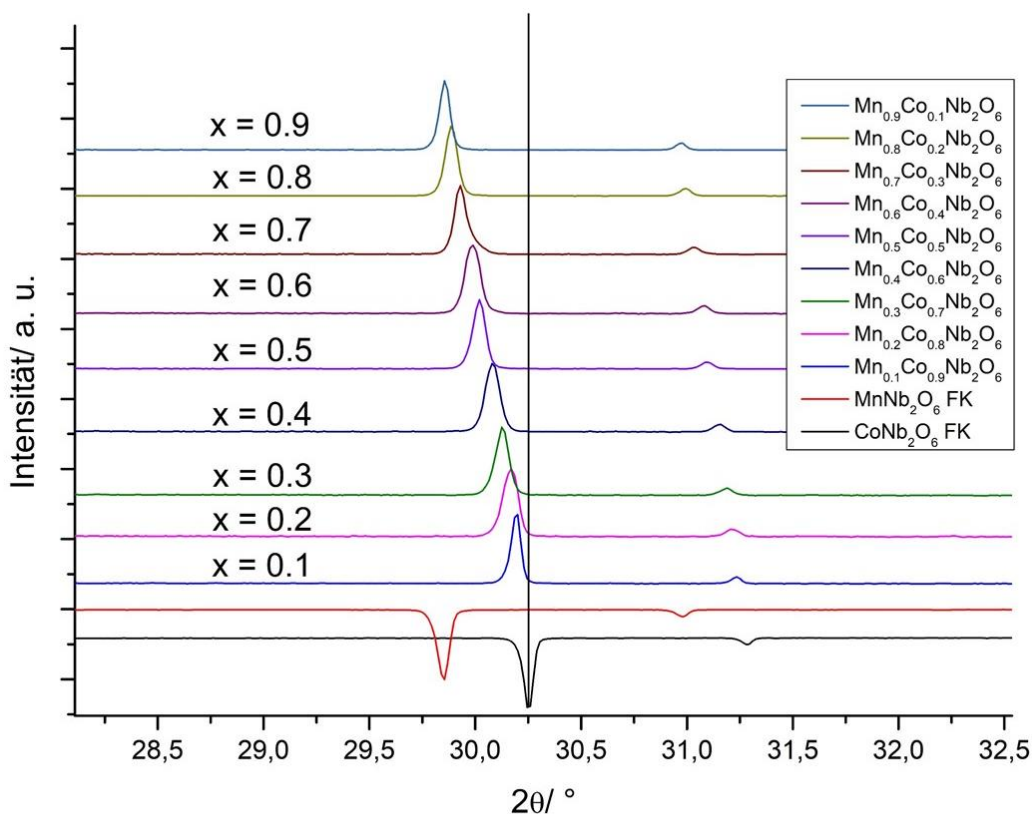
Anhang 4.5.2.1: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Mn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen nach der Photokatalyse

7 Anhang

	Mn_{0.2}Ni_{0.8}Nb₂O₆	Mn_{0.4}Ni_{0.6}Nb₂O₆	Mn_{0.6}Ni_{0.4}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.1138(9)	14.1937(9)	14.2828(1)
<i>b</i> / Å	5.7002(3)	5.7157(4)	5.7362(5)
<i>c</i> / Å	5.0360(3)	5.0471(3)	5.0631(5)
<i>V</i> / Å ³	405.15	409.46(6)	414.81(8)
Reflexe	43	56	44
nicht indizierte Ref.	0	0	0
Δ2θ / °	0.04	0.04	0.04
2theta Nullpunkt / °	-0.030(4)	-0.030(4)	-0.042(1)
FOM	57.6	97.5	90.2
	Mn_{0.8}Ni_{0.2}Nb₂O₆		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.3650(8)		
<i>b</i> / Å	5.7526(2)		
<i>c</i> / Å	5.0762(3)		
<i>V</i> / Å ³	419.47(5)		
Reflexe	43		
nicht indizierte Ref.	0		
Δ2θ / °	0.02		
2theta Nullpunkt / °	-0.020(3)		
FOM	146.2		

Anhang 4.5.2.2: Gitterparameter der Mn_xNi_(1-x)Nb₂O₆-Verbindungen nach der Photokatalyse

7 Anhang



Anhang 4.5.2.1.3: Oben: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen vergrößert auf den [311]-Reflex und mit negativer Intensität die Diffraktogramme von MnNb_2O_6 und CoNb_2O_6 ; unten: Änderung des Zellvolumens V mit der Zusammensetzung x der $\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen

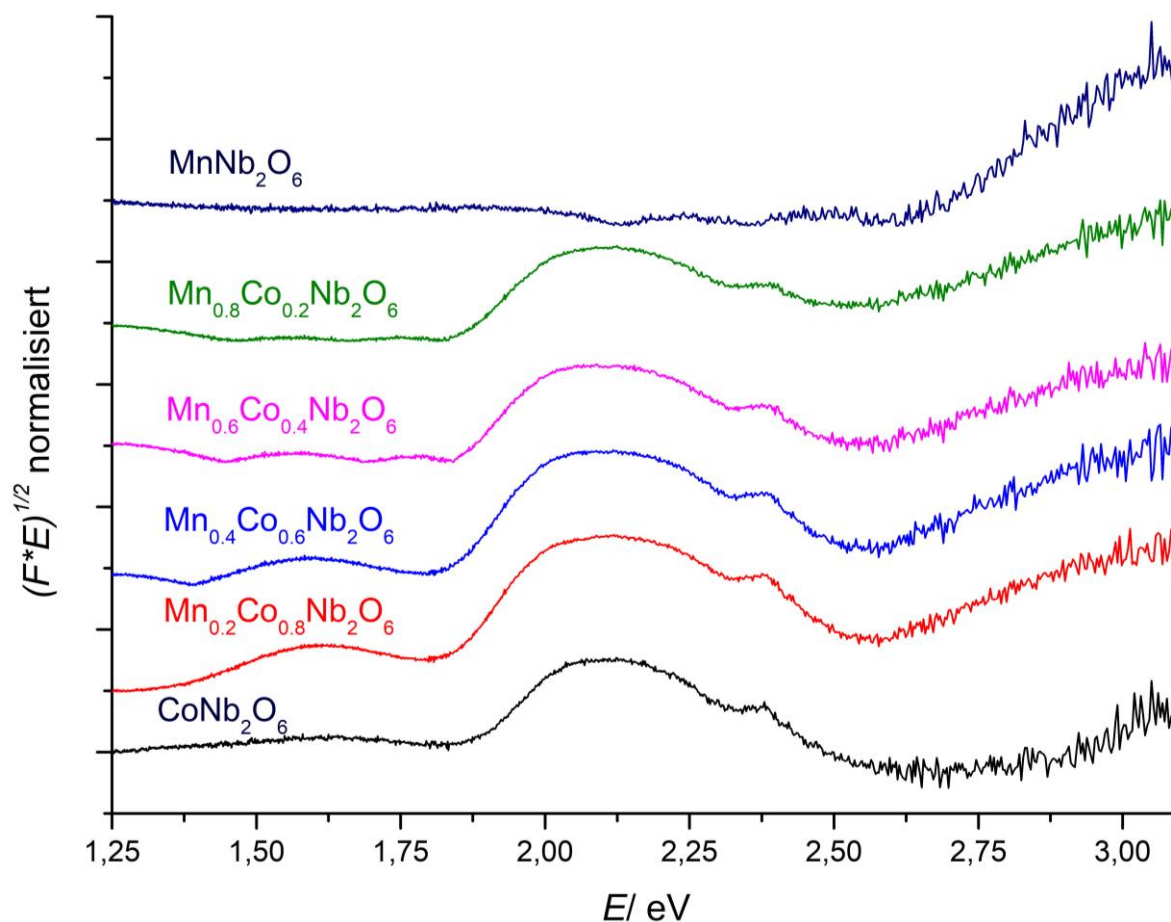
7 Anhang

	Mn_{0.1}Co_{0.9}Nb₂O₆	Mn_{0.2}Co_{0.8}Nb₂O₆	Mn_{0.3}Co_{0.7}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.1817(6)	14.2176(1)	14.2443(1)
<i>b</i> / Å	5.7152(2)	5.7242(4)	5.7289(5)
<i>c</i> / Å	5.0489(2)	5.0539(3)	5.0582(5)
<i>V</i> / Å ³	409.05(4)	411.31(7)	412.77(9)
Reflexe	45	44	41
nicht indizierte Ref.	0	0	0
Δ2θ / °	0.03	0.07	0.04
2theta Nullpunkt / °	-0.017(2)	-0.022(1)	-0.024(5)
FOM	129.8	104.1	50.2
	Mn_{0.4}Co_{0.6}Nb₂O₆	Mn_{0.5}Co_{0.5}Nb₂O₆	Mn_{0.6}Co_{0.4}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.2713(2)	14.3125(1)	14.3345(1)
<i>b</i> / Å	5.7330(5)	5.7437(5)	5.7474(6)
<i>c</i> / Å	5.0608(6)	5.0681(4)	5.0708(5)
<i>V</i> / Å ³	414.06(1)	416.63(8)	417.76(9)
Reflexe	34	39	28
nicht indizierte Ref.	0	0	0
Δ2θ / °	0.04	0.03	0.03
2theta Nullpunkt / °	-0.027(6)	-0.024(5)	-0.025(6)
FOM	38.1	71.4	77.0
	Mn_{0.7}Co_{0.3}Nb₂O₆	Mn_{0.8}Co_{0.2}Nb₂O₆	Mn_{0.9}Co_{0.1}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.3689(9)	14.3893(7)	14.4244(5)
<i>b</i> / Å	5.7555(4)	5.7572(3)	5.7658(2)
<i>c</i> / Å	5.0761(5)	5.0780(3)	5.0848(2)

7 Anhang

$V / \text{\AA}^3$	419.80(8)	420.67(5)	422.89(4)
Reflexe	26	40	44
nicht indizierte Ref.	0	0	0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.03	0.02	0.02
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.041(3)	-0.023(4)	-0.027(2)
FOM	52.8	110.2	119.0

