

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
07. Oktober 2021 (07.10.2021)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/198079 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 27/02 (2006.01) *C09C 1/04* (2006.01)
B01J 27/045 (2006.01) *B01J 27/04* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *C01G 9/08* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01) *C09C 3/06* (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)

(72) **Erfinder:** **LANGE, Thomas**; Neudorferstr. 147, 47057 Duisburg (DE). **ROHE, Markus**; Masurenstr. 29, 47445 Moers (DE).

(74) **Anwalt:** **NOBBE, Matthias**; Mülheimer Str. 210, 47057 Duisburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/057958

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. März 2021 (26.03.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
20167600.4 01. April 2020 (01.04.2020) EP

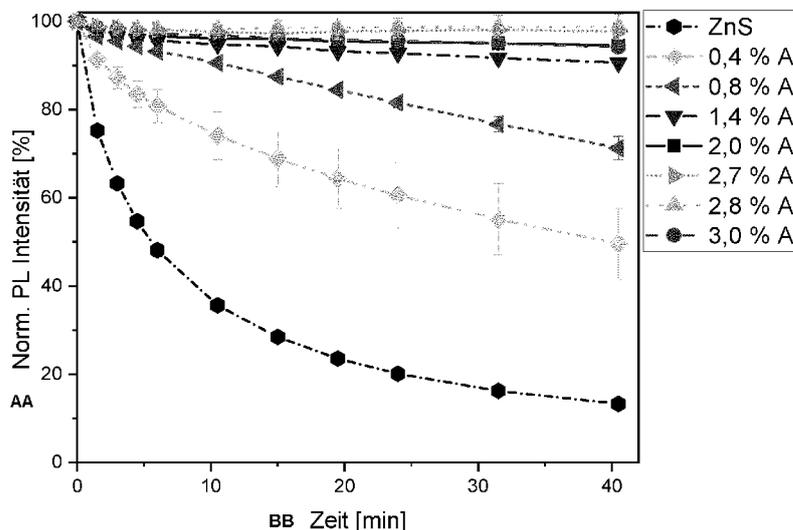
(71) **Anmelder:** **VENATOR GERMANY GMBH** [DE/DE];
Dr.-Rudolf-Sachtleben-Str. 4, 471968 Duisburg (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

(54) **Title:** PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE PARTICULATE MATERIAL BASED ON ZNS, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** PHOTOKATALYTISCH AKTIVES PARTIKELFÖRMIGES MATERIAL AUF BASIS VON ZNS, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND DESSEN VERWENDUNG



Figur 2

AA Standardized PL intensity (%)
BB time (min)

(57) **Abstract:** The present invention relates to a photocatalytically active particulate material based on ZnS, which is stable against photocorrosive self-decomposition, and to a method for the production and use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein photokatalytisch aktives partikelförmiges Material auf Basis von ZnS, das gegenüber photokorrosiver Selbstzersetzung stabil ist, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.



WO 2021/198079 A1

GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Photokatalytisch aktives partikelförmiges Material auf Basis von ZnS, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein photokatalytisch aktives partikelförmiges Material auf Basis von ZnS, das gegenüber photokorrosiver Selbstzersetzung stabil ist, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.

Die Photokorrosion von reinem ZnS beeinträchtigt maßgeblich deren Verwendung in vielen Bereichen, wie z.B. in der Pigmentanwendung, in der Photokatalyse oder als UV Sensor, in LEDs sowie als Leuchtstoff. Die Photokorrosion ist ein thermodynamisch stark begünstigter Zersetzungsprozess, welcher durch die gleichzeitige Anwesenheit von Wasser (z.B. in Form von Luftfeuchtigkeit) und UV-Licht hervorgerufen wird. Bei ZnS entstehen Korrosionsprodukte wie Zn^0 , S^0 , $ZnSO_4$, ZnO , $Zn(OH)_2$ und H_2 .

ZnS stellt aufgrund seiner geringen Mohsschen Härte unter anderem als Polymeradditiv ein wichtiges Weißpigment dar, weswegen das bei der Korrosion gebildete elementare Zink und die miteinhergehende Vergrauung große Probleme darstellen. Weiterhin wird ZnS als vielversprechendes Material für photokatalytische Prozesse angesehen, da es eine hohe Effizienz in der Ladungsträgerbildung zeigt, eine lange Lebenszeit der photogenerierten Ladungsträger aufweist und durch die Lage der Bandkantenpotentiale, eine hohe Reduktions- und Oxidationskraft besitzt. In Konkurrenz zu den gewünschten photokatalytischen Prozessen wie z.B. Wasserreduktion oder Abbau von Schadstoffen in Abwässern steht jedoch die thermodynamisch günstigere Photokorrosion, was den Einsatz als Photokatalysator sehr stark beeinträchtigt, da sich ZnS unter den Reaktionsbedingungen stets selbst zersetzt.

Um UV-stabile ZnS Pigmente zu erhalten, ist es im Stand der Technik in der Pigment-Industrie seit fast 100 Jahren gängige Praxis Übergangsmetalle wie Co, Ni oder Fe in geringen Mengen in das ZnS-Gitter einzubauen. Es wird vermutet, dass diese Übergangsmetalle als eine Art "Puffer" für die photogenerierten Ladungsträger fungieren, wodurch die Anzahl dieser Ladungsträger deutlich bzw. komplett reduziert wird und folglich die Photolumineszenz des Zinksulfides deutlich geschwächt wird.

Somit kann auch die Photokorrosion unterbunden werden, da weniger bzw. keine Ladungsträger an die Oberfläche der ZnS-Partikel gelangen, wo eine Photokorrosion stattfinden würde. Für photochemische Anwendungen ist diese Vorgehensweise jedoch nicht zielführend, da die photogenerierten Ladungsträger an der
5 Partikeloberfläche für die gewünschte Zielreaktion benötigt werden.

Im Stand der Technik sind weitere Druckschriften bekannt, die sich mit der Dotierung oder Beschichtung von ZnS-Partikeln befassen. So beschreibt Yuan in Nanotechnology 2007, 95607, Partikel mit einem Kern aus ZnS und einer Dotierung mit Ag, und Cl, wobei Chlor- und Silberionen fest in das komplette ZnS-Gitter eingebaut
10 sind und die Partikel mit einer Schicht aus SiO₂ bedeckt sind.

In der WO2013/185753 wird über die nasschemische Beschichtung von ZnS-Partikeln berichtet, deren Oberfläche zuvor mittels Co²⁺-Ionen behandelt wurden. Es handelt sich hierbei somit um eine Imprägnierung, bei welcher Co²⁺ auf die ZnS-Oberfläche
15 aufgebracht werden. Diese Co²⁺ Ionen werden anschließend über eine anorganische Schicht fixiert und in diese fest eingebaut.

Die US20141/174906 beschreibt kolloidale Nanokristalle, welche als
20 Photokatalysatoren verwendet werden können. Die Nanokristalle werden dazu auf ihrer Oberfläche mit Oxidations- bzw. Reduktionskatalysatoren beschichtet. Diese „*inorganic capping agents*“ bedecken die Oberfläche der Trägerpartikel jedoch nur teilweise und fungieren nicht als Schutzschicht.

25 Um bei der wissenschaftlichen Forschung ZnS als Photokatalysator benutzen zu können, werden sogenannte Opferreagentien (z.B. Na₂S und Na₂SO₃) benutzt, welche im Vergleich zum ZnS thermodynamisch günstigere Oxidationspotentiale aufweisen. Somit oxidieren photogenerierte Löcher Na₂S und Na₂SO₃ zu Sulfaten und die photogenerierten Elektronen rufen z.B. eine Wasserreduktion (H₂-Bildung) hervor.
30 Durch den Verbrauch an Na₂S und Na₂SO₃ ist dieser Ansatz zur H₂-Bildung für eine großtechnische Realisierung kommerziell jedoch nicht sinnvoll, da hierbei enorme Mengen dieser Opferreagentien aufgewendet werden müssen.

Eine weitere Möglichkeit zur Unterdrückung der Photokorrosion besteht in der Beschichtung der ZnS-Partikel mit anorganischen Materialien, um den Kontakt zwischen Wasser und der ZnS-Oberfläche zu unterbinden. Im Stand der Technik sind so eine Reihe von Patentanmeldungen bekannt, die die Beschichtung von ZnS-
5 Partikeln zur Erhöhung der Wetter- und Photostabilität, oder zur Vermeidung des Bindemittelabbaus zum Gegenstand haben. Beispielfhaft sind hier US 2885366, DE1151892, DE 102013105794A1, DE1178963B sowie CN102942922A genannt.

Bei der anorganischen Beschichtung der ZnS-Partikel über nasschemische
10 Syntheserouten ist jedoch die Inhomogenität der erzeugten Schichten bisweilen problematisch. Solche Schichten müssen möglichst dicht sein, um eine komplette Wetter- bzw. Photostabilität zu gewährleisten, und in den oben genannten Studien wurde meist nur eine gesteigerte und keine komplette Stabilität erreicht.

15 Ferner ist es bekannt, dass über Gasphasenprozesse (z.B. *Atomic Layer Deposition* – ALD) ein kontrollierteres Schichtwachstum angestrebt wird. Solche ALD-Verfahren sind in dem Handbook “Atomic Layer Deposition: Principles, Characteristics, and Nanotechnology Applications”; Wiley; 2013 beschrieben.

20 Cheng und Mao haben gezeigt, dass eine etwa 10 nm dicke Al₂O₃-Schicht sulfidische Partikel (ZnS-Kern/Hülle System) hinreichend gegen Photokorrosion in O₂-Atmosphäre schützen kann. Die Anwendung der Partikel beschränkt sich jedoch auf den Bereich von LEDs, wobei eine Rekombination der Ladungsträger im Partikelinneren erfolgt, die zur Emittierung des Lichtes führt. Hierbei müssen die
25 Ladungsträger die Schutzschicht demnach nicht überwinden.

