

# Photokatalytische Wasserstoffgewinnung an SOLECTRO®-Titandioxidschichten: Entwicklung und Charakterisierung eines geeigneten Katalysators



## Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemikerin (Umweltchemie) Sarah Saborowski  
geboren am 16.08.1981 in Hamburg

Gutachter:

1. Prof. Günter Kreisel

2. Prof. Matthias Westerhausen

Tag der öffentlichen Verteidigung: 03.03.2010

**Je planmäßiger die Menschen vorgehen,  
desto wirksamer vermag sie der Zufall zu  
treffen.**

-Friedrich Dürrenmatt-

## Bibliographische Information

---

### **Photokatalytische Wasserstoffgewinnung an SOLECTRO®-Titandioxidschichten: Entwicklung und Charakterisierung eines geeigneten Katalysators**

Dissertation

Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät  
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

Eingereicht am 8. Januar 2010 von: Sarah Saborowski  
geb. am 16.08.1981  
in Hamburg

Diese Arbeit besteht aus: 154 Seiten  
17 Tabellen  
66 Abbildungen

Auf Basis der SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schichten wurde ein Katalysator für die photokatalytische Wasserstoffdarstellung aus Methanol und Wasser entwickelt. Der Aufbau einer geeigneten Versuchsanlage ermöglichte es, verschieden modifizierte Katalysatoren für diese Reaktion zu testen. Durch die ausführliche Charakterisierung insbesondere der elektronischen und optischen Eigenschaften dieser Katalysatoren konnten vertiefende Erkenntnisse zu den während der Reaktion ablaufenden Prozessen gewonnen werden.

## Danksagung

---

An erster Stelle gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater Herrn Prof. Günter Kreisel und Frau Dr. Susann Schäfer für die Unterstützung und Betreuung sowie für die Bereitschaft mir jederzeit bei Fragen oder wissenschaftlichen Problemen zur Seite zu stehen. Vor allem Susann Schäfer ist es trotz der teilweise großen räumlichen Entfernung gelungen, stets ein offenes Ohr zu haben und für Anregungen und Diskussionen zur Verfügung zu stehen.

Herrn Prof. Matthias Westerhausen danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Bei der BASF SE möchte ich mich für die Finanzierung dieser Arbeit und die gute Zusammenarbeit bedanken, insbesondere bei Frau Dr. Alexandra Seeber, Herrn Dr. Götz-Peter Schindler, Frau Dr. Florina Patcas und Herrn Dr. Peter Pfab. Die konstruktiven Diskussionen und Anregungen während der Projekttreffen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Während in dieser Arbeit die Katalysatorentwicklung im Vordergrund stand, erfolgte die Bearbeitung des verfahrenstechnischen Teils in einer eng kooperierenden Arbeit durch Frau Doreen Keil. Ihr möchte ich von ganzem Herzen für die gute Zusammenarbeit und ihre Freundschaft danken.

Ein weiteres großes Dankeschön geht an Marina Sammler und Renate Grunert, die mich im Labor bei den Messungen zum Flachbandpotenzial tatkräftig unterstützt haben. Marina Sammler möchte ich zudem für die Zeichnungen mit AutoCAD danken.

Ich danke Björn Gebser, Tobias Janoschka und Julia Baumgärtel für die während ihrer Hiwi-Zeit durchgeführten Experimente.

Für die Charakterisierung des Katalysators waren eine Reihe von analytischen Untersuchungen erforderlich, die größtenteils an anderen Einrichtungen erfolgten. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank Frau Dr. Renate Ohser-Wiedemann vom Institut für Werkstoffwissenschaften in Freiberg, Herrn Dr. Dirk Merten vom Institut für Geowissenschaften der FSU Jena sowie der BASF SE.

Für die Durchführung verschiedener Arbeiten -gerade im Hinblick auf den Versuchsaufbau- möchte ich mich bei Herrn Wolfgang Fähndrich und den Mitarbeitern seiner Werkstatt vom Institut für Physikalische Chemie bedanken.

Für das Zuschneiden von unzähligen Titanblechen auf die richtige Größe geht mein Dank an Herrn Gause vom Institut für Physikalische Chemie.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Michael Strümpel, Denise Ott und Dr. Susann Schäfer für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie und Umweltchemie für die Hilfe bei vielen kleinen Arbeiten, insbesondere unserer Sekretärin Frau Renate Lienig.

Der Kaffeerunde (Michael Strümpel, Johannes Zimmermann, Martin Sellin, Doreen Keil, Sabine Hübschmann, Swen Körsten und Grit Sauer), die zu einem liebgewonnen Freundeskreis geworden ist, danke ich für die schönen gemeinsamen Stunden im Aufenthaltsraum und die anregenden Gespräche.

Zuletzt möchte ich meiner Familie und meinem Freund Nico Michaelis für die fortwährende Unterstützung danken.

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>IV</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>VII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Begriffserklärungen</b> .....	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung und Zielstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Allgemeine Grundlagen</b> .....	<b>4</b>
2.1 <i>Wasserstoff als Energieträger</i> .....	4
2.2 <i>Photokatalytische Wasserstoffherstellung</i> .....	8
2.2.1 Grundprinzip der heterogenen Photokatalyse.....	8
2.2.2 Entwicklungsprozess der photokatalytischen Wasserstoffherstellung.....	10
2.2.2.1 Von der photoelektrochemischen Zelle zu pulverförmigen Katalysatoren.....	10
2.2.2.2 Die Zugabe von Elektronendonatoren.....	11
2.2.2.3 Die stöchiometrische Wasserspaltung.....	12
2.2.2.4 Die Nutzung von sichtbarem Licht.....	13
2.2.3 TiO <sub>2</sub> als Photokatalysator.....	19
2.2.3.1 Mechanismus der photokatalytischen Wasserstoffbildung an TiO <sub>2</sub> .....	20
2.2.3.2 Trägerfixiertes TiO <sub>2</sub> : das SOLECTRO <sup>®</sup> -Verfahren.....	23
2.2.3.3 Metallbeladungen zur Verbesserung der photokatalytischen Aktivität.....	25
<b>3 Entwicklung und Charakterisierung des Katalysators</b> .....	<b>31</b>
3.1 <i>SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub> als Photokatalysator</i> .....	31
3.1.1 Die Herstellung.....	31
3.1.2 Charakterisierung der SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> -Schicht.....	33
3.1.2.1 Zusammensetzung der kristallinen Phasen.....	33
3.1.2.2 Die Schichtdicke.....	34
3.1.2.3 BET-Oberfläche.....	36
3.1.2.4 Porengrößenverteilung nach Barrett, Joyner und Halenda.....	38
3.2 <i>Bestimmung der photokatalytischen Aktivität</i> .....	41
3.3 <i>Metallbeladungen zur Verbesserung der photokatalytischen Aktivität</i> .....	43
3.3.1 Auswahl der Cokatalysatormetalle.....	43
3.3.2 Methode zur Aufbringung des Cokatalysatormetalls.....	46
3.3.2.1 Auswahl einer geeigneten Methode.....	46