Anhang 4.5.2.1.4: Gitterparameter der $\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen



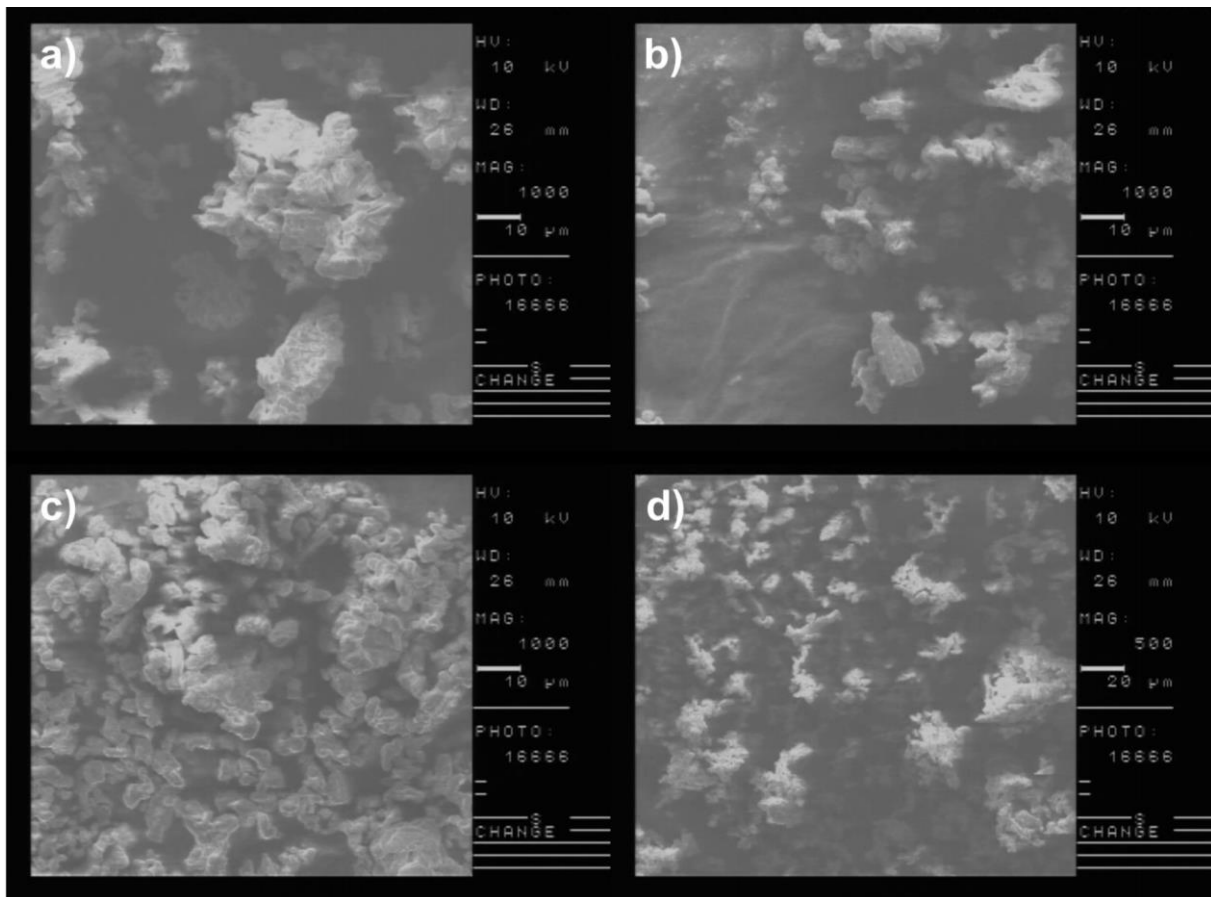
Anhang 4.5.2.1.5: DRS-Spektren der $\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$ mit y-Versatz

Verbindung	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV}$	λ / nm	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV Lit.}$
CoNb_2O_6	2.75 ± 0.02	663 ± 5	2.42 [127]
$\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.60 ± 0.02	477 ± 5	
$\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.61 ± 0.02	475 ± 5	

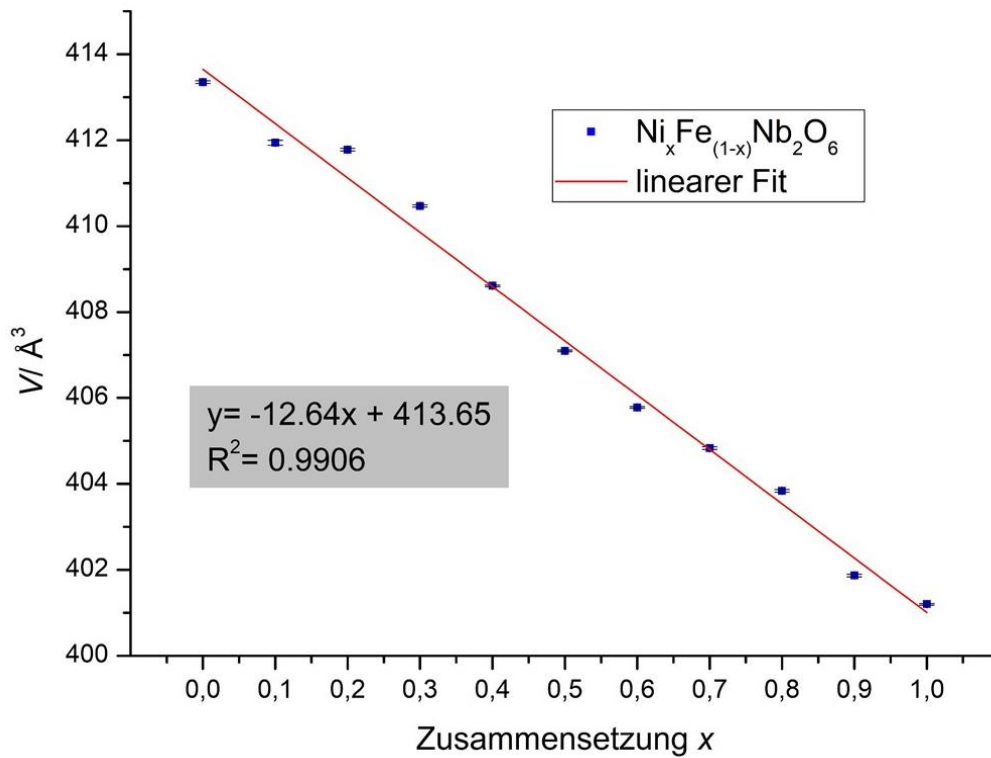
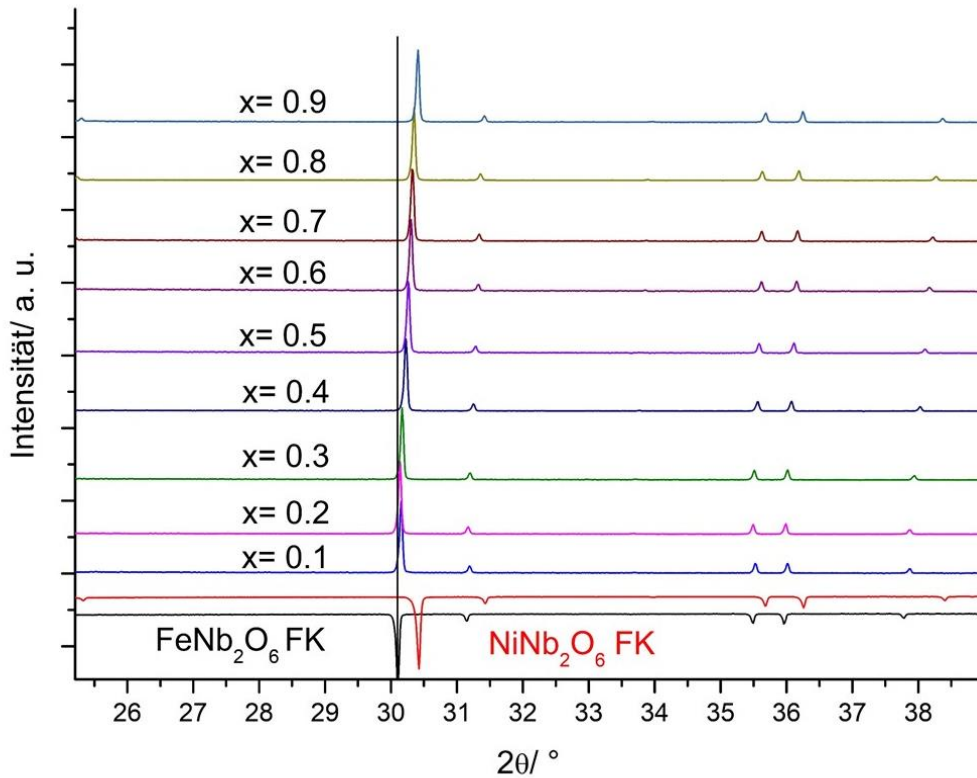
7 Anhang

$\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.58 ± 0.02	481 ± 5	
$\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.60 ± 0.02	477 ± 5	
$\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.59 ± 0.02	479 ± 5	
$\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.58 ± 0.02	481 ± 5	
$\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.62 ± 0.02	473 ± 5	
$\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.55 ± 0.02	486 ± 5	
$\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$	2.57 ± 0.02	482 ± 5	
MnNb_2O_6	2.64 ± 0.02	470 ± 5	2.7 [130]

Anhang 4.5.2.1.6: Bandlückenenergie der $\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen



Anhang 4.5.2.1.7: REM-Aufnahmen von $\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$; a) $\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$; b) $\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$; c) $\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und d) $\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$



Anhang 4.5.2.1.8: Oben: Röntgenpulverdiffraktogramme der $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen vergrößert auf den [311]-Reflex und mit negativer Intensität die Diffraktogramme von FeNb_2O_6 und NiNb_2O_6 ; unten: Änderung des Zellvolumens V mit der Zusammensetzung x der $\text{Fe}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen