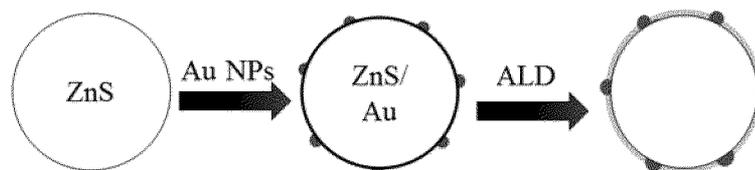
Bei photokatalytischen Prozessen ist es jedoch zwingend erforderlich, dass die Ladungsträger Redox-Reaktionen mit adsorbierten Molekülen eingehen und somit müssen photogenerierte Ladungsträger die isolierende Schicht überwinden. Die
30 Schutzschichten für ZnS müssen daher im Bereich der Photokatalyse deutlich dünner sein, damit eine Ladungsübertragung über Tunnelprozesse möglich ist. Entsprechend dünne Schichten mit einer Schichtdicke bis 2 nm wurden bei den o.a. Arbeiten verwendet, jedoch zeigt sich hier das Problem, dass solche dünnen Schichten zwar

eine gesteigerte; aber keine komplette Photostabilität gewährleisten, wodurch eine Langzeitanwendung solcher Photokatalysatoren nicht möglich ist.

Somit ist die Verwendung von Partikeln aus ZnS und Metall dem Fachmann durchaus bekannt, jedoch stellt die gleichzeitige Unterdrückung der Photokorrosion unter Erhalt der photokatalytischen Eigenschaften eine herausfordernde Aufgabe dar, welche im Stand der Technik bisher nicht gelöst wurde und erst durch die Erfinder im Rahmen der vorliegenden Erfindung einer Lösung zugeführt wurde.

10 Ausgehend von diesem Stand der Technik haben die Erfinder den Lösungsansatz verfolgt, sphärische kobaltfreie Zinksulfid-Partikel (Zahlenmittel d_{50} in der Größenordnung von 400 nm) auf der Partikeloberfläche zunächst mit lasergenerierten, sphärischen Gold-Nanopartikeln (Au-NP etwa 5-8 nm), somit mit etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-%, besonders 0,8 bis 1,2 Gew.-%, ganz besonders mit etwa 1 Gew.-% Au, bezogen auf das Gesamtgewicht des photokatalytisch aktiven partikelförmigen Materials, zu modifizieren und anschließend eine Beschichtung der ZnS-Au-Partikel mit Al_2O_3 (~ 2 - 5 nm dick) über einen ALD Prozess durchzuführen. Dies stellt eine erste Ausführungsform gemäß der Erfindung dar.

20 Die Besonderheit der Erfindung besteht darin, zunächst ein photostabiles ZnS-Material zu erhalten, welches gleichzeitig noch Aktivität in der Photokatalyse aufzeigt.



Allgemeiner betrifft die Erfindung ein photokatalytisch aktives partikelförmiges Material

- mit einem Partikelkern aus ZnS,
- 25 - mit einer Beladung von Partikeln aus nanoskaligem Metall, ausgewählt aus Au, Ag, Pt, Pd, Cu oder einer Legierung davon, auf dem Partikelkern, und
- mit einer Schicht aus Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder Mischungen davon um den beladenen Partikelkern.

30 Unter „Nanopartikel“ bzw. „nanoskalige Partikel“ im Sinne der Erfindung sind Partikel zu verstehen, die einen Durchmesser kleiner 20 nm aufweisen.

Das erfindungsgemäße partikelförmige Material weist dabei besonders eine Partikelgröße des Partikelkerns (im Zahlenmittel) d_{50} im Bereich von 300 bis 500 nm, besonders 300 bis 450 nm, ganz besonders 380 bis 450 nm auf.

5

Das photokatalytisch aktive partikelförmige Material hat in der Regel eine Beladung von 0,5 bis 1,5 Gew.-% besonders 0,8 bis 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des photokatalytisch aktiven partikelförmigen Materials, an nanoskaligem Metall, ausgewählt aus Au, Ag, Pt, Pd, Cu oder einer Legierung davon.

10

Dabei beträgt die zahlenmittlere Partikelgröße (d_{50}) des nanoskaligen Metalls, ausgewählt aus Au, Ag, Pt, Pd, Cu oder einer Legierung davon, vorzugsweise 4 bis 10 nm, besonders 5 bis 8 nm.

15 Erfindungsgemäß ist die Schicht aus Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder Mischungen davon um den beladenen Partikelkern in einer Menge von mindestens 1,2 Gew.-%, besonders mindestens 1,4 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf das Gesamtgewicht des photokatalytisch aktiven partikelförmigen Materials; vorhanden. So ergibt sich je nach Partikelgröße eine Schichtdicke von mindestens 2nm, besonders mindestens
20 3nm und ganz besonders mindestens 4nm. Dabei ist die Schichtdicke vorzugsweise so gewählt, daß die Partikel aus nanoskaligem Metall, ausgewählt aus Au, Ag, Pt, Pd, Cu oder einer Legierung davon auf dem Partikelkern, aus der Schicht aus Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder Mischungen davon „herausragen“ und für die Ladungsleitung vom Partikelkern zur Oberfläche der beschichteten Partikel sorgen. Die Dicke der Schicht
25 aus Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder Mischungen davon auf dem beladenen Partikelkern und um die Partikel aus nanoskaligem Metall herum ist in der Regel kleiner gewählt als die Partikelgröße und ist somit auch kleiner als die größte Partikelgröße. Beispielsweise beträgt die Dicke der Schicht aus Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder Mischungen davon etwa 2 bis 5 nm und die Partikelgröße (d_{50}) des nanoskaligen Metalls liegt im oben angegebenen
30 Bereich von 4 bis 10nm, besonders 5 bis 8 nm.

Die Erfindung ist ebenso auf ein Verfahren zur Herstellung des photokatalytisch aktiven partikelförmigen Materials gerichtet, bei dem Partikel aus ZnS mit Partikeln aus nanoskaligem Metall, ausgewählt aus Au, Ag, Pt, Pd, Cu oder einer Legierung davon,

in einer wässrigen Phase behandelt werden, und die erhaltenen Partikel mit Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder Mischungen davon beschichtet werden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise Partikel aus
5 nanoskaligem Metall, ausgewählt aus Au, Ag, Pt, Pd und Cu, einer Legierung davon, verwendet, die jeweils über eine gepulste Laserablation in wässriger Lösung als bevorzugtes Verfahren oder über ein nasschemisches Verfahren hergestellt werden. Eine gepulste Laserablation in wässriger Lösung wird erfindungsgemäß beispielsweise gemäß der Veröffentlichung in Chem. Rev. 2017, 117, 3990–4103 oder
10 Photonik 43 (2011), Nr. 1, S. 50-53 so durchgeführt, dass ein hoch-energetischer, gepulster Laserstrahl auf einem Blech aus Au, Ag, Pt, Pd oder Cu bzw. einer Legierung davon fokussiert wird, welches sich in einer wässrigen Lösung befindet. Durch den Laserstrahl wird die Oberfläche des Metallblechs abgetragen, wodurch sich die Nanopartikel ausbilden, welche in der wässrigen Phase erhalten werden.

15

Bei Verwendung eines nasschemischen Verfahrens kann erfindungsgemäß so gearbeitet werden, dass die metallischen Nanopartikel über die Reduktion des entsprechenden Metallsalzes in einer wässrigen oder organischen Phase mithilfe eines Reduktionsmittel wie z.B. Natrium-Citrat, Wasserstoff oder Natriumborhydrid
20 hergestellt werden. Dieses Verfahren wird beispielhaft in den Veröffentlichungen J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 3, 917-924 oder Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 2457-2487 beschrieben.

Die Schicht aus Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder Mischungen davon um den beladenen
25 Partikelkern wird bevorzugt mittels Beschichtung über eine Atomlagenabscheidung in einem zyklischen Verfahren erzeugt, wobei vorzugsweise mindestens fünf Zyklen, besonders mindestens 12 Zyklen durchgeführt werden.

Abschließend kann das erhaltene photokatalytisch aktive partikelförmige Material
30 einer Kalzinierung im Temperaturbereich von 400 bis 600°C über einen Zeitraum von mindestens zwei Stunden unterzogen werden.

Das photokatalytisch aktive partikelförmige Material eignet sich besonders als Pigment in Kunststoffen oder als Photokatalysator.

Die ZnS-Partikel können erfindungsgemäß mittels eines Standard-Verfahrens über eine Fällung aus $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{ZnSO}_4$ mit einer anschließenden Kalzinierung hergestellt werden.

5

Die Au-NPs können erfindungsgemäß über die Laserablation in wässriger Lösung (PLAL: Pulsed Laser Ablation in Liquid) erhalten werden. Im Gegensatz zu nasschemisch synthetisierten NPs weisen über PLAL hergestellte Partikel eine "reinere" Oberfläche auf, da auf den Einsatz von Präkursoren und Liganden verzichtet werden kann. Die Au-NP-Partikel können gemäß der Veröffentlichung in Chem. Rev. 2017, 117, 3990–4103 oder Photonik 43 (2011), Nr. 1, S. 50-53 generiert werden.

10

Die Atomic Layer Deposition (ALD) kann erfindungsgemäß mit den Präkursoren Trimethylaluminium (TMA) und H_2O bei einer Temperatur $150\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. Die Zyklenzahl wurde zwischen 5 und 50 variiert, wobei zwischen 0,6 und 5,8 Gew.-% Al abgeschieden wurde. Falls gewünscht können die $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{ZnS}$ -Au Partikel nachträglich noch kalziniert werden ($T\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$), was die Photostabilität weiter steigert.

15

Figuren

20

Die vorliegende Erfindung wird anhand der beigefügten Figuren weiter erläutert. Dabei zeigen:

Figur 1: Normierte Photolumineszenz-Intensität (PL-Intensität) nach 40-minütiger UV-Bestrahlung in Abhängigkeit vom abgeschiedenen Al-Gehalt und der kalkulierten Schichtdicke (die Normierung erfolgte jeweils hinsichtlich des Integrals der PL-Emissionsbande zum Zeitpunkt t_0). In den drei Aufnahmen ist die bestrahlte Fläche nach der UV-Einwirkung gezeit; ab 90 % ist keine Vergrauung zu erkennen.