3.4.2.2 Die Photoabscheidung als Standardmethode zur Aufbringung von Metallen auf SOLECTRO® - TiO <sub>2</sub> .....	48
3.3.3 Charakterisierung zur Metallbeladung .....	51
3.3.3.1 Röntgendiffraktometrie zur Bestimmung der Metallspezies .....	51
3.3.3.2 Verteilung der Metallpartikel .....	54
<b>4 Zum Einfluss verschiedener Parameter auf die Aktivität.....</b>	<b>57</b>
4.1 Das Substratmaterial .....	58
4.2 Die thermische Behandlung der Schichten .....	61
4.3 Die Titandioxidbeladung .....	63
4.4 Die Metallbeladung.....	65
4.5 Die photonische Effizienz in Abhängigkeit von der Lichtintensität.....	67
<b>5 Die Langzeitaktivität des Katalysators.....</b>	<b>70</b>
5.1. Versuchsbeschreibung.....	70
5.2 Das Diodenarray als Lichtquelle .....	72
5.3 Die Sonne als Lichtquelle.....	75
<b>6 Die Lage der Energiebänder .....</b>	<b>77</b>
6.1 Methoden zur Bestimmung des Flachbandpotenzials.....	78
6.1.1 Mott-Schottky-Methode.....	78
6.1.1.1 Theoretische Grundlagen .....	78
6.1.1.2 Versuchsdurchführung .....	82
6.1.2 Suspensionsmethode.....	83
6.1.2.1 Theoretische Grundlagen .....	83
6.1.2.2 Versuchsdurchführung .....	85
6.1.3 Vergleich beider Methoden.....	86
6.2 Diffuse Reflexionsspektroskopie als Methode zur Bestimmung der Bandlückenenergie .....	88
6.3 Energiebänder des Katalysators.....	90
6.3.1 SOLECTRO®-TiO <sub>2</sub> .....	90
6.3.2 Einfluss der Titandioxidbeladung.....	95
6.3.3 Einfluss der Metallbeladung .....	98
<b>7 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>100</b>
7.1 Zum Katalysator .....	100
7.1.1 Photohalbleiter: SOLECTRO®-TiO <sub>2</sub> .....	100
7.1.2 Die Metallbeladung .....	101
7.1.3 Die photonische Effizienz.....	104

7.2 Die Langzeitaktivität .....	105
7.3 Die Lage der Energiebänder .....	107
<b>8 Bewertung des Katalysators .....</b>	<b>110</b>
8.1 Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur .....	110
8.2 Vergleich mit der H <sub>2</sub> -Gewinnung aus Solarstrom .....	113
8.3 Ausblick .....	114
<b>9 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>116</b>
<b>10 Anhang .....</b>	<b>122</b>
A1 Verwendete Geräte .....	122
A2 Synthesvorschriften .....	124
A3 Messdaten .....	126
A4 Grafiken und Spektren .....	132

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Protonenaustauschermembran-Brennstoffzelle .....	6
Abbildung 2: Das Bändermodell: Lage der Fermi-Niveaus verschieden dotierter Halbleiter .....	9
Abbildung 3: Schematische Darstellung der während der photokatalytischen Wasserspaltung ablaufenden Prozesse .....	9
Abbildung 4: Schema der photoelektrochemischen Zelle nach Fujishima und Honda.....	10
Abbildung 5: Bandstruktur verschiedener Halbleitermaterialien .....	14
Abbildung 6: Spektrale Zusammensetzung der Globalstrahlung .....	14
Abbildung 7: Schematisches Modell der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an farbstoffsensibilisiertem Pt-TiO <sub>2</sub> .....	16
Abbildung 8: Elektronentransfer an zwei miteinander gekoppelten Halbleitern.....	17
Abbildung 9: Reaktion nach dem Z-Schema-Mechanismus.....	18
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Methanol-Reformings an TiO <sub>2</sub> -Pd nach Bowker .....	22
Abbildung 11: Zusammenhang zwischen der Metallbeladung und der aktiven Oberfläche .....	27
Abbildung 12: Schematische Darstellung von 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridylpalladiumdichlorid auf der TiO <sub>2</sub> -Oberfläche .....	29
Abbildung 13: Blaufärbung der SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> -Schichten .....	30
Abbildung 14: Schematischer Aufbau der SOLECTRO <sup>®</sup> -Anlage.....	32
Abbildung 15: Röntgendiffraktogramm einer SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> -Probe .....	34
Abbildung 16: Querschnitt einer SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> -Schicht auf Titansubstrat .....	35
Abbildung 17: Veranschaulichung der Begriffe Adsorbat, Adsorptiv und Adsorbens .....	36
Abbildung 18: Spezifische Oberfläche nach BET für Proben mit unterschiedlicher Schichtstärke ..	37
Abbildung 19: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> -Schicht .....	38
Abbildung 20: Verteilungskurve des Porenvolumens von SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> -Schichten .....	39
Abbildung 21: Versuchsaufbau zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität .....	42
Abbildung 22: Einfluss verschiedener Cokatalysatormetalle auf die photokatalytische Aktivität ..	45
Abbildung 23: Photokatalytische Aktivität in Abhängigkeit von der Methode zur Metallabscheidung.....	48
Abbildung 24: TiO <sub>2</sub> -Pd mit unterschiedlichen Bestrahlungszeiten .....	49
Abbildung 25: Einfluss der Bestrahlungszeit auf die Photoabscheidung .....	50
Abbildung 26: Einfluss der Konzentration der Precursorlösung auf die Photoabscheidung .....	51
Abbildung 27: Diffraktogramm einer TiO <sub>2</sub> -Pd Probe.....	52
Abbildung 28: Diffraktogramm einer TiO <sub>2</sub> -Cu Probe.....	52