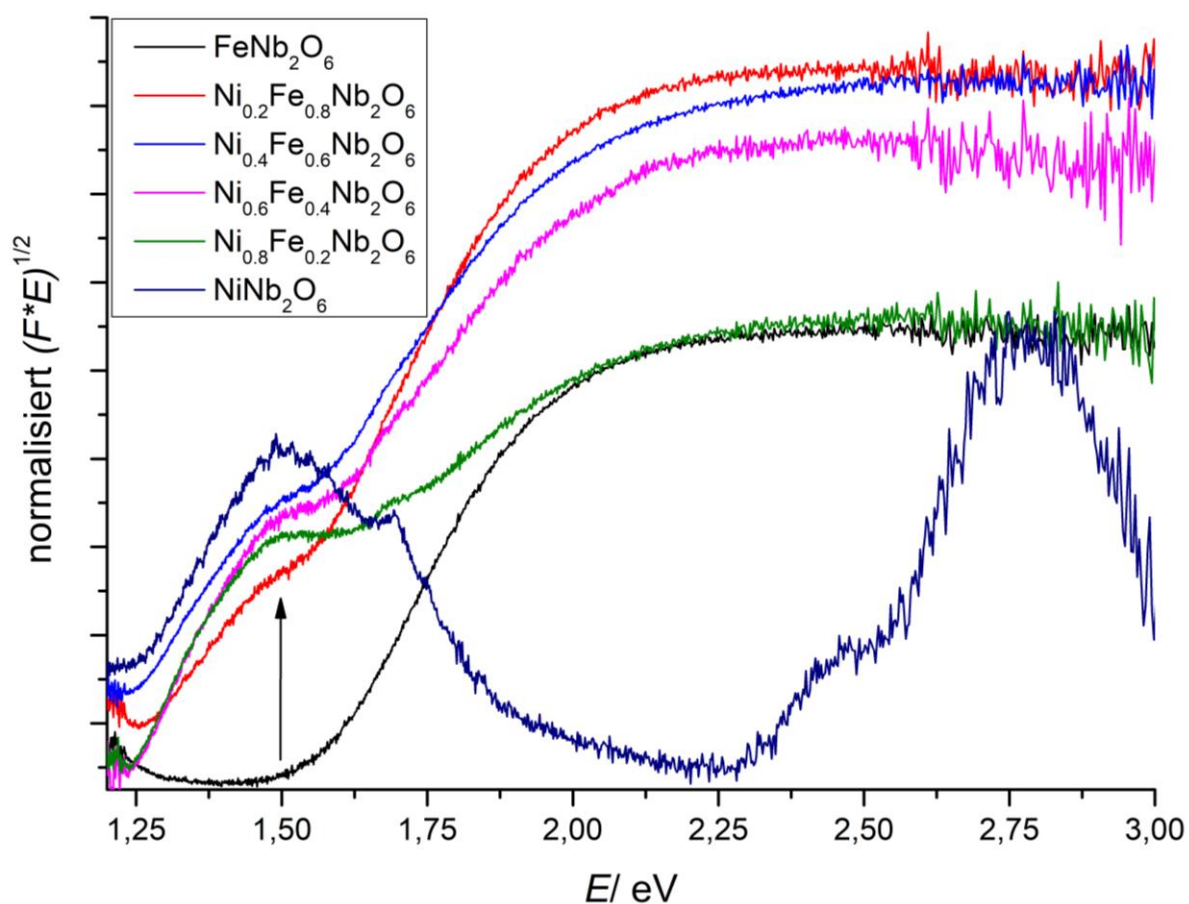
7 Anhang

	Ni_{0.1}Fe_{0.9}Nb₂O₆	Ni_{0.2}Fe_{0.8}Nb₂O₆	Ni_{0.3}Fe_{0.7}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.2423(5)	14.2319(5)	14.2079(4)
<i>b</i> / Å	5.7290(2)	5.7293(2)	5.7237(2)
<i>c</i> / Å	5.0487(2)	5.0502(2)	5.0475(2)
<i>V</i> / Å ³	411.94(6)	411.78(3)	410.47(3)
Reflexe	51	53	50
nicht indizierte Ref.	0	0	0
Δ2θ / °	0.02	0.03	0.02
2theta Nullpunkt / °	-0.024(2)	-0.033(2)	-0.034(2)
FOM	185.5	115.2	126.9
	Ni_{0.4}Fe_{0.6}Nb₂O₆	Ni_{0.5}Fe_{0.5}Nb₂O₆	Ni_{0.6}Fe_{0.4}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.1782(3)	14.1505(3)	14.1296(3)
<i>b</i> / Å	5.7160(1)	5.7097(1)	5.7040(1)
<i>c</i> / Å	5.0420(1)	5.0386(1)	5.0348(1)
<i>V</i> / Å ³	408.61(2)	407.10(2)	405.78(2)
Reflexe	55	47	48
nicht indizierte Ref.	0	0	0
Δ2θ / °	0.01	0.02	0.02
2theta Nullpunkt / °	-0.023(1)	-0.024(1)	-0.016(1)
FOM	246.7	183.7	228.9
	Ni_{0.7}Fe_{0.3}Nb₂O₆	Ni_{0.8}Fe_{0.2}Nb₂O₆	Ni_{0.9}Fe_{0.1}Nb₂O₆
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	14.1097(5)	14.0901(4)	14.0579(4)
<i>b</i> / Å	5.7005(2)	5.6964(1)	5.6876(2)
<i>c</i> / Å	5.0333(2)	5.0315(1)	5.0261(1)

7 Anhang

$V / \text{\AA}^3$	404.83(3)	403.84(3)	401.87(3)
Reflexe	57	65	54
nicht indizierte Ref.	0	0	0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.02	0.02	0.02
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.023(2)	-0.028(2)	-0.017(2)
FOM	190.0	188.3	166.7

Anhang 4.5.2.1.9: Gitterparameter der $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen



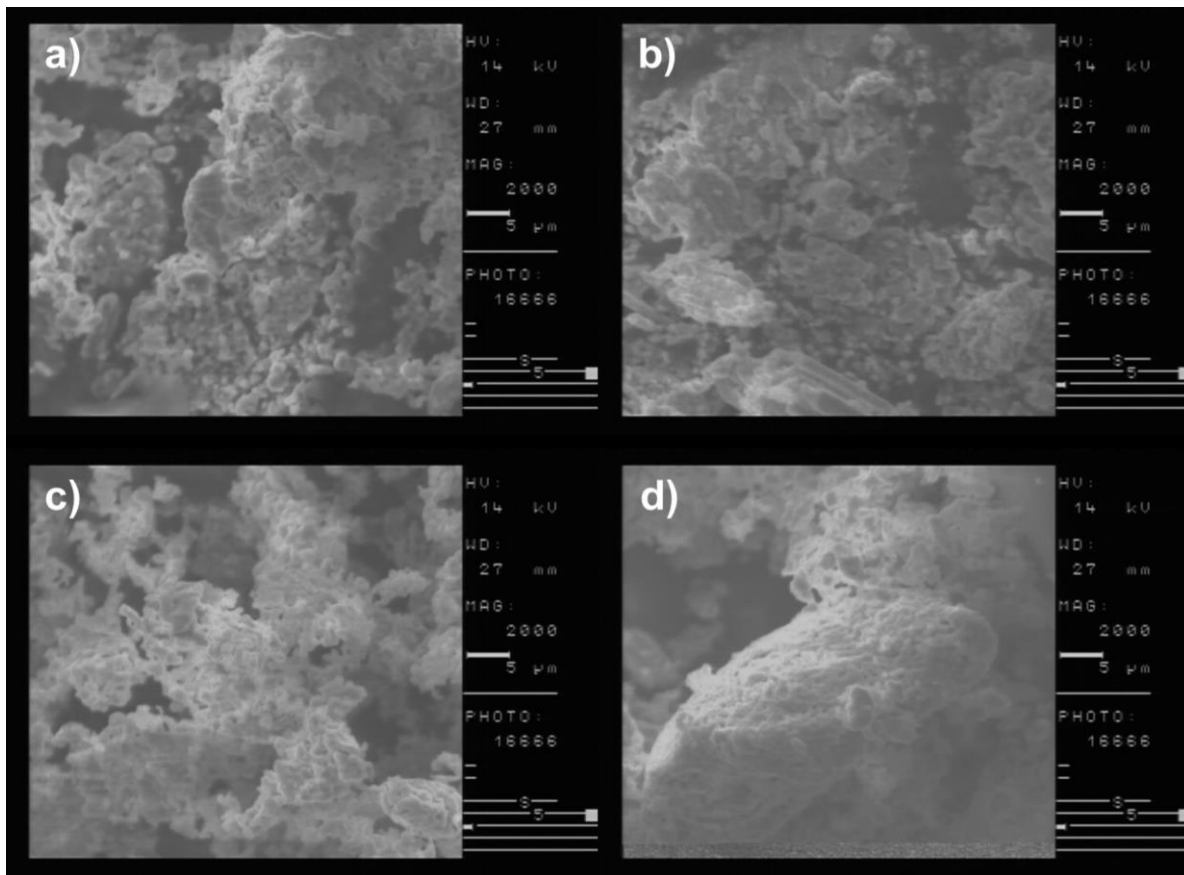
Anhang 4.5.2.1.10: DRS-Spektren der $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$

Verbindung	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV}$	λ / nm	$E_{\text{Bandlücke}} / \text{eV Lit.}$
FeNb_2O_6	1.51 ± 0.02	821 ± 5	1.46 [129]
$\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.57 ± 0.02	790 ± 5	
$\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.58 ± 0.02	785 ± 5	