25

Figur 2: Zeitlicher Verlauf der normierten PL-Intensität während 40-minütiger UV-Bestrahlung in Abhängigkeit vom abgeschiedenen Al-Gehalt. Alle 90 Sekunden wurde ein Emissionsspektrum aufgezeichnet, welches integriert und anschließend auf das Integral zum Zeitpunkt t_0 normiert wurde.

30

Figur 3: PL-Spektren vor und nach UV-Bestrahlung von reinem cobaltfreiem ZnS (Figur 3A) und von Sachtolith L (Figur 3B) sowie Aufnahmen der bestrahlten Flächen.

Figur 4: Effekt der Kalzinierung in N₂ bzw. Umgebungsluft (O₂) auf die Photostabilität von reinem cobaltfreiem ZnS und ZnS@Al₂O₃.

Figur 5: Verlust an ZnS durch die Reaktion mit Ag⁺-Ionen für beschichtete ZnS-Proben mit unterschiedlichen Al-Anteilen (Gew.-%).

Figur 6: Fotografische Aufnahme vom ZnS-Au Eduktmaterial und den beschichteten Proben (Figur 6A). REM-Aufnahmen ausgewählter Proben (Figur 6B). Festkörper-UV/Vis-Spektren von verschiedenen beschichteten ZnS- bzw. ZnS-Au-Proben (Figur 6C).

Figur 7: Normierte, relative PL-Intensität nach 40-minütiger UV-Bestrahlung von ZnS, ZnS-Au und ZnS-Au@Al₂O₃ Partikeln.

Figur 8: Photoinduzierter Abbau von Methylorange unter UV-Bestrahlung (100 W Hg-Xe-Lampe). Die angegebenen Fehlerbalken resultieren aus jeweils zwei Bestrahlungsexperimenten.

Wie in den Figuren 1 bis 4 zur Beschichtung von ZnS mit Al₂O₃ gezeigt führt diese Beschichtung zu einer Steigerung der Photostabilität der Partikel.

In den Figuren werden die Ergebnisse von beschichteten Zinksulfiden ohne Au NPs vorgestellt (ZnS@Al₂O₃ Partikel). Zur Bewertung der Photostabilität wurde die photokorrosive Zn⁰ Bildung mittels Photolumineszenzspektroskopie (PL) untersucht. Hierzu wurde die Abnahme der Photolumineszenzintensität der jeweiligen Proben (in Form von ZnS-Pasten) während intensiver UV-Bestrahlung verfolgt (siehe Figur 1). Unbehandeltes ZnS vergraut extrem stark, weshalb die PL-Intensität nach der UV-Bestrahlung lediglich etwa 15% betrug. Nach der Beschichtung mit Al₂O₃ kann mit zunehmenden Al-Gehalt eine Steigerung der Photostabilität erzielt werden. Al-Anteile ab 1,4 Gew.-%, was einer kalkulierten Schichtdicke von 2 nm entspricht, erzielen einen nahezu kompletten Erhalt der PL-Intensität nach der UV-Bestrahlung (Intensitäten

zwischen 90 - 100 %), wobei hierbei keine Vergrauung der Oberfläche mehr zu erkennen ist.

Ein Vergleich der Photostabilität über PL-Intensitäten mit Cobalt-stabilisiertem ZnS (Sachtolith L) als Referenzmaterial ist eher problematisch, da Cobalt als Puffer für photogenerierte Ladungsträger dient und somit als sogenannter "Killer" bezüglich der Photolumineszenz fungiert (siehe Figur 3; als Vergleich ist links ein reines cobaltfreies ZnS abgebildet). Anhand der Aufnahmen vor und nach der Bestrahlung ist jedoch zu erkennen, dass selbst das Referenzmaterial Sachtolith L durch die intensive UV-Einwirkung sehr leicht vergraut. Somit konnte durch die Al₂O₃ Beschichtung sogar eine höhere Photostabilität im Vergleich zur Cobalt-Dotierung erreicht werden, da dort ab 1,4 Gew.-% Al, was einer kalkulierten Schichtdicke von 2 nm entspricht, keine Vergrauung der bestrahlten Fläche mehr zu erkennen ist (Vergleich Figuren 1 und 2).

Weiterhin zeigt sich ein weiterer positiver Effekt durch eine Kalzinierung der beschichteten Proben bei 500 °C in Umgebungsluft bzw. Stickstoffatmosphäre. Wie in Figur 4 zu erkennen ist, steigt die Photostabilität durch eine Kalzinierung bei 500 °C leicht an. Eine Kalzinierung bei 900 °C führt hingegen zu einer Verminderung der Photostabilität.

Zur Bewertung, ob die beschichteten Proben noch eine sulfidische Oberfläche aufweisen bzw. eine dichte Al₂O₃-Schicht vorliegt, wurde die Reaktion der Oberfläche mit Ag⁺-Ionen untersucht. Die sulfidische Oberfläche von ZnS reagiert mit Ag⁺-Ionen zu Ag₂S, wobei sich die Oberfläche bräunlich verfärbt und über den entsprechenden Verbrauch an Silberionen kann ein Verlust an ZnS quantifiziert werden (siehe Figur 5). Figur 5 zeigt, dass ab 1,4 Gew.-% Al keine sulfidische Oberfläche mehr vorliegt (kein Verbrauch an Ag⁺-Ionen) und somit der ZnS Grundkörper im Rahmen der Beschichtung komplett mit Aluminiumoxid bedeckt wurde.

In den Figuren 6 bis 8 werden die Ergebnisse der Beschichtung von ZnS-Au-Partikeln mit Al₂O₃ (ZnS-Au@ Al₂O₃-Partikel) gezeigt. Dabei handelt es sich um ZnS-Partikel, auf deren Oberflächen Au-NPs aufgebracht wurden (1 Gew.-%), bevor die Beschichtung mittels ALD erfolgte (Figur 6A; 5, 12 & 50 Zyklen, dies entspricht berechneten Al-Anteilen 0,6, 1,4 & 5,8 Gew.-%). In Figur 6B sind ausgewählte REM-

Bilder gezeigt, aus denen eine homogene Verteilung der Au-NPs ersichtlich ist. Weiterhin zeigt die Figur 6C den Erhalt der Oberflächenplasmonenresonanz der Au-NPs (bei etwa 530 nm), was in den entsprechenden Festkörper-UV /Vis-Spektren zu erkennen ist.

5

Figur 7 zeigt die Photostabilität von den Edukten ZnS und ZnS-Au, sowie ZnS-Au Partikeln, welche für 5, 12 und 50 Zyklen mittels Atomlagenabscheidung beschichtet wurden. Hier ist ersichtlich, dass unbeschichtetes ZnS-Au etwas lichtempfindlicher als reines ZnS ist. Ab 12 ALD-Zyklen (ca. 1,4 Gew.-% Al) kann eine ausreichende Photostabilität jedoch erzielt werden.

10

Die Bewertung der Photoaktivität von photostabilen Proben erfolgte über die photoinduzierte Entfärbung von Methylorange, wobei photogenerierte Ladungsträger den Abbau des Farbstoffs hervorrufen. Um den Effekt der Au-NPs zu untersuchen, wurden beschichtete ZnS-Proben mit dem gleichen Al-Gehalt (ca. 1,4 Gew.-%) mit und ohne Au untersucht. Ein Vergleich der Abbildungen 1 und 7 zeigt weiterhin, dass beide Proben eine identische Photostabilität aufweisen (PL-Intensität nach UV-Bestrahlung: ca. 90 %).

15

In Figur 8 ist der Abbau von Methylorange (Umsatz [%]) gegen die Bestrahlungszeit (0-140 min) aufgetragen. In der Zeitspanne -60 bis 0 min erfolgte keine Bestrahlung, um mögliche Adsorptionseffekte auszuschließen. Es ist zu erkennen, dass ZnS mit einer Al₂O₃-Schicht, jedoch ohne Au-Nanopartikel, eine geringe Aktivität im photoinduzierten Farbstoffabbau aufweist, wobei 16 % des Farbstoffes nach 140 min entfärbt wurde. Werden vor der Al₂O₃-Beschichtung hingegen Au-NPs auf der ZnS-Oberfläche abgeschieden, wird nahezu eine Verdreifachung des Farbstoffabbaus erreicht (45 % nach 140 min). Die Blindmessung (Bestrahlung ohne Katalysator) zeigt lediglich eine Entfärbung von 1,7% nach 140 min und kann dementsprechend vernachlässigt werden.

25

30

Die aufgeführten Daten zeigen somit, dass ein photostabiler ZnS-Grundkörper mittels Al₂O₃-Beschichtung hergestellt werden kann, dieser jedoch nur eine geringe photoinduzierte Aktivität im Farbstoffabbau aufweist.

Die erfindungsgemäße Kombination aus Au-NPs und Al₂O₃-Beschichtung führt hingegen zu einer deutlichen Steigerung der Aktivität, was die Interaktion bezüglich der Ladungsträger zwischen ZnS-Grundkörper und Au-NPs belegt.

- 5 Neben der exemplarischen Verwendung von lasergenerierten Au Nanopartikeln, kann das erfindungsgemäße System ebenfalls mit weiteren leitfähigen Nanopartikeln wie Ag, Pt, Pd, Cu, und deren Legierungen dargestellt werden, welche in analoger Weise über die gepulste Laserablation hergestellt werden können (nachzulesen in Chem. Rev. 2017, 117, 3990–4103).

10

Die erfindungsgemäße Verwendung einer inerten anorganischen Hülle zum Schutz der Partikeloberfläche, exemplarisch gezeigt für Al₂O₃, kann zudem auf die Materialien SiO₂ und TiO₂ übertragen werden, welche ebenfalls gängige Materialien im Rahmen der Atomlagenabscheidung darstellen (Crit Rev Solid State, 38:203–233, 2013).