Abbildung 29: Diffraktogramm einer verfärbten TiO <sub>2</sub> -Cu Probe nach der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung.....	53
Abbildung 30: REM-Aufnahmen von der Cokatalysatorverteilung auf SOLECTRO®-Schichten .....	54
Abbildung 31: TEM-Aufnahme und HAADF STEM Aufnahme von TiO <sub>2</sub> -Pd.....	55
Abbildung 32: Konzentrationstiefenprofil der metallbeladenen SOLECTRO®-Schichten .....	56
Abbildung 33: Einfluss des Trägermaterials auf die photokatalytische Aktivität .....	59
Abbildung 34: Einfluss der thermischen Behandlung auf die photokatalytische Aktivität.....	61
Abbildung 35: Thermogravimetrie- und Differenzthermo-Analyse der SOLECTRO®-TiO <sub>2</sub> -Schicht..	62
Abbildung 36: Einfluss der Titandioxidbeladung auf die photokatalytische Aktivität .....	63
Abbildung 37: Einfluss der Metallbeladung auf die photokatalytische Aktivität.....	66
Abbildung 38: Emissionsspektrum der UV-LEDS (NSCU033AT der Firma Nichia).....	68
Abbildung 39: Die photokatalytische Aktivität in Abhängigkeit von der Lichtintensität .....	68
Abbildung 40: Die photonische Effizienz in Abhängigkeit von der Lichtintensität .....	69
Abbildung 41: Versuchsaufbauten zur Bestimmung der Langzeitaktivität.....	70
Abbildung 42: Langzeitaktivität des Pd-TiO <sub>2</sub> -Katalysators über einen Zeitraum von 2800 h .....	72
Abbildung 43: Die photokatalytische Aktivität des TiO <sub>2</sub> -Pd-Katalysators nach Auswechslung des Katalysators bzw. der Reaktionslösung im Anschluss an das Langzeitexperiment.....	73
Abbildung 44: Verlauf der photokatalytischen Aktivität des Cu-TiO <sub>2</sub> -Katalysators über einen Zeitraum von 350 h .....	73
Abbildung 45: Langzeitaktivität des TiO <sub>2</sub> -Pd Katalysators mit der Sonne als Lichtquelle.....	75
Abbildung 46: Vergleich zwischen dem Diodenarray und der Sonne als Lichtquelle .....	76
Abbildung 47: Schematischer Potenzialverlauf an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt <sup>20</sup> .....	78
Abbildung 48: Grenzschichten eines n-Halbleiters bei Kontakt mit einer Elektrolytlösung: .....	79
Abbildung 49: Anlegen eines kathodischen Potenzials.....	81
Abbildung 50: Anlegen eines anodischen Potenzials .....	81
Abbildung 51: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Flachbandpotenzials nach Mott-Schottky....	83
Abbildung 52: Idealisierter Verlauf der Photospannung in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	84
Abbildung 53: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Flachbandpotenzials nach der Suspensionsmethode .....	86
Abbildung 54: Aufbau eines Spektrometers mit Photometerkugel.....	88
Abbildung 55: Mott-Schottky-Plots der SOLECTRO®-Schichten bei verschiedenen pH-Werten. ....	90
Abbildung 56: Redoxpotenzial des Wasserstoffs und das Flachbandpotenzial der SOLECTRO®-Schichten bei verschiedenen pH-Werten.....	91
Abbildung 57: Verlauf der Photospannung über dem pH-Wert .....	92

Abbildung 58: Flachbandpotenzial des SOLECTRO®-Titandioxids und des P25 Titandioxids bei verschiedenen pH-Werten .....	93
Abbildung 59: Reflexionsspektrum einer SOLECTRO®-TiO <sub>2</sub> -Schicht . .....	94
Abbildung 60: Lage der Energiebänder des SOLECTRO®-Titandioxids bei pH=7 .....	95
Abbildung 61: Lage des Flachbandpotenzials und die photokatalytische Aktivität in Abhängigkeit von der Titandioxidbeladung .....	96
Abbildung 62: Reflexionsspektren der SOLECTRO®-Schichten bei unterschiedlicher Titandioxidbeladung.....	97
Abbildung 63: Flachbandpotenziale der SOLECTRO®-Schichten mit unterschiedlichen Co-katalysatoren.....	98
Abbildung 64: Reflexionsspektren der SOLECTRO®-TiO <sub>2</sub> -Schichten mit verschiedenen Metallbeladungen.....	99
Abbildung 65: Ladungsverteilung im palladiumbeladenen SOLECTRO®-Katalysator und Lage der Energiebänder in der Grenzschicht.....	108
Abbildung 66: Versuchsaufbau zur Photolyse des Wassers unter Verwendung einer Titandioxid-Halbleiterelektrode .....	114

## Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 1: Herstellungsmenge von Wasserstoff in Milliarden m <sup>3</sup> .....	4
Tabelle 2: Ergebnisse des Photoabbaus von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff bei Verwendung verschiedener Katalysatoren.....	12
Tabelle 3: Photokatalytischen Wasserspaltung bei Verwendung zweier Halbleiter .....	19
Tabelle 4: Zusammensetzung des Elektrolytsystems zur SOLECTRO®-Abscheidung.....	31
Tabelle 5: Beschichtungsparameter zu Erzeugung von TiO <sub>2</sub> -Schichten .....	32
Tabelle 6: Schichtdicken von SOLECTRO®-Schichten mit unterschiedlicher Titandioxidbeladung..	35
Tabelle 7: Wasserstoffausbeuten mit verschiedenen Cokatalysatormetallen .....	44
Tabelle 8: Ausgewählte, elektrochemische Eigenschaften der Metalle .....	44
Tabelle 9: Metallabscheidung nach unterschiedlichen Methoden.....	47
Tabelle 10: Größe der Palladiumpartikel mit unterschiedlicher Metallbeladung.....	55
Tabelle 11: Cokatalysatorgehalt nach Ende der Langzeitversuche.....	74
Tabelle 12: Veröffentlichte Ergebnisse für das Flachbandpotenzial von P25 TiO <sub>2</sub> (Degussa) .....	94
Tabelle 13: Lage der Energiebänder von SOLECTRO®-Schichten mit unterschiedlicher Titandioxidbeladung bei pH=7 .....	97
Tabelle 14: Eigenschaften der Standard-SOLECTRO®-Schicht .....	100
Tabelle 15: Beschreibung des im Hinblick auf die untersuchten Parameter optimalen Katalysators .....	110
Tabelle 16: Überblick über die an SOLECTRO®-TiO <sub>2</sub> realisierten Wasserstoffausbeuten.....	110
Tabelle 17: Literaturwerte zur photokatalytischen Wasserstofferzeugung .....	112

## Abkürzungsverzeichnis

---

AFC	Alkalische Brennstoffzelle
C	Kapazität
E	Energie
F	Farradaykonstante
FB	Flachbandpotenzial
FC	Brennstoffzelle (fuel cell)
GC	Gaschromatograph
h	Planck'sches Wirkungsquantum
HAADF-STEM	High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy
HL	Halbleiter
I	Lichtintensität
ICP-MS	inductively-coupled-plasma mass-spectrometry (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$\lambda$	Wellenlänge
LB	Leitungsband
LM	Lösungsmittel
$N_A$	Avogadrokonstante
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle
$\varphi$	chemisches Potenzial
PEMFC	Protonenaustauschermembran-Brennstoffzelle
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SCE	gesättigte Kalomel Elektrode (saturated Calomel Electrode)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
$\nu$	Frequenz
VB	Valenzband
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray-Diffraction)

## Begriffserklärungen

---

Adsorbat:	an der Grenzfläche eines Feststoffes adsorbiertes Teilchen
Adsorbens:	Feststoff, der Teilchen aus der benachbarten Phase an seiner Oberfläche anreichert ( adsorbiert)
Adsorptiv:	Teilchen, die sich in der benachbarten Phase eines Feststoffes befinden und sich an dessen Oberfläche anreichern können
Austrittsarbeit:	Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem Fermi-Niveau eines ungeladenen Festkörpers ins Vakuum zu transportieren
Bandlücke:	Abstand zwischen Valenzband und Leitungsband
BET-Oberfläche:	nach Brunauer, Emmett und Teller bestimmte Oberfläche eines Festkörpers
BJH-Methode:	Methode zur Bestimmung der Mesoporen nach Barrett, Joyner und Halenda
bathochrome Verschiebung:	Verschiebung der Absorption hin zu längeren Wellenlängen (Rotverschiebung)
Chemisorption:	spezielle Form der Adsorption, die auf einer chemischen Bindung zwischen Adsorbat und Adsorbens beruht
CGH2:	Technologie, bei der Wasserstoff in komprimierter, gasförmiger Form gespeichert wird
Dotierungen:	Fremdionen im Kristallgitter des Halbleiters
Fermi-Niveau:	im Halbleiter der Energiewert, bei dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons $\frac{1}{2}$ ist
Flachbandpotenzial:	Potenzial eines Halbleiters, bei dem das elektrostatische Potenzial innerhalb des ganzen Halbleiters konstant ist (entspricht dem Potenzial des Ladungsnullpunktes bei Metallen)
Grenzwellenlänge:	Wellenlänge, die der Energie der Bandlücke eines Halbleiters entspricht
Leitungsband:	niedrigstes, unbesetztes Band (bei 0 K)
LH2:	Technologie, bei der Wasserstoff in flüssiger Form gespeichert wird
MV:	Methylviologen
Opfersubstanz:	bezeichnet in der photokatalytischen Wasserspaltung Elektronendonatoren, die an Stelle des Wassers oxidiert werden
Photokorrosion:	photogeneratede Ladungsträger reagieren mit der Halbleiteroberfläche, wodurch diese zerstört wird

Photolyse:	Spaltung eines Moleküls durch Licht
Photonische Effizienz:	Zahl der umgewandelten Moleküle pro Zahl der eingestrahnten Photonen bei Verwendung von monochromatischer Strahlung
Physisorption:	allgemeine Form der Adsorption, die auf physikalischen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens beruht
Quantenausbeute:	Zahl der umgewandelten Moleküle pro Zahl der absorbierten Photonen bei Verwendung monochromatischer Strahlung
Rekombinationsprozess:	Rekombination des gebildeten Elektron-Loch-Paares
Reserven:	sicher nachweisbare und mit bekannten Technologien wirtschaftlich gewinnbare Vorkommen
Ressourcen:	Vorkommen, die noch nicht wirtschaftlich zu fördern sind
Valenzband:	oberstes, vollständig mit Elektronen gefülltes Band (bei 0 K)

## 1 Einleitung und Zielstellung

---

Ein zentrales Thema in Politik und Wissenschaft stellt die zukünftige Versorgung der Menschen mit wirtschaftlich verfügbarer und zugleich umweltverträglicher Energie in ausreichendem Umfang dar. Neben den regenerativen Energiequellen wird in diesem Zusammenhang immer häufiger über Wasserstoff als Energieträger diskutiert. Vor allem seine hohe Energiedichte und seine Transportierbarkeit sind dabei entscheidende Kriterien. So betrachtet man Wasserstoff als sauberen und reichlich vorhandenen Energieträger, den man vielfältig, effizient und vor allem auch dezentral einsetzen kann. Erst im Sommer 2009 hat der U.S.-Senat ein 190 Millionen Dollar-Programm für Forschung und Entwicklung rund um den Energieträger Wasserstoff genehmigt, welches die Brisanz dieses Themas verdeutlicht. Da Wasserstoff ein Sekundärenergieträger ist, muss er zunächst mit hohem Energieaufwand durch Umwandlungsprozesse aus primären Energieträgern erzeugt werden. Zum jetzigen Zeitpunkt werden 95 % des kommerziell produzierten Wasserstoffs aus fossilen Brennstoffen hergestellt.<sup>1</sup>