7 Anhang

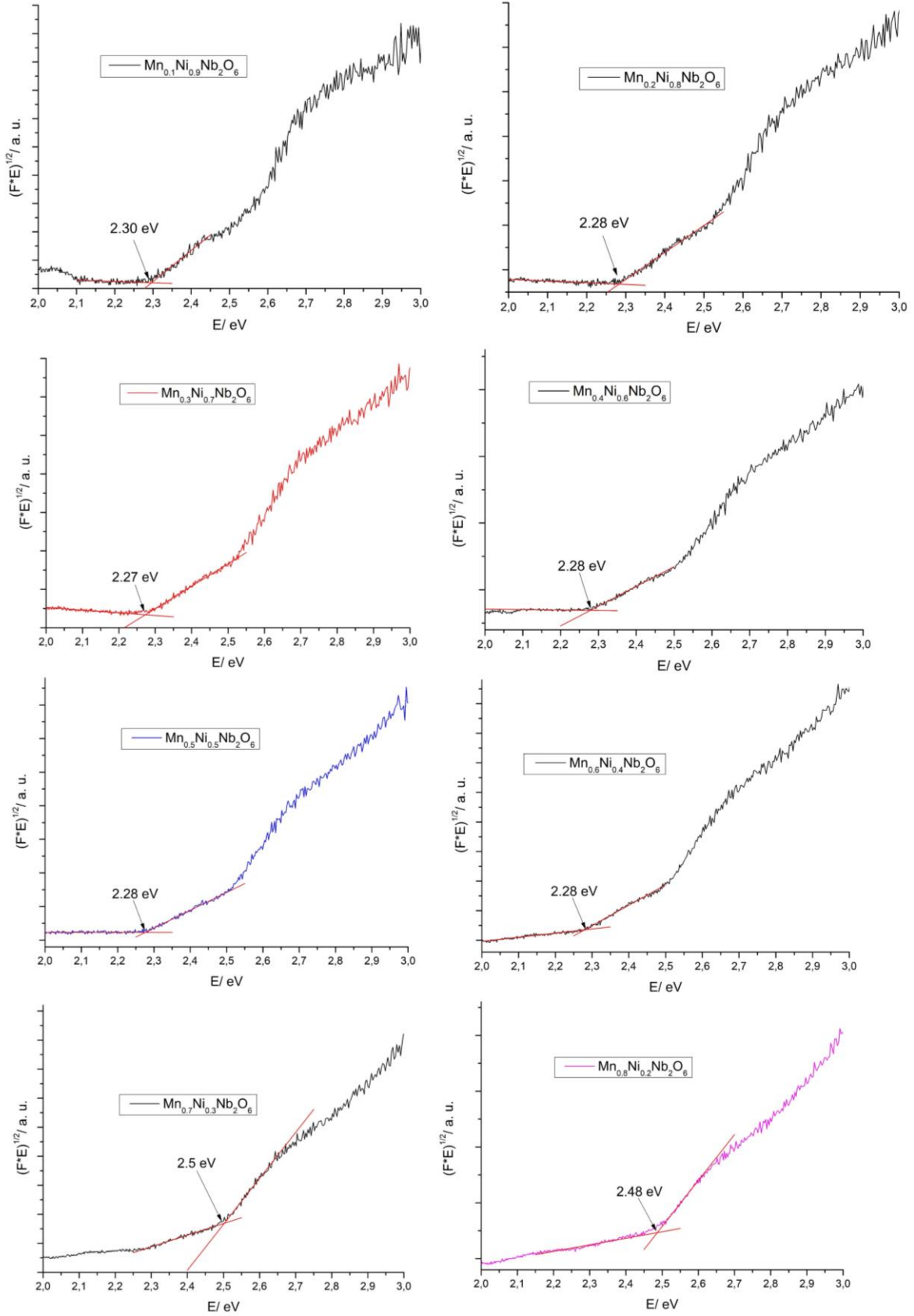
$\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.58 ± 0.02	785 ± 5	
$\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.58 ± 0.02	785 ± 5	
$\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.58 ± 0.02	785 ± 5	
$\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.62 ± 0.02	765 ± 5	
$\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.65 ± 0.02	751 ± 5	
$\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.65 ± 0.02	751 ± 5	
$\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1.71 ± 0.02	725 ± 5	
NiNb_2O_6	2.28 ± 0.02	543 ± 5	2.2 [123]

Anhang 4.5.2.1.11: Bandlückenenergie der $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen

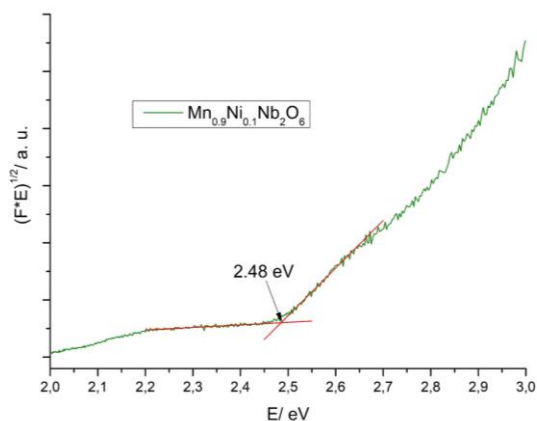


Anhang 4.5.2.1.12: REM-Aufnahmen von $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen mit $\Delta x = 0.2$; a) $\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Nb}_2\text{O}_6$; b) $\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$; c) $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ und d) $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$

7 Anhang



7 Anhang



Anhang 4.5.2.2.1: Ermittlung der Bandlückenenergie von $Mn_xNi_{(1-x)}Nb_2O_6$

Tabelle 38: Gitterparameter der $MnNb_2O_6$ Nanopartikel

	$MnNb_2O_6^{Lsg.}; 950\text{ }^\circ C; 7\text{ d}$	$MnNb_2O_6^{HTS, pH=10}; 950\text{ }^\circ C; 7\text{ d}$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten		
$a / \text{Å}$	14.4409(8)	14.439(1)
$b / \text{Å}$	5.7673(3)	5.7682(5)
$c / \text{Å}$	5.0857(2)	5.0861(4)
$V / \text{Å}^3$	423.56(5)	423.63(7)
Reflexe	32	30
nicht indizierte Ref.	0	7
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.02	0.03
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.044(3)	-0.052(4)
FOM	53.2	43.2
	$MnNb_2O_6^{HTS, pH=11.6}; 800\text{ }^\circ C; 20\text{ min}$	$MnNb_2O_6^{HTS, pH=11.6}; 950\text{ }^\circ C; 7\text{ d}$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten		
$a / \text{Å}$	14.326(2)	14.4412(9)
$b / \text{Å}$	5.736(7)	5.7672(3)
$c / \text{Å}$	5.088(5)	5.0860(3)
$V / \text{Å}^3$	418.1(1)	423.59(6)
Reflexe	13	31

7 Anhang

nicht indizierte Ref.	0	0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.11	0.02
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.20(5)	-0.043(3)
FOM	3.7	58.3
	MnNb₂O₆ Lit. [115]	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Gitterkonstanten		
$a / \text{Å}$	14.4204	
$b / \text{Å}$	5.7566	
$c / \text{Å}$	5.0784	
$V / \text{Å}^3$	421.57	
Reflexe		
nicht indizierte Ref.		
$\Delta 2\theta / ^\circ$		
2theta Nullpunkt / $^\circ$		
FOM		

Tabelle 39: Gitterparameter der NiNb₂O₆ Nanopartikel

	NiNb₂O₆^{HTS}; pH = 10; 800 °C; 20 min	NiNb₂O₆^{HTS}; pH = 10; 950 °C; 7 d
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten		
$a / \text{Å}$	14.03(4)	14.0398(9)
$b / \text{Å}$	5.718(1)	5.6854(4)
$c / \text{Å}$	5.025(9)	5.0262(3)
$V / \text{Å}^3$	403.1(2)	401.19(6)
Reflexe	9	51
nicht indizierte Ref.	0	0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.11	0.06
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.02(9)	-0.051(3)
FOM	5.1	130.5

7 Anhang

	NiNb₂O₆ Lit. [115]
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterkonstanten	
<i>a</i> / Å	14.032
<i>b</i> / Å	5.687
<i>c</i> / Å	5.033
<i>V</i> / Å ³	401.63
Reflexe	
nicht indizierte Ref.	
$\Delta 2\theta$ / °	
2theta Nullpunkt / °	
FOM	

Tabelle 40: Gitterparameter der CoNb₂O₆ Nanopartikel

	CoNb₂O₆^{HTS}; pH = 10; 800 °C; 20 min	CoNb₂O₆^{HTS}; pH = 10; 950 °C; 7 d
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten		
<i>a</i> / Å	14.147(1)	14.1490(7)
<i>b</i> / Å	5.718(4)	5.7095(3)
<i>c</i> / Å	5.045(2)	5.0432(3)
<i>V</i> / Å ³	408.8(1)	407.41(5)
Reflexe	15	36
nicht indizierte Ref.	0	0
$\Delta 2\theta$ / °	0.04	0.02
2theta Nullpunkt / °	-0.03(3)	-0.043(3)
FOM	13.3	83.3
	CoNb₂O₆^{HTS}; pH = 11.6; 950 °C; 7 d	CoNb₂O₆ Lit. [117]
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten		
<i>a</i> / Å	14.1507(7)	14.147(2)