15

Methoden und Materialien

Methoden

20 Bestimmung der Photokorrosion

Zur Untersuchung der Photostabilität via Photolumineszenz-Spektroskopie wurde zunächst je 300-400 mg Probe gemörsert und mit 150-200 mg vollentsalztem Wasser vermengt. Die erhaltene Paste wurde auf einen Plastikträger gegeben, mit einer Quarzglasscheibe bedeckt und in das Fluoreszenz-Spektrometer Fluorolog[®]-3 von der
25 Firma HORIBA eingebaut. Anschließend wurde die Probe für 40,5 min mit einer Anregungswellenlänge von 330 ± 2 nm bestrahlt, wobei alle 90 Sekunden ein Emissionsspektrum von 350 bis 650 nm (Schlitzbreite zum Detektor 1 nm) aufgezeichnet wurde. Durch Integration der jeweiligen Emissionsbande und anschließende Normierung auf das Integral zum Zeitpunkt t_0 , kann die relative zeitliche
30 Abnahme der Photolumineszenz-Intensität bestimmt werden, was ein Maß für die Anfälligkeit gegenüber photokorrosiver Vergrauung darstellt.

Bestimmung des Al-Anteils

Zur Quantifizierung des abgeschiedenen Al-Anteils wurde 300 mg der jeweiligen Probe in einen 250 mL Zweihalskolben gegeben und mit 100 mL 2 N HCl versetzt. Anschließend wurde die Dispersion auf 90 °C aufgeheizt und für 3 h gerührt. Währenddessen wurde die Reaktionslösung permanent mit N₂ durchspült (2 L/h), um
 5 das gebildete H₂S auszutreiben. Die klare Lösung wurde anschließend mittels ICP-Massenspektrometrie hinsichtlich der Al³⁺-Konzentration untersucht.

Untersuchung der Schicht-Dichte mittels AgNO₃

50 mg der pulverförmigen Probe wurde in 44 mL vollentsalztes Wasser gegeben und
 10 für 2 Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurde die Dispersion unter Rühren mit 6 mL 0,1 M Silbernitrat-Lösung versetzt. Nach einer Stunde wurde die Dispersion für 20 min bei 5000 RPM zentrifugiert und der klare Überstand entnommen. Anschließend wurde die Ag⁺-Konzentration des Überstandes mithilfe der Titration nach Volhard ermittelt, um die Menge an Silberionen zu quantifizieren, die nicht mit der
 15 ZnS-Oberfläche reagiert haben. Hierfür wurde 10 mL des Überstandes auf 100 mL mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Anschließend wurden wenige Tropfen Ammoniumeisen(III)sulfat-Lösung (0.1 M) als Indikator hinzugegeben, die zuvor solange mit konz. Salpetersäure versetzt wurde, bis die braune Farbe der Lösung
 20 verschwand. Als Maßlösung wurde eine 0,01 M Ammoniumthiocyanat-Lösung verwendet.

Über die Ag⁺-Konzentration im Überstand kann nun der relative Verlust an ZnS berechnet werden:

$$\text{Verlust an ZnS [mol-\%]} = \frac{n_0(\text{Ag}^+) - n_t(\text{Ag}^+)}{2 \cdot n(\text{ZnS})} \cdot 100\%$$

$n_0(\text{Ag}^+) =$ Ausgangsstoffmenge der Ag⁺-Ionen [mol]

25 $n_t(\text{Ag}^+) =$ verbrauchte Stoffmenge der Ag⁺-Ionen während der Titration [mol]

$n(\text{ZnS}) =$ Stoffmenge an ZnS [mol]

REM-Untersuchung

Die REM-Messungen erfolgten mithilfe des Rasterelektronenmikroskops SU-70 der
 30 Firma Hitachi. Im Rahmen der Vorbereitung wurden die Pulverproben zunächst in Ethanol gegeben und 1 min im Ultraschallbad dispergiert. Von der Suspension wurden

einige Tropfen auf einen Graphitwafer gegeben, welcher anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet wurde.

UV/Vis-Spektroskopie

- 5 Die Festkörperproben wurden mit dem Spektrometer Cary 400 der Firma Varian vermessen. Der Wellenlängenbereich umfasste 400 – 800 nm mit einer Auflösung von 1 nm, wobei Spektralon als Weißstandard diente.

Teilchengrößenbestimmung

- 10 Die Teilchengrößenbestimmung erfolgte mithilfe einer analytischen Scheibenzentrifuge von CPS Instruments (Model DC 24000). Die Kalibrierung wurde mittels PCV-Partikeln ($d = 0,237 \mu\text{m}$; Standard) durchgeführt, wobei die Detektionswellenlänge 405 nm betrug. Über die massengewichtete kumulative Größenverteilung wurde der zahlenmittlere Partikeldurchmesser (d_{50}) ermittelt.

15

Schichtdickenbestimmung

Die Dicke (d) der aufgetragenen Schichten kann basierend auf der BET-Oberfläche des ZnS-Grundkörpers, der Dichte der Al-, Ti oder Si-Spezies und dem abgeschiedenen Stoffmengenanteil an Al, Si oder Ti mithilfe der folgenden Formeln

- 20 kalkuliert.

$$V_S = O_{\text{BET}} \cdot d$$

$$V_S = \frac{n_{\text{Al}}}{\rho_{\text{molar}}}$$

25

$$d = \frac{n_{\text{Al}}}{\rho_{\text{molar}} \cdot O_{\text{BET}}}$$

- 30
- V_S : Volumen der abgeschiedenen Schicht [m^3]
 - O_{BET} : BET-Oberfläche des ZnS-Grundkörpers ($4,8 \text{ m}^2/\text{g}$)
 - d : Dicke der Schicht [m]
 - n_{Al} : Stoffmenge Al (Si, Ti) [mol]
 - ρ_{molar} : molare Dichte abgeschiedenen Schicht ($\rho_{\text{Al}}: 5,134 \times 10^4 \text{ mol}/\text{m}^3$; $\rho_{\text{Ti}}: 5,297 \times 10^4 \text{ mol}/\text{m}^3$; $\rho_{\text{Si}}: 4,411 \times 10^4 \text{ mol}/\text{m}^3$)

Farbstoffzersetzung

- 35 Zur Untersuchung des photoinduzierten Farbstoffabbaus wurde zunächst 21 mg der pulverförmigen Probe in 84 mL Methylorangefärbung (18 mg/L) für 1 min im

Ultraschallbad dispergiert und in den Quarzglasreaktor gegeben. Danach wurde die Dispersion für 60 min im Dunkeln gelagert, damit sich ein Adsorptions-Desorption-Gleichgewicht einstellen kann. Anschließend erfolgte die Bestrahlung durch eine 200 W He(Hg)-Bogenlampe mit einem vorgeschalteten Neutraldichte-Filter (50%). Das

5 Reaktionsvolumen wurde hierbei kontinuierlich gerührt und mit synthetischer Luft (5 mL/min) durchspült. Zu den Zeitpunkten 0, 5, 15, 30, 45, 60, 80, 100 und 140 min wurde jeweils ein Volumen von etwa 1,5 mL entnommen und bei 15000 RPM für 10 min zentrifugiert, um eine Sedimentation des Katalysatormaterials zu erreichen. Anschließend wurde der Überstand hinsichtlich der Konzentration an Methylorange

10 über das UV/Vis-Spektrometer *Evolution 201* der Firma *Thermo Scientific* untersucht und der Abbau von Methylorange über folgende Formel bestimmt:

$$X = \frac{c_0 - c_t}{c_0} = \frac{E_0 - E_t}{E_0}$$

15 E_0 bzw. E_t : Extinktion zum Zeitpunkt 0 bzw. t [o.E.] X: Umsatz [o.E.]
 c_0 bzw. c_t : Konzentration zum Zeitpunkt 0 bzw. t [mol/L]

Herstellungsbeispiele

20 Verwendete Chemikalien:

Trimethylaluminium-Lösung (97 %; Sigma Aldrich)

Gold-Blech (99.99%; 1 mm dick; Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt AG)

Natriumhydroxid Pellets ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich)

Silbernitrat Pulver ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich)

25 Ammoniumeisen(III)sulfat-Lösung (0.1 N; Bernd Kraft)

0,01 M Ammoniumthiocyanat-Lösung (0, 1 N Reag. Ph. Eur.; Bernd Kraft)

Methylorange Pulver (ACS Reagenz, Farbstoffanteil 85 %; Sigma Aldrich)

2 N Salzsäure (Reag. Ph. Eu; Fluka Analytical)

Stickstoff (99,999 %, Alphagaz Air Liquide)

30 Synthetische Luft (99,999 %, Alphagaz Air Liquide)

Synthesen:

Synthese der ZnS-Partikel

Die Herstellung der Zinksulfide erfolgte über eine kontinuierliche Fällung mithilfe von ZnSO₄- und Na₂S-Lösung, welche aus dem Betrieb entnommen wurden. Für die Fällung wurden die beiden Lösungen zunächst auf 65°C erhitzt, bevor anschließend die Vermischung beider Edukte im Reaktorgefäß erfolgte. Eine ausreichende
5 Durchmischung während der Reaktion wurde durch einen entsprechenden Rührer (400 U/min) erzielt. Nach der Fällung wurde das erhaltene Reaktionsgemisch unter Rühren mit weiterer Na₂S-Lösung versetzt, bis der pH-Wert bei 7-7,5 lag. Daraufhin wurde das ZnS mithilfe eines Büchnertrichters von der Lösung abgetrennt und der Filterkuchen für 8 h im Trockenschrank bei 130 °C getrocknet. Das so erhaltene ZnS
10 wurde daraufhin in einem elektrischen Rohrofen unter Umgebungsluft kalziniert. Nach der Kalzinierung wurde die kalzinierte Probe sofort in ca. 1000 mL Wasser abgeschreckt und dispergiert (ca. 6400 U/min & 10 min), gewaschen und die Feststoffabtrennung mittels Büchnertrichter durchgeführt. Der erhaltene Filterkuchen wurde anschließend für ca. 1 h im Trockenschrank bei 130 °C getrocknet und
15 anschließend mit einer IKA Labormühle für 1 min gemahlen.