Der Einsatz erneuerbarer Energien zur Darstellung von Wasserstoff ist aus ökonomischen Gründen noch nicht sehr verbreitet, aber zur Gewährleistung der Umweltverträglichkeit des Energieträgers Grundvoraussetzung. Realisiert werden kann dies beispielsweise, indem man die Elektrolyse von Wasser mit Hilfe erneuerbarer Energien betreibt. Aber auch photoelektrochemische und photokatalytische Technologien erregen immer mehr Aufmerksamkeit, seit Fujishima und Honda<sup>2</sup> 1972 die photoelektrolytische Zersetzung von Wasser an dem Halbleiter Titandioxid gelungen ist. In Folge der immer stärker fokussierten Energiediskussion beschäftigen sich inzwischen unzählige Wissenschaftler mit der Nutzung von Solarenergie, um Wasserstoff sowohl an homogenen<sup>3</sup> als auch an heterogenen Systemen<sup>4</sup> photokatalytisch zu erzeugen. Dabei erfolgt häufig der Zusatz organischer Elektronendonatoren (Opfersubstanzen), die an Stelle des Wassers oxidiert werden und es erlauben, die Wasserstoffreduktion als eine Teilreaktion der Wasserspaltung separat zu untersuchen. Zudem liegen die Redoxpotenziale der Opfersubstanzen günstiger als das des Sauerstoffs, so dass Rekombinationsprozesse vermindert werden und die Produktionsrate erhöht wird. Methanol hat sich dabei als effizientester Elektronendonator herausgestellt.<sup>5, 6, 7</sup> Es besitzt gegenüber anderen Alkoholen wie Ethanol oder 2-Propanol eine höhere Polarität, die in direktem Zusammenhang mit der Wasserstoffbildungsrate steht.<sup>8</sup> Außerdem ermöglicht seine einfache Struktur mechanistische Untersuchungen.

Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Günter Kreisel am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC) ist die heterogene Photokatalyse an Titandioxid bereits seit ca. 15 Jahren Inhalt vieler Forschungsarbeiten. Im Fokus stehen dabei der photokatalytische Abbau organischer Schad- und

Geruchsstoffe an  $\text{TiO}_2$  in wässrigen Lösungen und in der Gasphase.<sup>9, 10, 11</sup> Aufgrund der einfachen Handhabung und technischen Umsetzung ist trägerfixiertes Titandioxid für solche Anwendungen besonders interessant. Zur Darstellung von solchem wurde am ITUC das SOLECTRO<sup>®</sup>-Verfahren entwickelt, welches den Zugang zu photokatalytisch aktiven, nanoskaligen  $\text{TiO}_2$ -Schichten ermöglicht.<sup>12, 13</sup> Die Verwendung dieser als Photokatalysator gut untersuchten SOLECTRO<sup>®</sup>-Schichten zur Darstellung von Wasserstoff aus Methanol mit Hilfe eines Edelmetalls als Co-Katalysator eröffnet gerade vor dem Hintergrund der derzeitigen Energiediskussion neue Möglichkeiten.

*Kern dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Katalysators auf Basis der SOLECTRO<sup>®</sup>- $\text{TiO}_2$ -Schichten zur photokatalytischen Darstellung von Wasserstoff. Um das Ziel, eine möglichst hohe Wasserstoffausbeute, zu realisieren, sollte der Katalysator folgenden Anforderungen genügen. Er muss:*

- *photokatalytisch hoch aktiv sein,*
  - *viele aktive Zentren sowie*
  - *eine große spezifische Oberfläche besitzen,*
- *eine große Stabilität aufweisen,*
- *eine hohe Lebensdauer haben und*
- *sonnenlichtaktiv sein.*

*Im Hinblick auf diese Ansprüche stellt die Beladung der Halbleiteroberfläche mit Metallpartikeln eine vielversprechende Modifizierung des Katalysators dar. Insbesondere die Art, Menge und Methode der Abscheidung des Metall-Cokatalysators sind hierbei von wesentlicher Bedeutung und sollen ausführlich untersucht werden. Des Weiteren sind Einflüsse wie das Substratmaterial, die Schichtdicke des SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxids sowie das Absorptionsverhalten bei verschiedenen Lichtintensitäten auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung zu erforschen.*

*Neben dem Aufbau einer geeigneten Versuchsanlage, die ein schnelles Screening der Katalysatoren ermöglicht, ist eine ausführliche Charakterisierung des Katalysators notwendig. Diese soll dabei helfen, ein Verständnis für die ablaufenden Photoprozesse zu entwickeln. Darüberhinaus sollen die aus der Charakterisierung gewonnenen Erkenntnisse unmittelbar in die Entwicklung des Katalysators einfließen. Insbesondere die elektronischen und optischen Eigenschaften spielen bei Photoprozessen wie der photokatalytischen Wasserstoffherzeugung an Halbleitern eine große Rolle. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit wird daher bei der Aufklärung der elektronischen Struktur des Katalysators, d.h. der Lage von Valenz- und Leitungsband sowie der*

*Bandlücke, liegen. Daraus sollen sich unmittelbar Gestaltungsmöglichkeiten für den Katalysator ableiten lassen.*

*Letztendlich gilt es, alle gewonnenen Erkenntnisse einfließen zu lassen, um einen nach qualitativen und quantitativen Gesichtspunkten optimalen Katalysator für das verwendete Reaktionssystem und Basismaterial zu definieren. Dabei sollen die Ergebnisse der parallel laufenden Arbeit von Frau Dipl.-Chemikerin Doreen Keil, die sich im Rahmen ihrer Promotion mit dem Reaktionsdesign und mit mechanistischen Fragestellungen beschäftigte, unmittelbar mit berücksichtigt werden, so dass sich die Arbeiten wechselseitig abrunden.*