7 Anhang

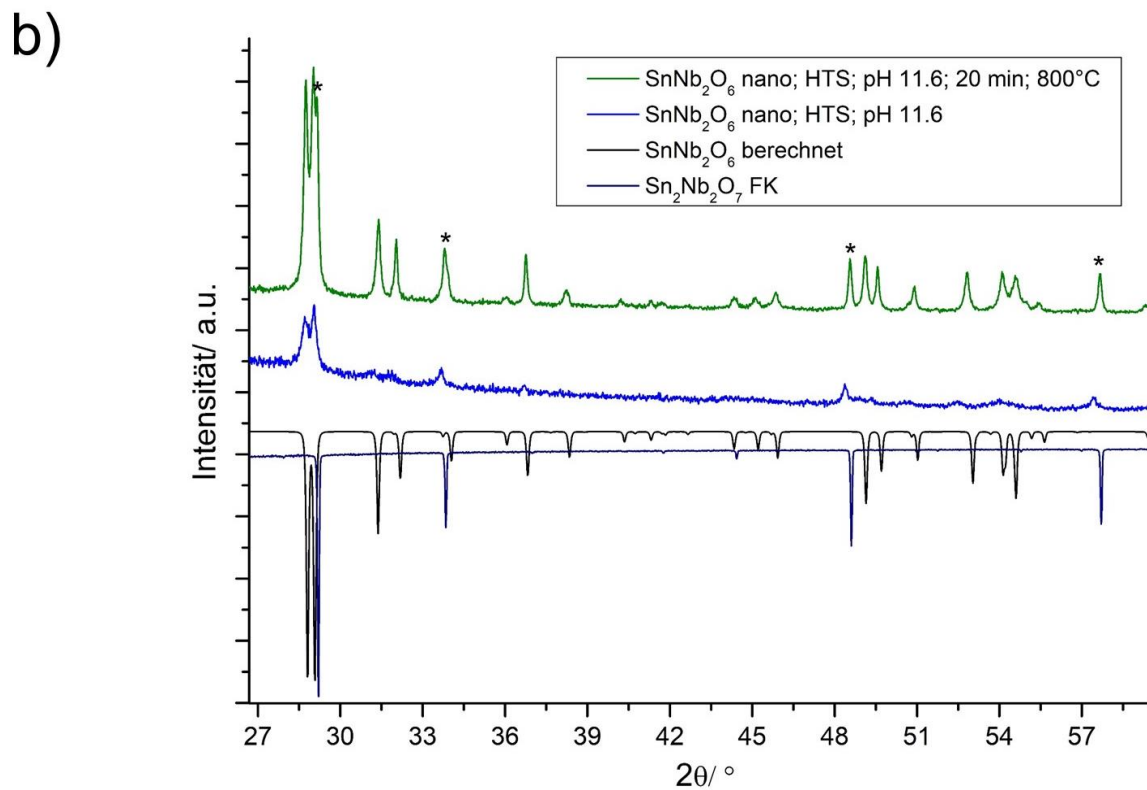
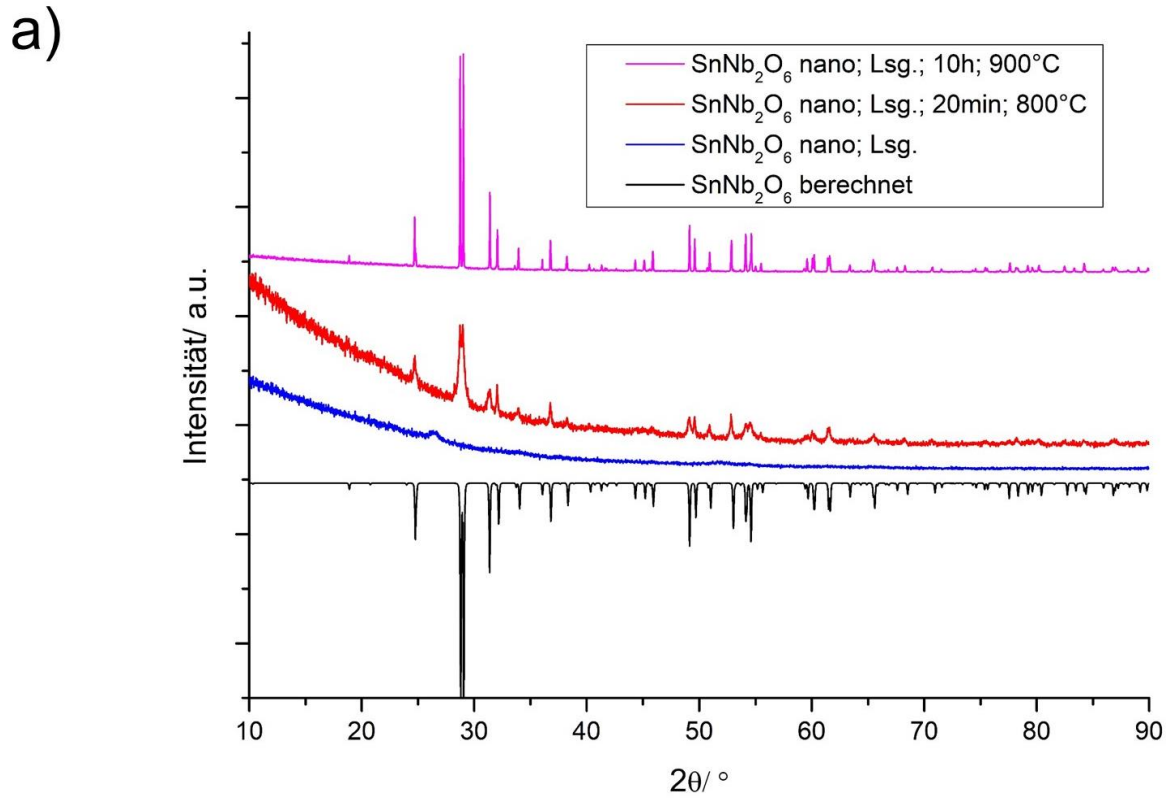
$b / \text{Å}$	5.7094(3)	5.7120(7)
$c / \text{Å}$	5.0439(2)	5.0446(6)
$V / \text{Å}^3$	407.50(4)	407.66
Reflexe	40	
nicht indizierte Ref.	0	
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.02	
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.038(3)	
FOM	75.8	

Tabelle 41: Gitterparameter der FeNb_2O_6 Nanopartikel

	$\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$; 20 min; 800 °C	$\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{Lsg.}}$; 950 °C; 7 d
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten		
$a / \text{Å}$	14.280(5)	14.2812(9)
$b / \text{Å}$	5.743(3)	5.7385(4)
$c / \text{Å}$	5.061(4)	5.0546(4)
$V / \text{Å}^3$	415.1(6)	414.24(7)
Reflexe	15	18
nicht indizierte Ref.	0	0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.06	0.02
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.006(3)	-0.054(3)
FOM	8.5	39.0
	$\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 11.6$; 800 °C; 20 min	$\text{FeNb}_2\text{O}_6^{\text{HTS}}$; $\text{pH} = 11.6$; 950 °C; 7 d
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten		
$a / \text{Å}$	14.2691(2)	14.2707(6)
$b / \text{Å}$	5.7351(9)	5.7358(2)
$c / \text{Å}$	5.0541(9)	5.0512(2)
$V / \text{Å}^3$	413.6(1)	413.45(4)

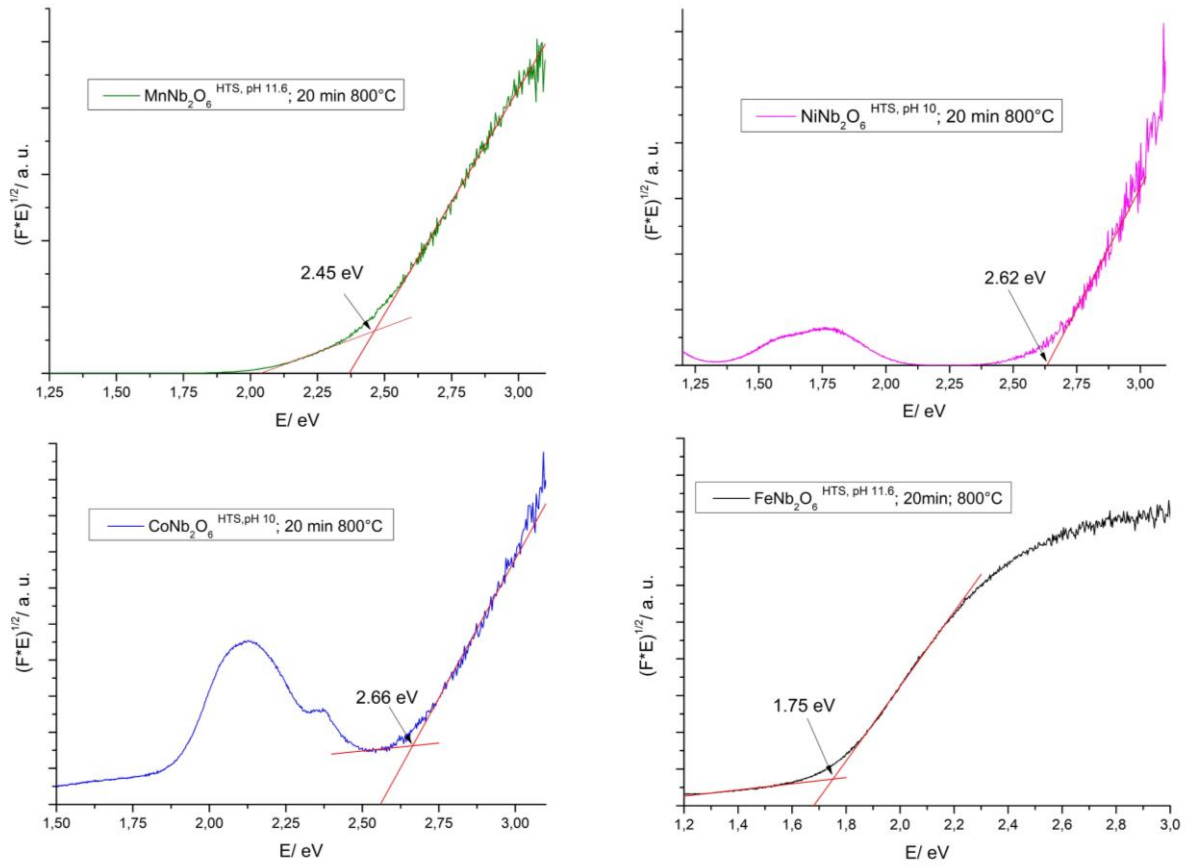
7 Anhang

Reflexe	23	36
nicht indizierte Ref.	0	0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.04	0.03
2theta Nullpunkt / $^\circ$	-0.041(7)	-0.027(2)
FOM	21.8	114.1
FeNb₂O₆ Lit. [118]		
Kristallsystem	orthorhombisch	
Gitterkonstanten		
$a / \text{Å}$	14.2661(2)	
$b / \text{Å}$	5.7334(1)	
$c / \text{Å}$	5.0495(1)	
$V / \text{Å}^3$	413.02	
Reflexe		
nicht indizierte Ref.		
$\Delta 2\theta / ^\circ$		
2theta Nullpunkt / $^\circ$		
FOM		