Synthese der Au-Nanopartikel und deren Abscheidung auf ZnS

Für die Trägerung der lasergenerierten Au Nanopartikel wurden Kolloide verwendet, welche über die gepulste Laserablation in wässriger Lösung (PLAL: Pulsed Laser
20 Ablation in Liquid) hergestellt wurden. Die Synthese der Au Nanopartikel erfolgte mithilfe eines Nanosekunden Nd:YAG-Laser IS400-1 der Firma Edgewave. Hierzu wurde ein Au-Target (Au-Blech mit einer Dicke von 1 mm) in einer Durchflusskammer fixiert, wobei 0.5 mM NaOH-Lösung mit einer Durchflussrate von 100 mL/min durch die Abtragskammer gepumpt wurde. Über ein in der Durchflusskammer befindliches
25 Quarzglasfenster wurde das Au-Target mit dem Laserlicht (Wellenlänge 1064 nm) in einem rechteckigen Bewegungsmuster abgerastert, was über ein Scanner System (Sunny S-8210D, Scangeschwindigkeit 2 ms⁻¹) mit einer Linos F Theta Linse (Brennweite 100 mm) erfolgte. Für den gepulsten Laserstrahl wurde eine Repetitionsrate von 5 kHz und ein Pumpstrom von 54 A verwendet. Das so hergestellte
30 Au-Kolloid wurde in einem nachgeschalteten Sammelbehälter aufgefangen. Zur Trägerung des Zinksulfids mit Au-Nanopartikeln wurden 16 g ZnS in 1 L destilliertes Wasser gegeben und für 1 min unter Rühren im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurde unter Rühren 1,5 L des zuvor hergestellten Au-Kolloids (Au-Konzentration: 107,7 mg/L) mit einer Flussrate von 25 mL/min zu der ZnS-Suspension

hinzugetropft, was einer Massenbeladung von 1,0 Gew.-% entspricht. Die Dispersionen wurden daraufhin für 60 min gerührt. Anschließend wurden die Partikel abfiltriert, zwei Mal mit je 500 mL destilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 100 °C für 30 min getrocknet.

5

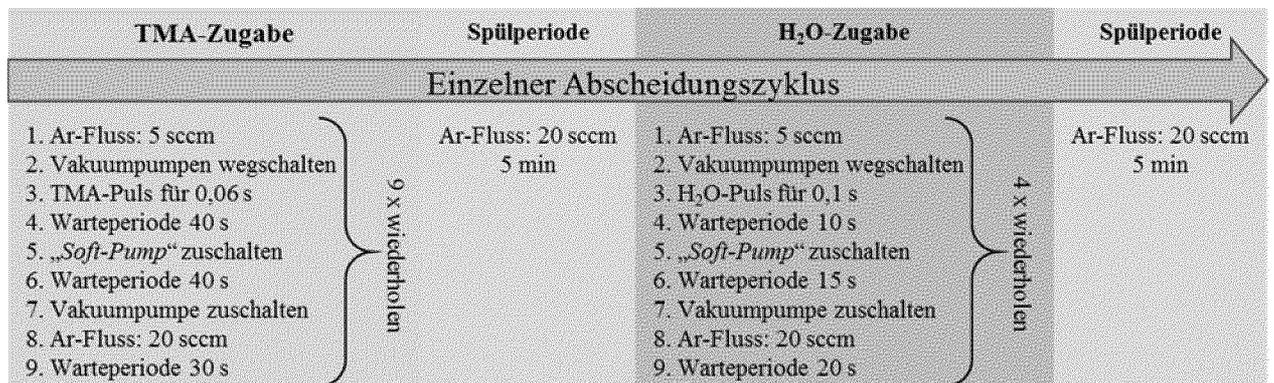
Neben der Verwendung von Au Nanopartikeln ist die Laserablation auch auf weitere Materialien wie Ag, Pt, Pd, Cu und deren Legierungen übertragbar (Chem. Rev. 2017, 117, 3990–4103). Hierfür wird lediglich das Target des gewünschten Materials im Rahmen der Laserablation verwendet. Somit sind die hier beschriebenen „IGEL-Partikel“ nicht nur auf Au-Nanopartikel beschränkt, sondern können auch mit nanoskaligem Ag, Pt, Pd, Cu und deren Legierungen hergestellt werden.

10

Beschichtung mit Al₂O₃

Die Atomlagenabscheidung (*atomic layer deposition, ALD*) von Al₂O₃ erfolgte über das kommerziell erhältliche Savannah[®]-System der Firma Veeco. Zunächst wurde 2 g ZnS oder ZnS-Au Pulver in den Drehtrommelreaktor gegeben, das System evakuiert und der Reaktorraum auf 150 °C aufgeheizt. Anschließend wurde die Drehzahl des Drehtrommelreaktors auf 4 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Zur Entfernung von physisorbiertem Wasser erfolgte nun ein 45-minütiger Trocknungsschritt bei einem Ar-Fluss von 20 sccm (Trägergas). Anschließend folgte die alternierende Zugabe der beiden Präkursoren Triethylaluminium (TMA) und vollentsalztes Wasser, welche gasförmig über Kartuschen (beheizt auf Temperatur 25 °C) in das ALD-System eingeleitet werden konnten. In folgender Grafik ist der Ablauf eines einzelnen Abscheidungszyklus detailliert beschrieben:

25



Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurde die Anzahl an Abscheidungszyklen zwischen 5 und 50 variiert, um die Menge der abzuscheidenden Aluminiumspezies zu variieren. Nach Beendigung der Beschichtung wurde der Druck im Reaktorraum mithilfe des Ar-Flusses langsam auf Umgebungsniveau gesteigert und das
5 Probenmaterial ausgebaut.

Neben der Beschichtung mit Al_2O_3 ist dieses Verfahren auch auf die Herstellung von Schichten aus SiO_2 oder TiO_2 übertragbar. Hierzu können Präkursoren wie z.B. Titantetraethanolat, Titantetramethanolat, 3-Aminopropyltriethoxysilan oder
10 Tetrachlorsilan verwendet werden. Somit sind die hier beschriebenen „IGEL-Partikel“ nicht nur auf Al_2O_3 -Hüllen beschränkt, sondern können ebenfalls mit SiO_2 oder TiO_2 beschichtet werden.

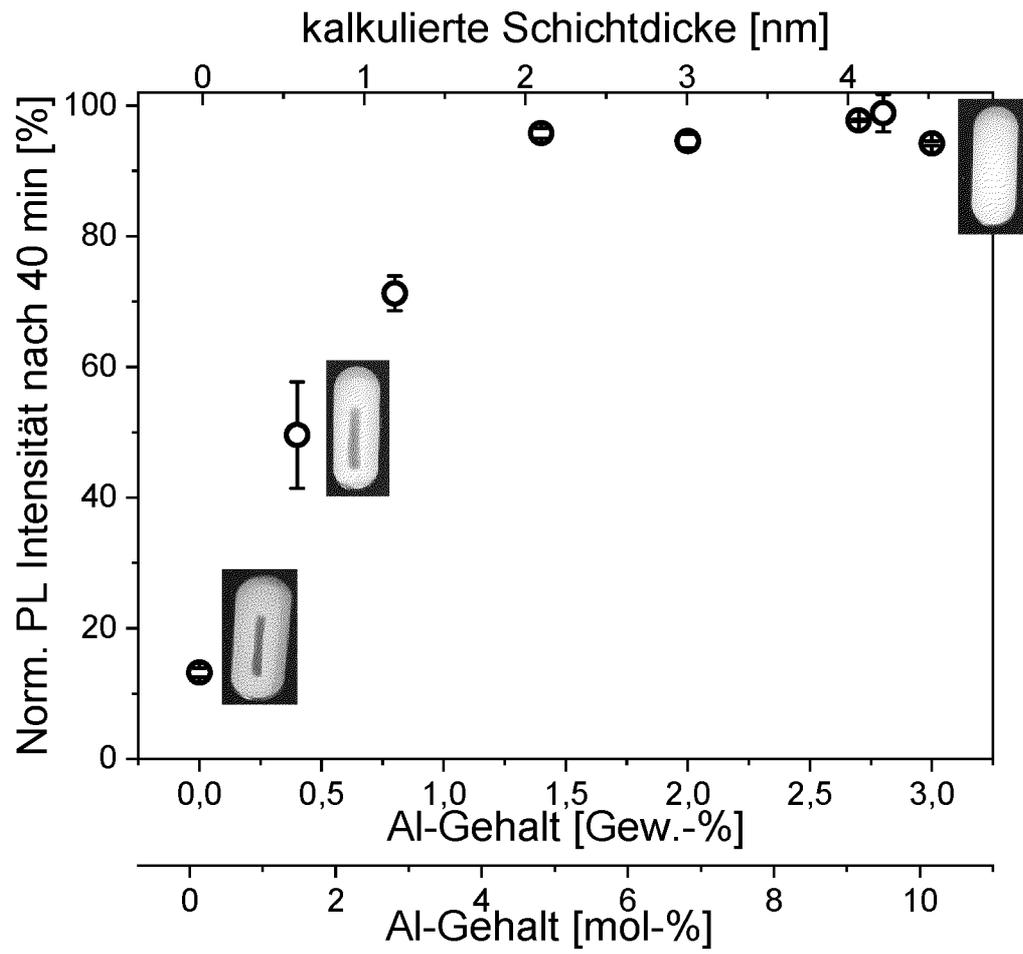
Kalzinierung beschichteter Proben:

15 Ausgewählte Proben wurden nach der ALD-Beschichtung in synthetischer Luft bzw. unter Stickstoff-Atmosphäre kalziniert. Dazu wurde je 800 mg Probe in ein Quarzglas-Schiffchen überführt und in das Glühröhr (Quarzglas) des Kompakt-Rohrofens der Firma Carbolite eingebaut. Dieses konnte über zwei Gasanschlüsse mit dem entsprechenden Gas durchströmt werden (Volumenstrom: 8 L/h). Bevor die
20 Kalzinierung gestartet wurde, erfolgte stets eine 12-stündige Spülperiode mit dem jeweiligen Gas. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 5 °C/min auf 500 bzw. 900 °C gesteigert und für 2 h gehalten. Nach dem Abkühlen des Ofens auf Raumtemperatur wurde das Probenmaterial ausgebaut.