## 2 Allgemeine Grundlagen

### 2.1 Wasserstoff als Energieträger

Weltweit kann man einen stetigen Anstieg des Energiebedarfs beobachten. Seit ein allgemeines Bewusstsein dafür entwickelt worden ist, dass die Reserven und Ressourcen, die derzeit unsere Energieversorgung sichern, endlich sind, gewinnt das Thema erneuerbare Energien immer mehr an Bedeutung. Dabei spielen nicht zuletzt auch die Klimaerwärmung und der in den Medien viel diskutierte Treibhauseffekt eine entscheidende Rolle. Da umweltverträgliche Primärenergien, wie Sonnen-, Wind- oder Wasserenergie, natürlichen Schwankungen unterworfen sind, ist es für die Sicherstellung einer durchgängigen Versorgung erforderlich, diese Energien zu speichern. Bisher baut unsere Energieversorgung auf dem sekundären Energieträger Elektrizität auf, welche aus fossilen und regenerativen Brennstoffen erzeugt werden kann. Sie lässt sich sauber, schnell und zuverlässig zum Verbraucher transportieren, ist zudem steuer- und regulierbar und verfügt über einen hohen Wirkungsgrad. Neben diesen Vorteilen hat die Elektrizität jedoch den entscheidenden Nachteil, schlecht speicherbar zu sein. Um dieses Problem zu lösen, werden derzeit Kohlenwasserstoffe neben der Elektrizität als zweiter Hauptenergieträger eingesetzt. Die Vorräte sind jedoch endlich, so dass man nach alternativen Möglichkeiten sucht. Dabei wird vor allem eine Energiewirtschaft basierend auf Wasserstoff favorisiert. Prinzipiell kann er sowohl aus fossilen Brennstoffen, wie auch aus erneuerbaren Energien gewonnen werden. Bisher erfolgt die Produktion jedoch größtenteils durch Dampfreformierung von Erdgas oder Naphtha und durch die partielle Oxidation von Schwerölen. In Tabelle 1 ist der Anteil dieser und einiger weiterer Verfahren an der Gesamtwasserstoffproduktion zusammengefasst.

**Tabelle 1: Herstellungsmenge von Wasserstoff in Milliarden m<sup>3</sup> (Quelle DWV 2001)<sup>14</sup>**

Herstellungsverfahren	Deutschland	Welt
Dampfreformierung von Erdgas oder Naphta	6	190
Partielle Oxidation von Schweröl	3	120
Petrochemie: Benzinreformierung	2,5	90
Petrochemie: Ethylenproduktion	3,6	33
Sonstige chemische Industrie	0,9	7
Chlor-Alkali-Elektrolyse	0,9	10
Kohlevergasung (Koksgas)	2,1	50
<b>Gesamt</b>	<b>19</b>	<b>500</b>

Insgesamt werden in Deutschland jährlich etwa 20 Milliarden m<sup>3</sup> Wasserstoff hergestellt, weltweit sind es rund 500 Milliarden m<sup>3</sup>. Eingesetzt wird dieser bislang ausschließlich in der chemischen Industrie, beispielsweise in der Ammoniaksynthese oder der Hydrierung von Fetten und Ölen. Viele Eigenschaften des Wasserstoffs erweisen sich aber auch bezüglich des Themas Energie als äußerst vorteilhaft. Wasserstoff ist:

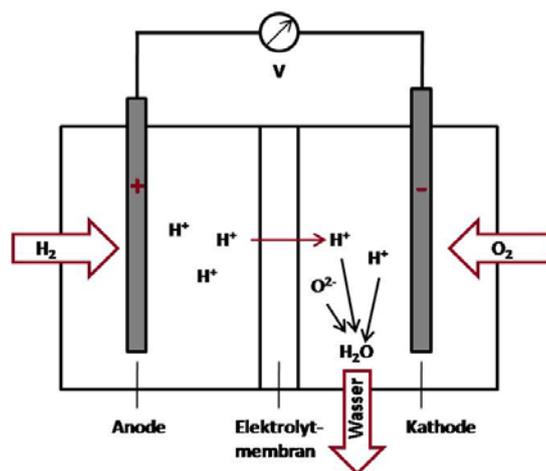
- *ungiftig,*
- *geruchlos,*
- *transportierbar,*
- *verfügt über einen sehr hohen Energiegehalt und*
- *bei der Freisetzung der gespeicherten Energie entsteht im Idealfall ausschließlich Wasser.*

Auf dem Weg zu einer Wasserstoffinfrastruktur sind jedoch gerade bei der Speicherung noch einige Probleme zu lösen. Eine der größten Herausforderungen stellt dabei die Verwendung als Treibstoff für Autos dar.<sup>15</sup> Bisher haben sich hier die CGH2 (komprimierter gasförmiger Wasserstoff) und die LH2 Technik (flüssiger Wasserstoff) durchgesetzt. Mit ihnen sind die ersten Prototypen des Brennstoffzellenfahrzeuges ausgestattet. Beide Techniken weisen bisher allerdings noch erhebliche Mängel auf. Um im Auto Reichweiten von 500 km zu erreichen, müssen etwa 5-6 kg Wasserstoff mitgeführt werden. Um dieses mit der CGH2 Technik zu bewerkstelligen und zudem volumetrisch tragfähige Speicherdichten zu realisieren, ist es nicht vermeidbar, bei der Kompression mit hohen Drücken von 35-70 MPa zu arbeiten. Dabei kommt es durch die zu leistende mechanische Arbeit zu Verlusten von 14,5-18 MJ pro kg Wasserstoff. Zudem sind spezielle Behältnisse erforderlich, die diesen Betriebsdrücken standhalten.