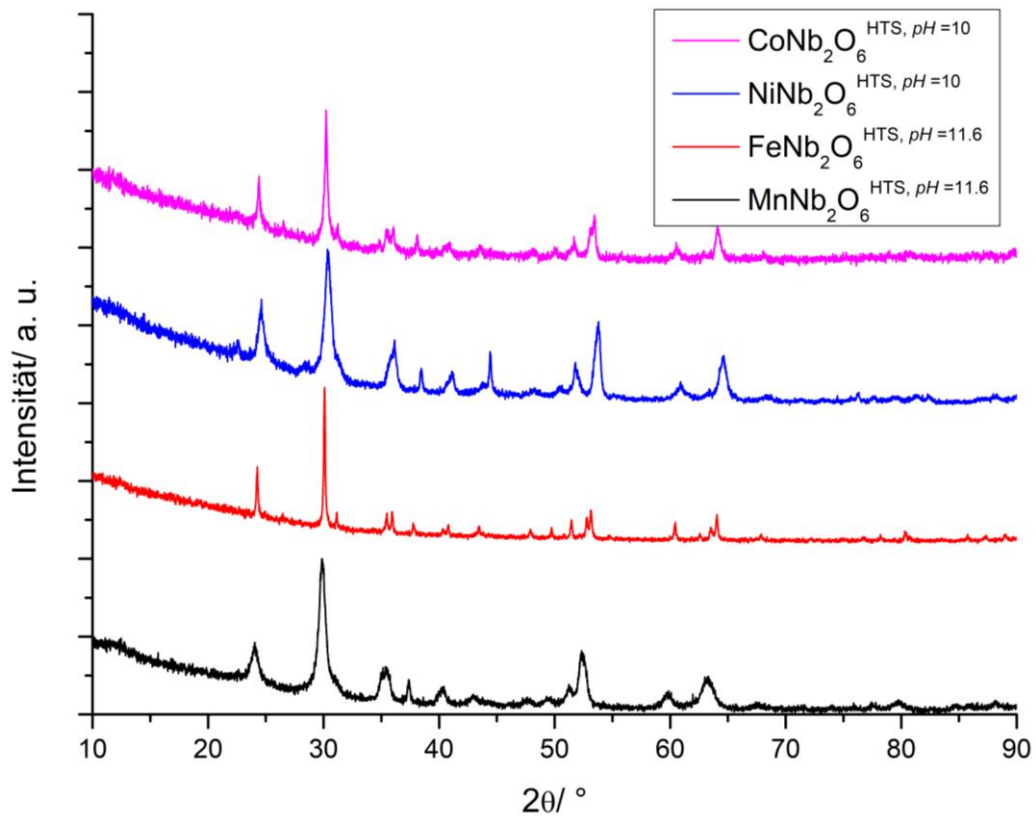


Anhang 4.6.1.1: Röntgenpulverdiffraktogramme von SnNb₂O₆ Nanopartikel hergestellt durch a) die Lösungsmethode und b) die HTS-Methode bei $pH = 11.6$ (mit * Fremdreﬂexe von Sn₂Nb₂O₇ und mit negativer Intensität das berechnete Diffraktogramm von SnNb₂O₆ und Sn₂Nb₂O₇)

7 Anhang



Anhang 4.6.2.1: Ermittlung der Bandlückenenergie von $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikel mit $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$



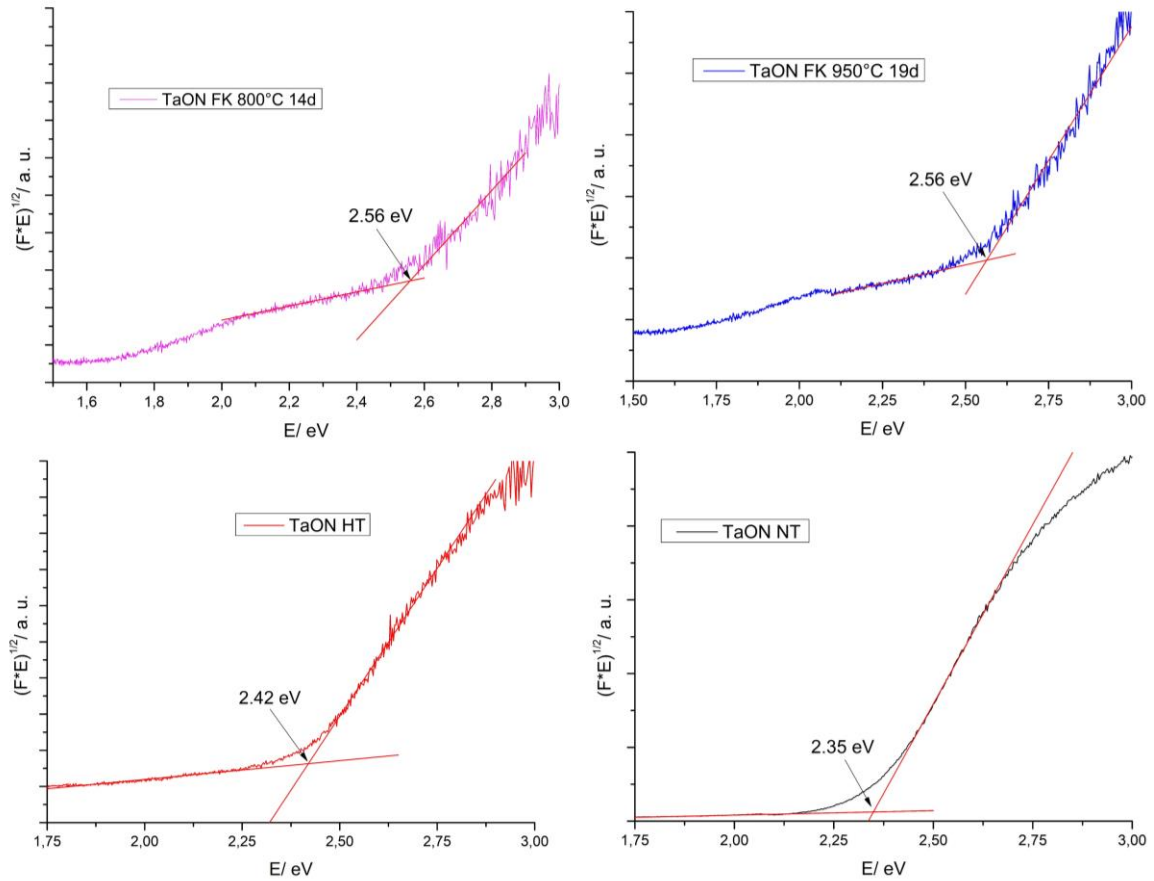
Anhang 4.6.4.1: $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ Nanopartikel ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}$) nach der Photokatalyse

7 Anhang

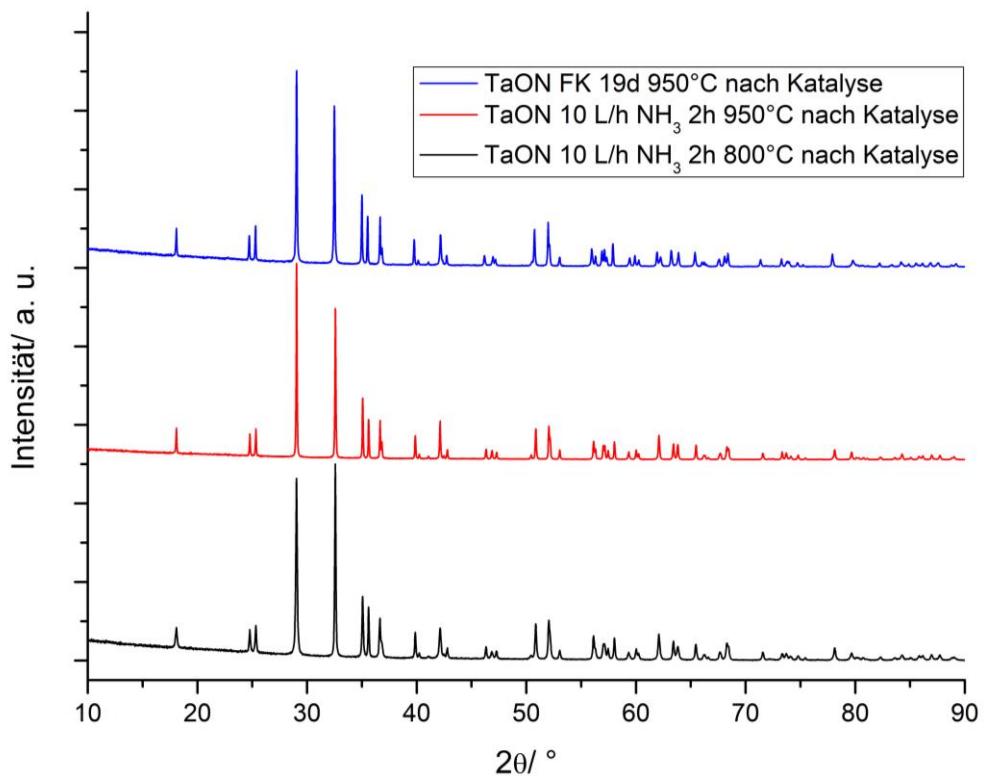
Tabelle 42: Gitterparameter der TaON-Syntheseprodukte