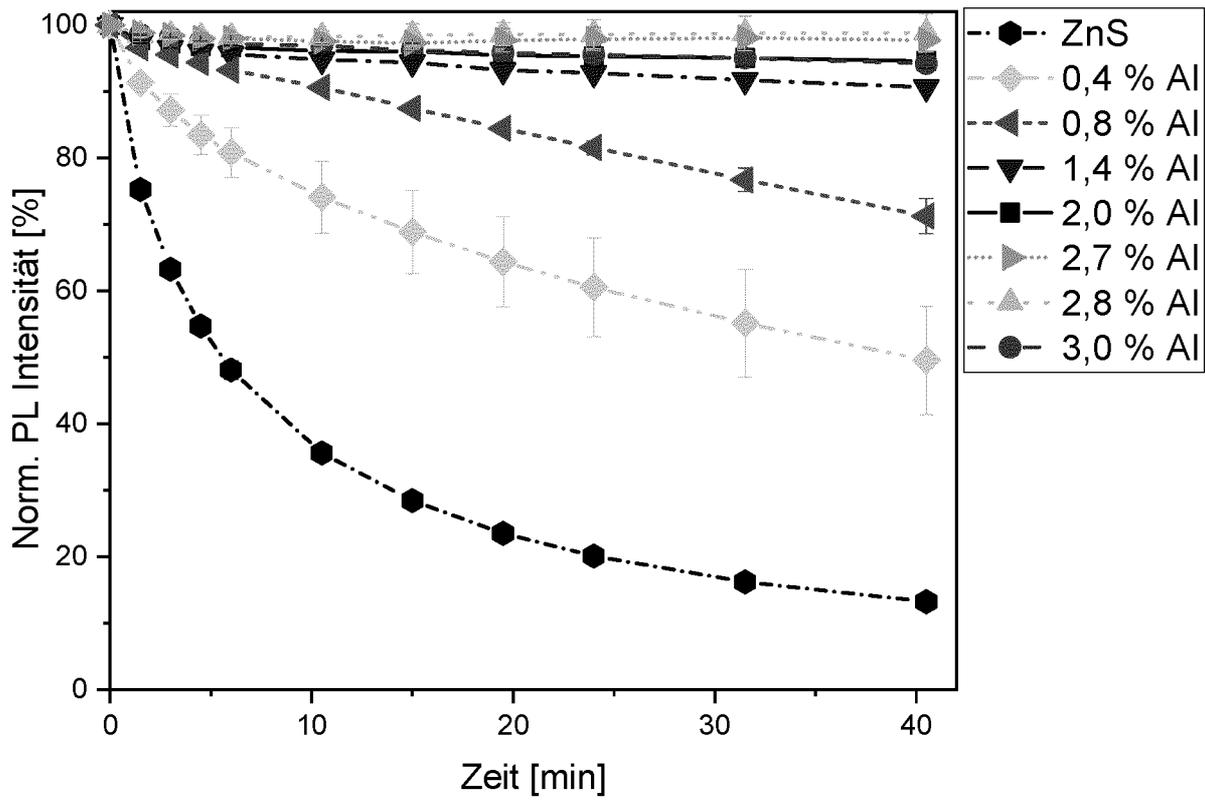
Patentansprüche

1. Photokatalytisch aktives partikelförmiges Material
 - mit einem Partikelkern aus ZnS,
 - 5 - mit einer Beladung von Partikeln aus nanoskaligem Metall, ausgewählt aus Au, Ag, Pt, Pd, Cu oder einer Legierung davon, auf dem Partikelkern, und
 - mit einer Schicht aus Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ oder Mischungen davon um den beladenen Partikelkern.
- 10 2. Photokatalytisch aktives partikelförmiges Material nach Anspruch 1 mit einer Partikelgröße des Partikelkerns d₅₀ im Bereich von 300 bis 500 nm, besonders 300 bis 450 nm, ganz besonders 380 bis 450 nm.
- 15 3. Photokatalytisch aktives partikelförmiges Material nach Anspruch 1 oder 2, mit einer Beladung von 0,5 bis 1,5 Gew.-% besonders 0,8 bis 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des photokatalytisch aktiven partikelförmigen Materials, an nanoskaligem Metall, ausgewählt aus Au, Ag, Pt, Pd, Cu oder einer Legierung davon.
- 20 4. Photokatalytisch aktives partikelförmiges Material nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei die Partikelgröße des nanoskaligen Metalls, ausgewählt aus Au, Ag, Pt, Pd, Cu oder einer Legierung davon, 4 bis 10 nm, besonders 5 bis 8 nm beträgt.
- 25 5. Photokatalytisch aktives partikelförmiges Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Schicht aus Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ oder Mischungen davon um den beladenen Partikelkern mindestens 1,2 Gew.-%, besonders mindestens 1,4 Gew.-%, berechnet als Metall und bezogen auf das Gesamtgewicht des photokatalytisch aktiven partikelförmigen Materials beträgt.
- 30 6. Photokatalytisch aktives partikelförmiges Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Dicke der Schicht aus Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ oder Mischungen davon um den beladenen Partikelkern mindestens 2 nm, besonders mindestens 4 nm, beträgt.

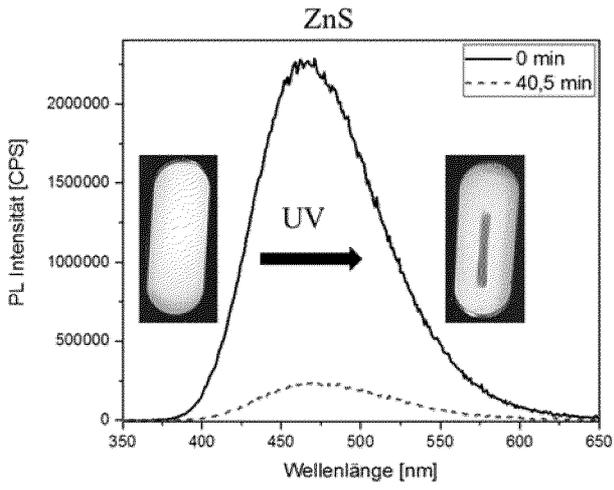
7. Verfahren zur Herstellung des photokatalytisch aktiven partikelförmigen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem Partikel aus ZnS mit Partikeln aus nanoskaligem Metall, ausgewählt aus Au, Ag, Pt, Pd, Cu oder einer Legierung davon, in einer wässrigen Phase behandelt werden, und die erhaltenen Partikel mit Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder Mischungen davon beschichtet werden.
8. Verfahren zur Herstellung des photokatalytisch aktiven partikelförmigen Materials nach Anspruch 7, bei dem die Partikel aus nanoskaligem Metall, ausgewählt aus Au, Ag, Pt, Pd und Cu, einer Legierung davon, verwendet werden, die über eine gepulste Laserablation in wässriger Lösung oder über eine nasschemische Synthese hergestellt werden.
9. Verfahren zur Herstellung des photokatalytisch aktiven partikelförmigen Materials nach einem der Ansprüche 7 oder 8, bei dem die Schicht aus Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oder Mischungen davon um den beladenen Partikelkern mittels Beschichtung über die Atomlagenabscheidung in einem zyklischen Verfahren erzeugt wird, wobei vorzugsweise mindestens fünf Zyklen, besonders mindestens 12 Zyklen durchgeführt werden.
10. Verfahren zur Herstellung des photokatalytisch aktiven partikelförmigen Materials nach einem der Ansprüche 7, 8 oder 9, bei dem das erhaltene photokatalytisch aktive partikelförmige Material einer Kalzinierung im Temperaturbereich von 400 bis 600°C über einen Zeitraum von mindestens zwei Stunden unterzogen werden.
11. Verwendung des photokatalytisch aktiven partikelförmigen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Pigment in Kunststoffen.
12. Verwendung des photokatalytisch aktiven partikelförmigen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Photokatalysator.