Gegenüber der CGH2-Technik hat das LH2 System den Vorteil einer hohen Massendichte des Wasserstoffs. Allerdings ist hier aufgrund der niedrigen Temperatur eine Superisolation des Tanks erforderlich, um eindringende Umgebungswärme bestmöglich abzuschirmen. Durch den sonst verursachten Druckanstieg im Tank müsste Wasserstoff von Zeit zu Zeit in signifikanten Mengen abgelassen werden. Außerdem kommt es beim Wiederauffüllen des Tanks zu erheblichen Verlusten, da die gesamte Zuleitung auf -253 °C gekühlt werden muss.<sup>16</sup>

Weitere Verfahren, die - wie die Tieftemperaturadsorption an Materialien mit porösen Oberflächen - auf Adsorptionsprozessen basieren, sind noch in der Entwicklung und bisher nicht konkurrenzfähig. Gleiches gilt für die zahlreichen chemischen Speichertechniken, beispielsweise in Form von Metallhydriden, von Kohlenwasserstoffen oder von Alkoholen.

Für die Gewinnung von elektrischer Energie kann Wasserstoff bei Bedarf in Brennstoffzellen mit Sauerstoff zu Wasser umgesetzt werden. Bei dieser stark exothermen Reaktion kommt es zur Freisetzung von 289 kJ/mol. Brennstoffzellen gibt es in unterschiedlichen Ausführungen. Eine der am häufigsten verwendeten ist die Protonenaustauschermembran-Brennstoffzelle (PEMFC), die in Abbildung 1 dargestellt ist. Bei dieser sind Kathodenraum und Anodenraum durch eine Polymermembran, die nur für Protonen durchlässig ist, voneinander getrennt. An der Anode wird Wasserstoff durch die katalytische Wirkung von Platin zu Protonen oxidiert. Diese gelangen durch die Membran in den Kathodenraum und reagieren dort mit den an der Kathode gebildeten Sauerstoffanionen zu Wasser. Währenddessen werden die bei der Reduktion entstandenen Elektronen über einen Verbraucher zur Kathode geleitet. Der elektrische Wirkungsgrad einer solchen Brennstoffzelle beträgt unter idealen Bedingungen bis zu 60%.<sup>17</sup> Pro Mol Wasserstoff können demnach 173 kJ Energie gewonnen werden.



**Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Protonenaustauschermembran-Brennstoffzelle**

Weitere Brennstoffzelltypen bei denen Wasserstoff direkt umgesetzt wird, sind die alkalische Brennstoffzelle (AFC) oder die phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC). Die AFC war die erste vollständig entwickelte Brennstoffzelle, die vor allem für mobile Anwendungen, z.B. in der Raumfahrt eingesetzt wurde. Sie hat ihren Namen aufgrund des verwendeten alkalischen Kaliumhydroxid-Elektrolyten. Damit das Kalium nicht zum Carbonat reagiert, muss die der Kathode zugeführte Luft CO<sub>2</sub>-frei sein. Weitere Nachteile sind die durch den korrosiven Elektrolyten bedingte, kurze Lebensdauer der alkalischen Brennstoffzelle und die relativ langsam ablaufenden Reaktionen. Diese führen dazu, dass sie trotz des hohen elektrischen Wirkungsgrades von ca. 60 % heute seltener als die PEM-Brennstoffzelle eingesetzt wird.<sup>18</sup>

Die phosphorsaure Brennstoffzelle ist unempfindlich gegenüber  $\text{CO}_2$  und toleriert sogar bis zu 2 %  $\text{CO}$ . Sie kann daher an Stelle von Luft auch mit reformiertem Erdgas betrieben werden. Im Vergleich zu den anderen Verfahren verfügt sie jedoch nur über einen elektrischen Wirkungsgrad von 40 %.

## 2.2 Photokatalytische Wasserstoffherstellung

### 2.2.1 Grundprinzip der heterogenen Photokatalyse

Nach der IUPAC-Definition wird unter dem Begriff der Photokatalyse eine katalytische Reaktion verstanden, bei der Lichtabsorption durch einen Katalysator oder ein Substrat erfolgt. Da diese Definition sehr allgemein gehalten ist, kann sie durch Begriffe wie katalysierte Photoreaktion, photoassistierte, katalytische Reaktion und katalytische Photosensibilisierung weiter präzisiert werden. Von einer katalysierten Photoreaktion spricht man, wenn ein Edukt vor der Reaktion am Katalysator durch Lichtabsorption angeregt wird. Die photoassistierte, katalytische Reaktion bezeichnet Reaktionen, bei denen der Katalysator durch die Absorption eines Photons in den angeregten Zustand überführt wird und nach der Umwandlung eines Eduktes in ein Produkt wieder im Grundzustand vorliegt. Die katalytische Photosensibilisierung beschreibt einen Prozess, bei dem ein Edukt durch den zuvor angeregten Katalysator in den angeregten Zustand gehoben wird und danach weiter zum Produkt reagiert.<sup>19</sup>

Bei der photokatalytischen Gewinnung von Wasserstoff handelt es sich nach diesen Definitionen um eine photoassistierte, katalytische Reaktion. Bei dieser wird ein Photohalbleiter als Katalysator verwendet. Um sich die vielfältigen Effekte und elektronischen Eigenschaften von Halbleitern zu erschließen, liefert die Bändertheorie ein anschauliches Modell. Dieses quantenmechanische Modell beschreibt die Struktur von Energiezuständen in Einkristallen, Metallen oder Halbleitern. Betrachtet man ein einzelnes Atom, so können nur diskrete Energiezustände eingenommen werden. Anders verhält es sich, wenn mehrere Atome miteinander in Wechselwirkung treten. In so einem Fall bilden die sehr dicht beieinander liegenden Energieniveaus ein Kontinuum, welches als Energieband angesehen werden kann. Das oberste, bei einer Temperatur von 0 K vollständig mit Elektronen gefüllte Band bezeichnet man als Valenzband, das darüber liegende niedrigste, unbesetzte Band als Leitungsband. Bei einem Halbleiter überlappen die beiden Bänder nicht, wie es bei Metallen der Fall ist, sondern sind durch einen Bereich von quantenmechanisch verbotenen Zuständen, der so bezeichneten Bandlücke, voneinander getrennt.<sup>81, 20</sup>

In dieser verbotenen Zone liegt das Fermi-Niveau. Es ist laut Definition der Energiewert, bei dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons gleich  $\frac{1}{2}$  ist. Bei undotierten Halbleitern liegt es genau in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband. Seine Lage kann aber durch Donator- oder Akzeptorniveaus verschoben werden. Abbildung 2 zeigt die Lage der Fermi-Niveaus von verschieden dotierten Halbleitern am Bändermodell.