	TaON NT	TaON HT	TaON FK 800°C 14d
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	5.1839(6)	5.1839(3)	5.1830(3)
<i>b</i> / Å	5.0355(7)	5.0359(3)	5.0343(4)
<i>c</i> / Å	4.9661(8)	4.9671(3)	4.9662(4)
β / °	99.656(8)	99.609(4)	99.614(4)
<i>V</i> / Å ³	127.80(4)	127.85(2)	127.76(2)
Reflexe	48	54	57
nicht indizierte Ref.	0	0	0
$\Delta 2\theta$ / °	0.06	0.04	0.04
2theta Nullpunkt / °	0.017(7)	-0.038(3)	-0.022(2)
FOM	65.5	247.1	330.3
	TaON FK 950°C 19d	TaON Lit. [154]	
Kristallsystem	monoklin	monoklin	
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	4.9684(4)	4.968(1)	
<i>b</i> / Å	5.0365(5)	5.037(1)	
<i>c</i> / Å	5.1909(5)	5.185(1)	
β / °	99.809(6)	99.56(1)	
<i>V</i> / Å ³	128.00(3)	127.95	
Reflexe	49		
nicht indizierte Ref.	0		
$\Delta 2\theta$ / °	0.05		
2theta Nullpunkt / °	-0.006(5)		
FOM	144.4		

7 Anhang



Anhang 4.7.1.2.1: Ermittlung der Bandlückenenergie von TaON FK, TaON HT und TaON NT



Anhang 4.7.1.4.1: Pulverdiffraktogramme der verschiedenen TaON-Verbindungen nach der Photokatalyse

7 Anhang

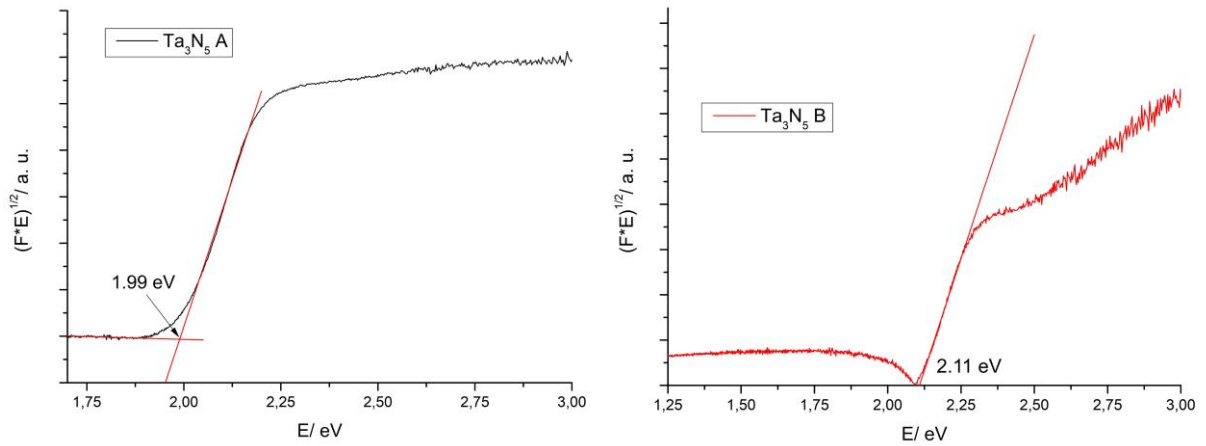
	TaON NT	TaON HT	TaON FK 950°C, 14d
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Gitterkonstanten			
$a / \text{Å}$	4.9661(5)	4.9656(4)	5.1868(4)
$b / \text{Å}$	5.0350(5)	5.0344(4)	5.0444(3)
$c / \text{Å}$	5.1828(4)	5.1825(3)	4.9590(4)
$\beta / ^\circ$	99.587(6)	99.596(4)	99.341(4)
$V / \text{Å}^3$	127.78(4)	127.74(2)	128.03(2)
Reflexe	60	64	66
nicht indizierte Ref.	0	0	0
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.04	0.04	0.05
2theta Nullpunkt / °	-0.015(5)	-0.017(4)	-0.040(4)
FOM	131.2	221.8	170.7

Anhang 4.7.1.4.2: Gitterparameter der TaON-Verbindungen nach der Photoalyse

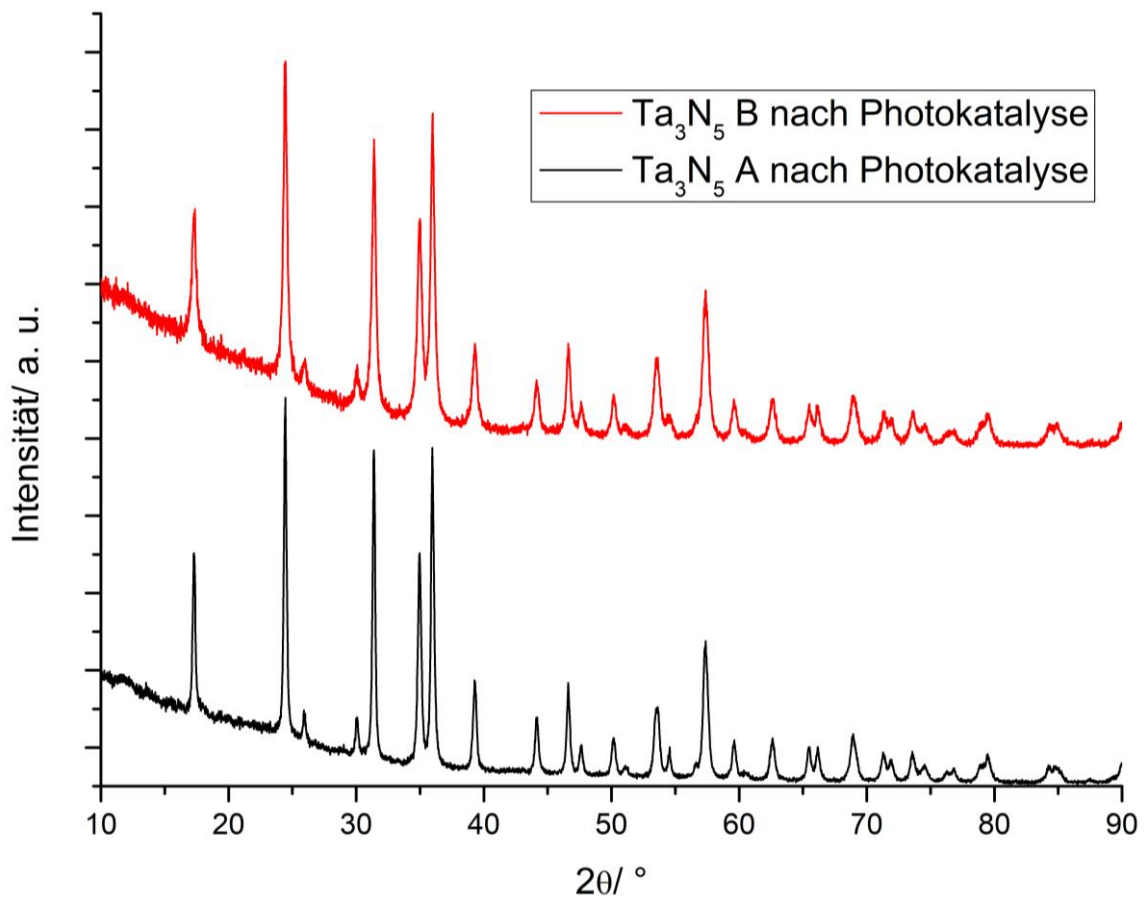
Tabelle 43: Gitterparameter von Ta₃N₅ A und Ta₃N₅ B

	Ta ₃ N ₅ A	Ta ₃ N ₅ B	Ta ₃ N ₅ Lit. [155]
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
$a / \text{Å}$	3.892(1)	3.8930(8)	3.8862(1)
$b / \text{Å}$	10.230(3)	10.230(2)	10.2118(2)
$c / \text{Å}$	10.279(3)	10.281(2)	10.2624(3)
$V / \text{Å}^3$	409.3(3)	409.4(2)	407.26
Reflexe	27	29	
nicht indizierte Ref.	0	0	
$\Delta 2\theta / ^\circ$	0.06	0.04	
2theta Nullpunkt / °	-0.048 (2)	-0.036(9)	
FOM	19.1	24.7	

7 Anhang



Anhang 4.7.2.2.1: Ermittlung der Bandlückenenergie von Ta_3N_5 A und Ta_3N_5 B

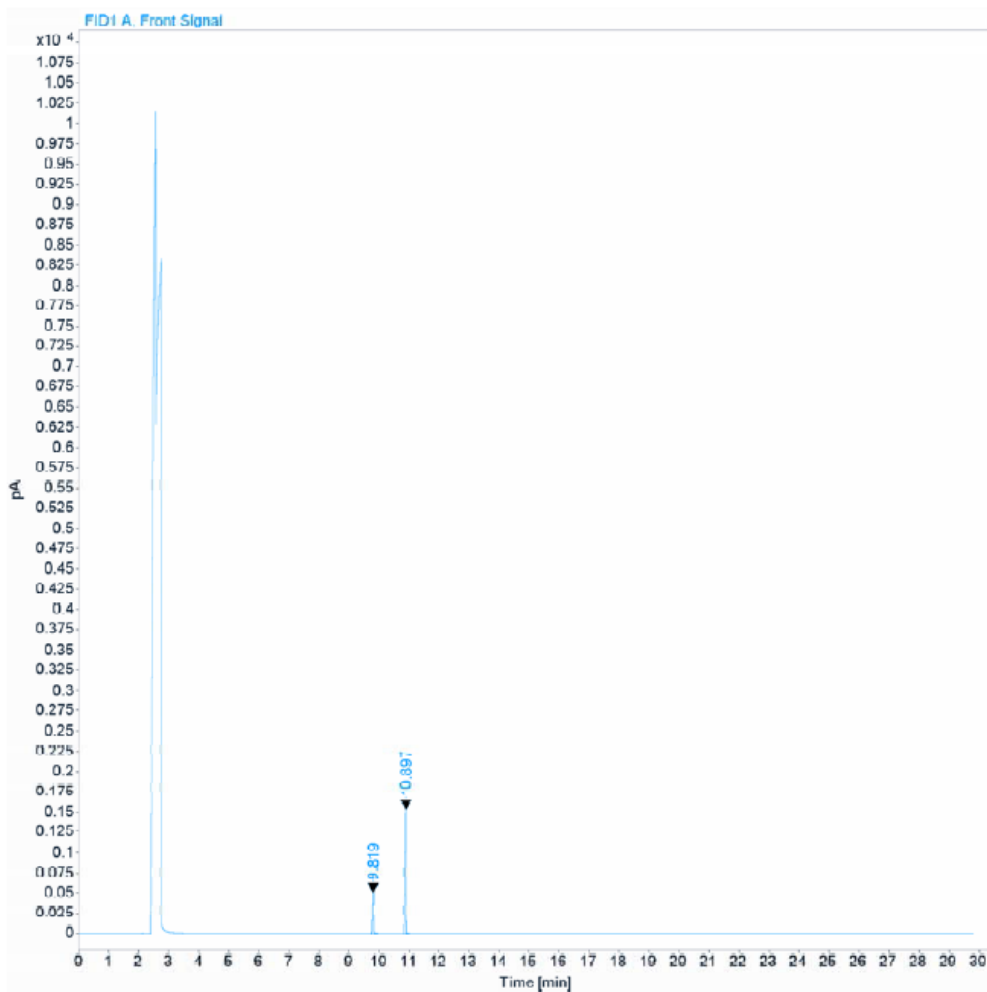


Anhang 4.7.2.4.1: Pulverdiffraktogramme von Ta_3N_5 A und Ta_3N_5 B nach der Photokatalyse