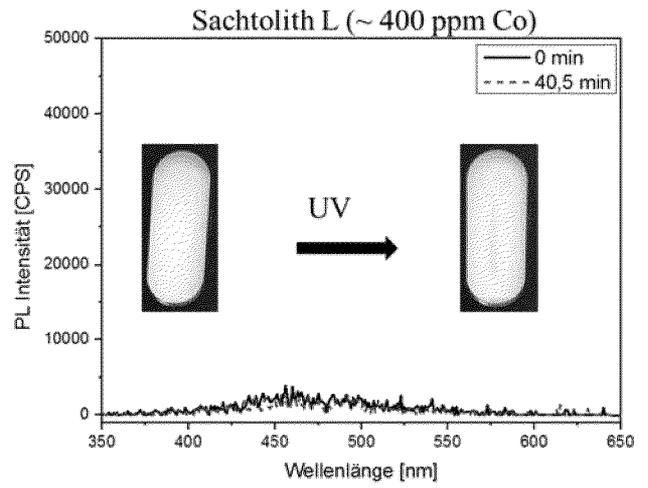
Figur 1



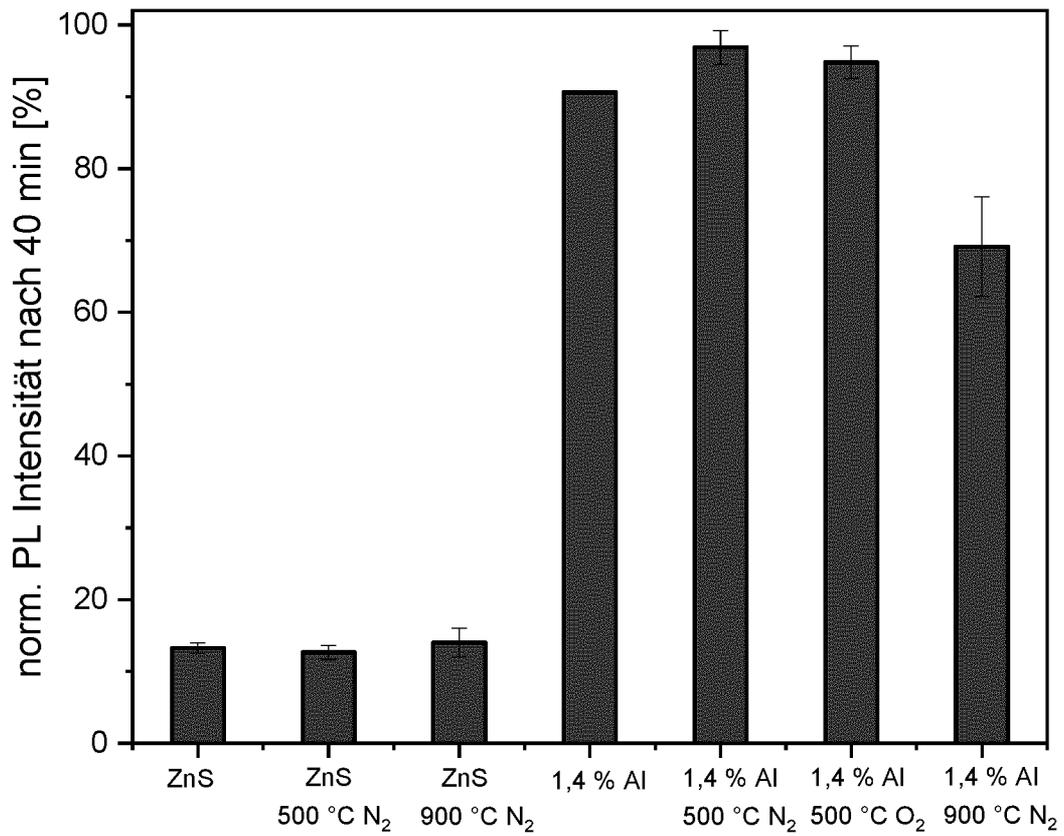
Figur 2



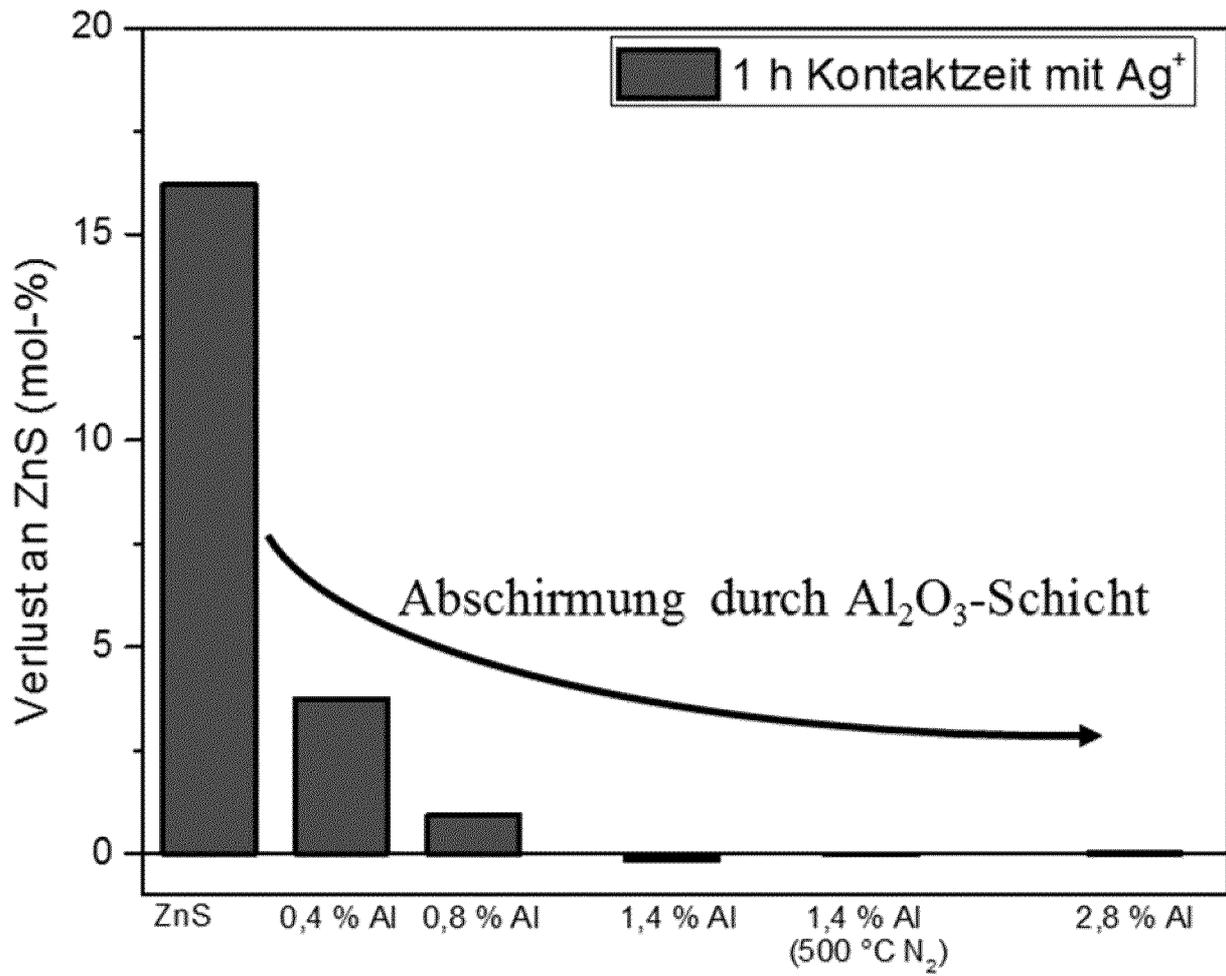
Figur 3A



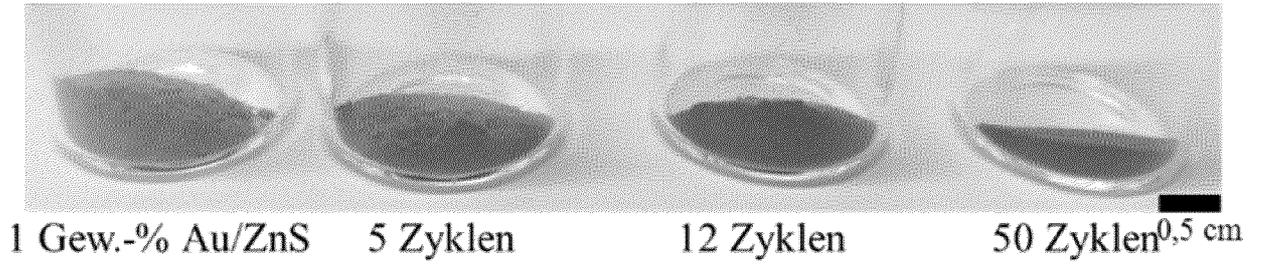
Figur 3B



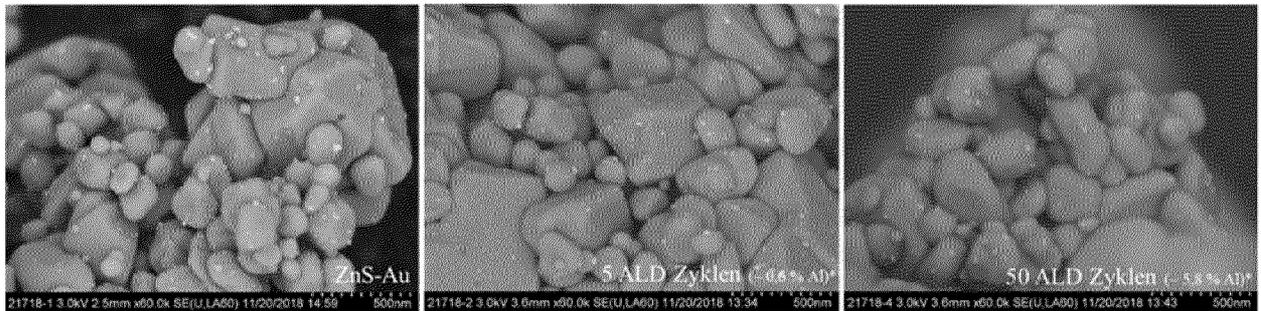
Figur 4.