7 Anhang

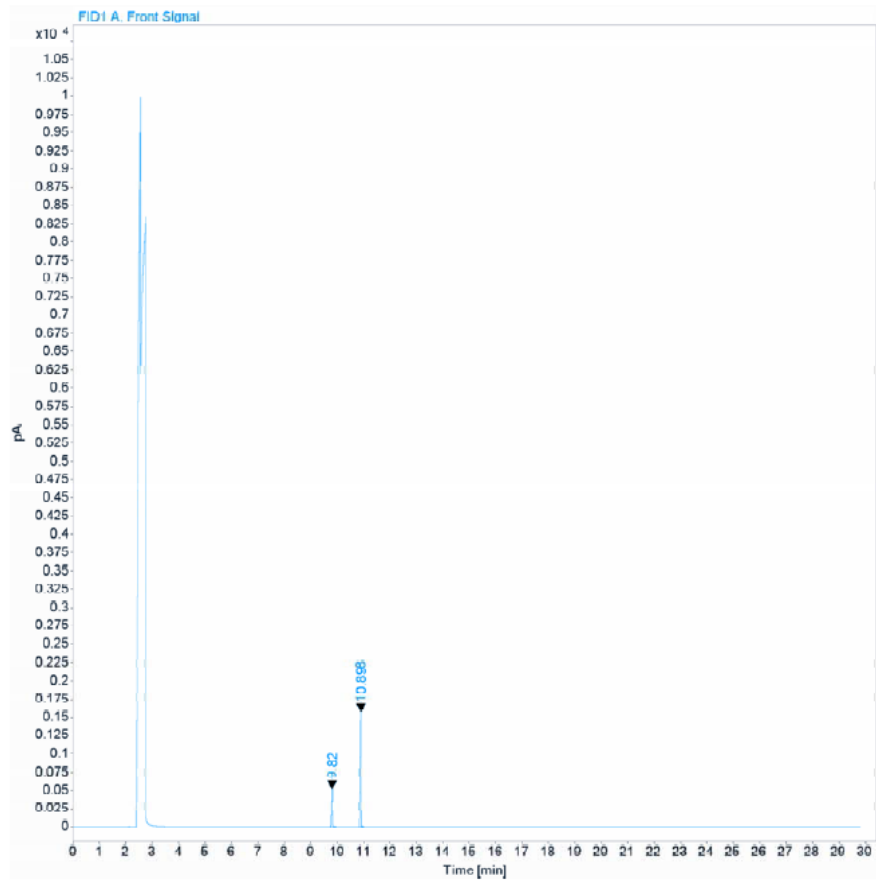
	Ta ₃ N ₅ A	Ta ₃ N ₅ B	Ta ₃ N ₅ Lit. [155]
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	3.889(1)	3.889(1)	3.8862(1)
<i>b</i> / Å	10.220(3)	10.221(3)	10.2118(2)
<i>c</i> / Å	10.268(3)	10.268(3)	10.2624(3)
<i>V</i> / Å ³	408.1(3)	408.2(3)	407.26
Reflexe	22	23	
nicht indizierte Ref.	0	0	
Δ2θ / °	0.07	0.07	
2theta Nullpunkt / °	-0.045(2)	-0.042(2)	
FOM	17.9	18.4	

Anhang 4.7.2.4.2: Gitterparameter von Ta₃N₅ A und Ta₃N₅ B nach der Photokatalyse

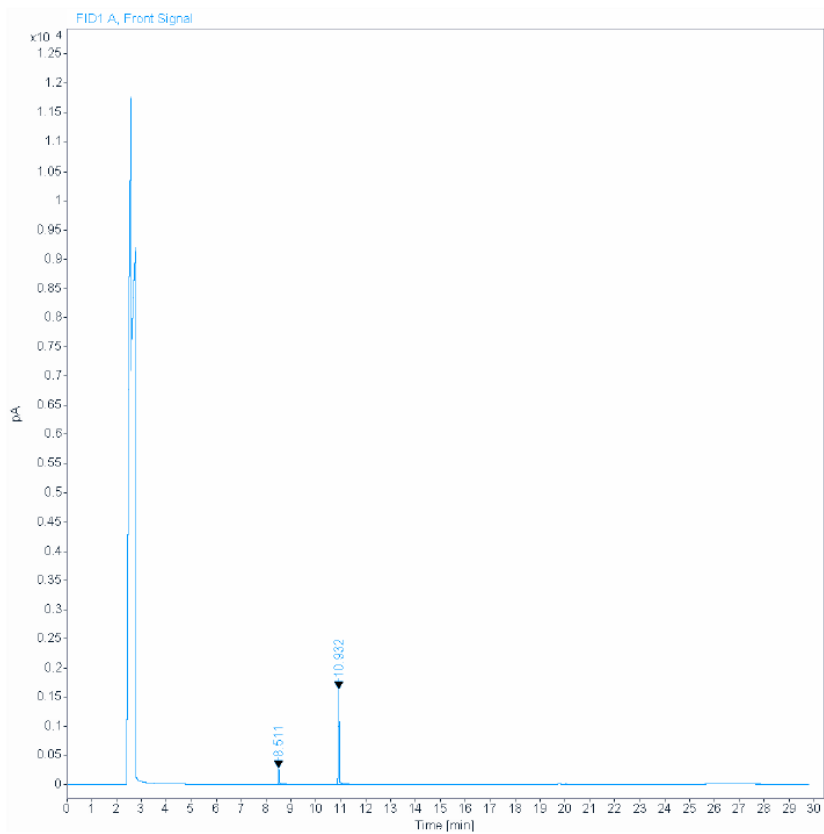


Anhang 4.7.3.1: Gaschromatogramm ohne PC mit Licht

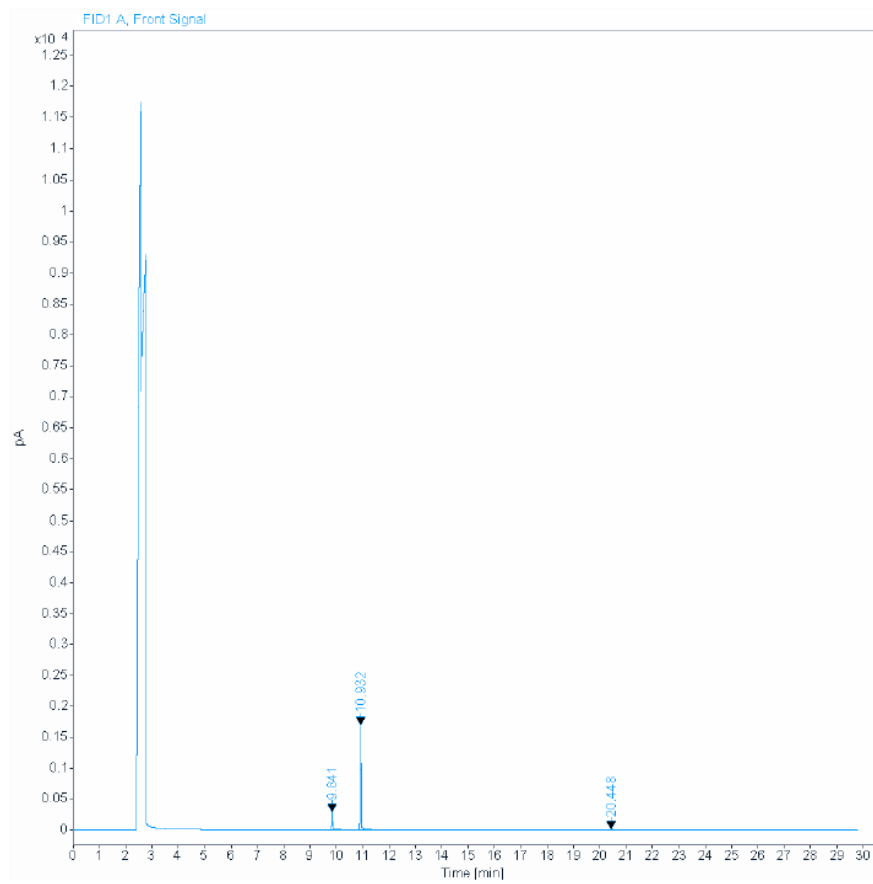
7 Anhang



Anhang 4.7.3.2: Gaschromatogramm ohne PC und ohne Licht



Anhang 4.7.3.3: Gaschromatogramm der Kalibrierung mit Anilin (Retentionszeit 8.511 min)



Anhang 4.7.3.4: Gaschromatogramm der Kalibrierung mit Nitrobenzol (Retentionszeit 9.841 min)