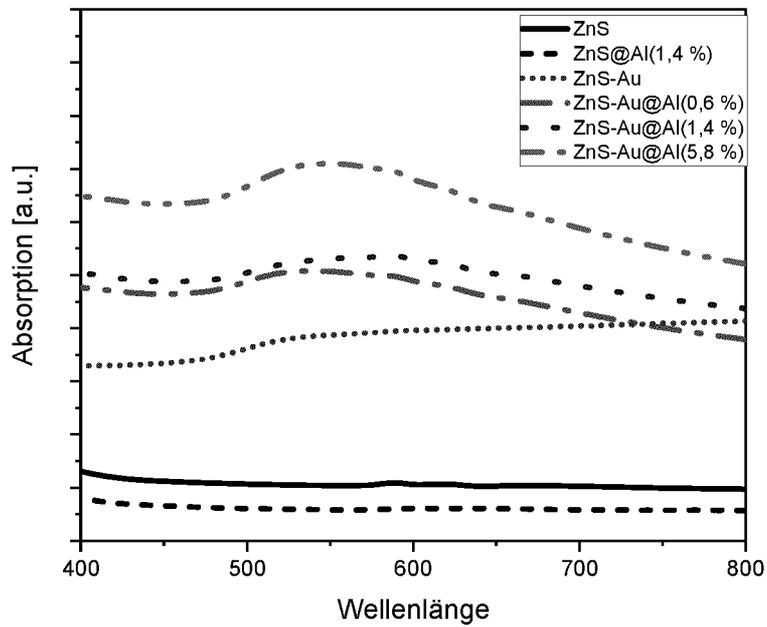
Figur 5



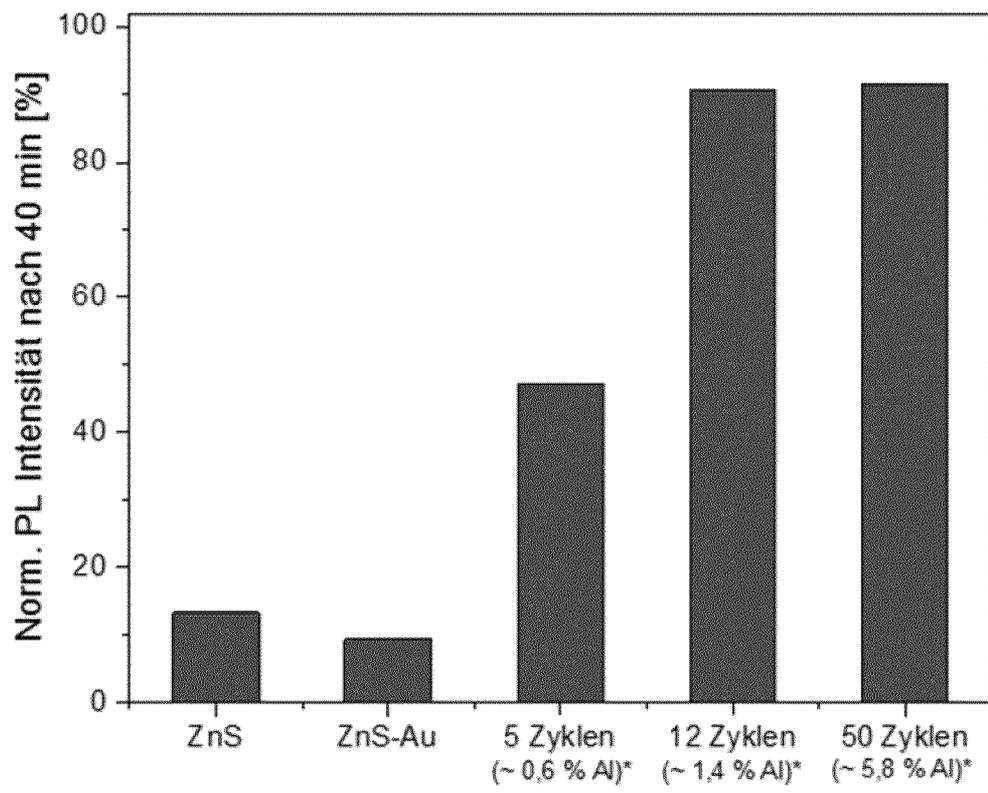
Figur 6A



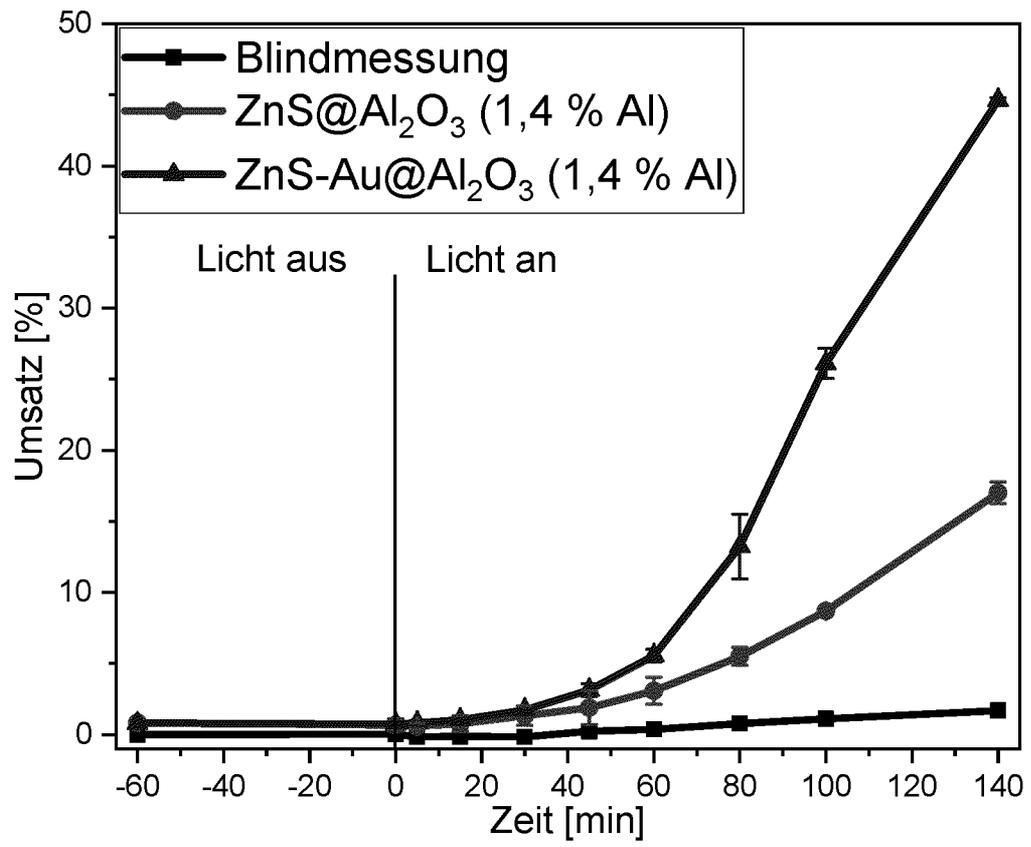
Figur 6B



Figur 6C



Figur 7



Figur 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/057958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B01J 27/02</i> (2006.01)i; <i>B01J 27/045</i> (2006.01)i; <i>B01J 35/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 35/04</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/34</i> (2006.01)i; <i>C09C 1/04</i> (2006.01)i; <i>B01J 27/04</i> (2006.01)i; <i>C01G 9/08</i> (2006.01)i; <i>C09C 3/06</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J; C09C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JIONGLIANG YUAN ET AL. "Fabrication and characterization of silica nanocoatings on ZnS phosphor particles" <i>NANOTECHNOLOGY, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, GB.</i> Vol. 18, No. 9, 07 March 2007 (2007-03-07), page 95607 DOI: 10.1088/0957-4484/18/9/095607 ISSN: 0957-4484, XP020119911 abstract page 1, right-hand column, paragraphs 2, 3 page 2, left-hand column, paragraph 3 - right-hand column, paragraph 4 page 4, right-hand column, last paragraph - page 5, left-hand column, paragraph 1; figures 1, 2	1-8,10-12
X	WO 2013185753 A1 (SACHTLEBEN CHEMIE GMBH [DE]) 19 December 2013 (2013-12-19) cited in the application abstract page 1, lines 5-14 page 3, lines 11-17 page 7, lines 1-26 claims; figure 1; examples	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 May 2021		Date of mailing of the international search report 26 May 2021
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Nazario, Luis Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/057958

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014174906 A1 (LANDRY DANIEL [US]) 26 June 2014 (2014-06-26) abstract paragraph [0002] paragraph [0015] paragraphs [0039] - [0047] paragraphs [0054], [0063], [0075]; figures 4, 9	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/057958

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2013185753	A1	19 December 2013	CN	104619786	A	13 May 2015
				DE	102013105794	A1	12 December 2013
				EP	2859052	A1	15 April 2015
				ES	2601980	T3	16 February 2017
				JP	6055542	B2	27 December 2016
				JP	2015523311	A	13 August 2015
				PL	2859052	T3	31 March 2017
				US	2015152240	A1	04 June 2015
				WO	2013185753	A1	19 December 2013
US	2014174906	A1	26 June 2014	US	2014174906	A1	26 June 2014
				WO	2014099843	A2	26 June 2014

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2021/057958

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J27/02 B01J27/045 B01J35/00 B01J35/04 B01J37/34 C09C1/04 B01J27/04 C01G9/08 C09C3/06 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J C09C Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JIONGLIANG YUAN ET AL: "Fabrication and characterization of silica nanocoatings on ZnS phosphor particles", NANOTECHNOLOGY, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, GB, Bd. 18, Nr. 9, 7. März 2007 (2007-03-07), Seite 95607, XP020119911, ISSN: 0957-4484, DOI: 10.1088/0957-4484/18/9/095607 Zusammenfassung Seite 1, rechte Spalte, Absätze 2, 3 Seite 2, linke Spalte, Absatz 3 - rechte Spalte, Absatz 4 Seite 4, rechte Spalte, letzter Absatz - Seite 5, linke Spalte, Absatz 1; Abbildungen 1, 2 ----- -/--	1-8, 10-12
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
17. Mai 2021		26/05/2021
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Nazario, Luis

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/185753 A1 (SACHTLEBEN CHEMIE GMBH [DE]) 19. Dezember 2013 (2013-12-19) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 1, Zeilen 5-14 Seite 3, Zeilen 11-17 Seite 7, Zeilen 1-26 Ansprüche; Abbildung 1; Beispiele -----	1-12
A	US 2014/174906 A1 (LANDRY DANIEL [US]) 26. Juni 2014 (2014-06-26) Zusammenfassung Absatz [0002] Absatz [0015] Absätze [0039] - [0047] Absätze [0054], [0063], [0075]; Abbildungen 4, 9 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/057958

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013185753 A1	19-12-2013	CN 104619786 A	13-05-2015
		DE 102013105794 A1	12-12-2013
		EP 2859052 A1	15-04-2015
		ES 2601980 T3	16-02-2017
		JP 6055542 B2	27-12-2016
		JP 2015523311 A	13-08-2015
		PL 2859052 T3	31-03-2017
		US 2015152240 A1	04-06-2015
		WO 2013185753 A1	19-12-2013

US 2014174906 A1	26-06-2014	US 2014174906 A1	26-06-2014
		WO 2014099843 A2	26-06-2014