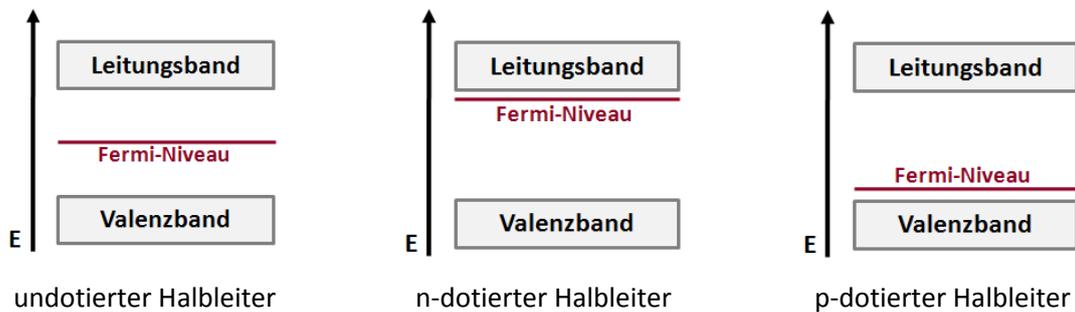


Abbildung 2: Das Bändermodell: Lage der Fermi-Niveaus verschieden dotierter Halbleiter

Während der photokatalytischen Wasserspaltung laufen am Halbleiter eine Fülle von Prozessen ab, von denen die wichtigsten im Folgenden beschrieben werden sollen. Zunächst wird durch die Absorption eines Photons, dessen Energie ausreicht, um die Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuheben, ein so genanntes Elektron-Loch-Paar generiert. Für die weitere Reaktion ist eine effektive Trennung der Ladung entscheidend. Aus diesem Grund werden häufig Metallpartikel, die als „Elektronenfallen“ und Reaktionszentrum für Wasserstoff wirken, auf die Katalysatoroberfläche aufgebracht. Dadurch soll verhindert werden, dass die erzeugten Elektronen und Löcher rekombinieren und so für die eigentliche Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehen. Migrieren die Ladungen dagegen zu den aktiven Zentren, kann dort die Reduktion bzw. die Oxidation des Wassers erfolgen.<sup>21</sup> Voraussetzung hierfür ist, dass das Leitungsband des Photohalbleiters energetisch höher als das Redoxpotenzial des Wasserstoffs und das Leitungsband energetisch niedriger als das Redoxpotenzial des Sauerstoffs liegt. Abbildung 3 fasst die wesentlichen Reaktionsprozesse, die an einem solchen Halbleiter während der photokatalytischen Wasserspaltung ablaufen können, zusammen.

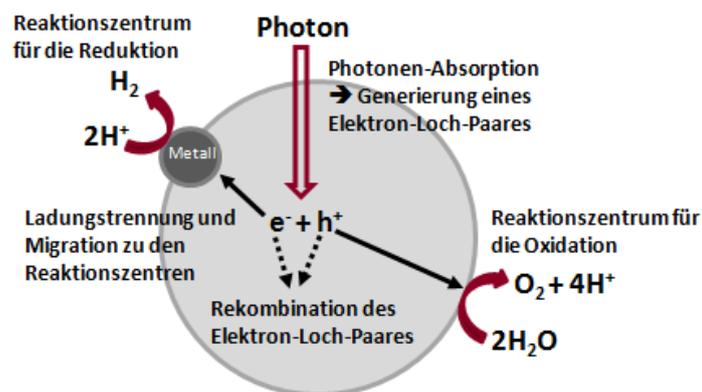


Abbildung 3: Schematische Darstellung der während der photokatalytischen Wasserspaltung ablaufenden Prozesse

## 2.2.2 Entwicklungsprozess der photokatalytischen Wasserstoffherstellung

### 2.2.2.1 Von der photoelektrochemischen Zelle zu pulverförmigen Katalysatoren

Vor über 30 Jahren gelang Honda und Fujishima die elektrochemische Photolyse von Wasser mit Hilfe eines Halbleiters. Sie konnten damit einen neuen Weg aufzeigen, Wasserstoff mit Hilfe regenerativer Energie zu gewinnen. In ihren Experimenten verwendeten sie  $\text{TiO}_2$  als Photohalbleiter-Elektrode und Platin als Gegenelektrode, die durch eine ionendurchlässige Membran räumlich voneinander getrennt wurden. Durch Einstrahlen von Lichtenergie geeigneter Wellenlänge erzeugten sie am Titandioxid ein Elektron-Loch-Paar. Das Elektron wurde über einen äußeren Stromkreis zur Platinelektrode geleitet, an der die Reduktion des Wassers zu Wasserstoff stattfand. An der Halbleiter-Elektrode erfolgte durch die verbliebene positive Ladung die Oxidation des Wassers. Der Aufbau einer solchen photoelektrochemischen Zelle ist in Abbildung 4 dargestellt.

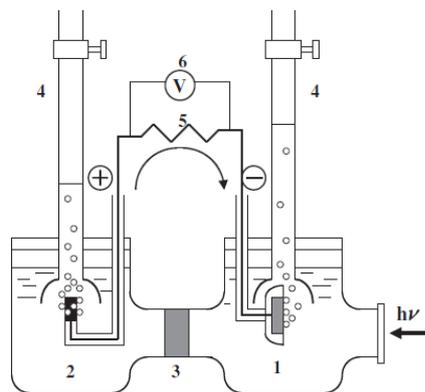


Abbildung 4: Schema der photoelektrochemischen Zelle nach Fujishima und Honda<sup>22</sup>

(1)  $\text{TiO}_2$ -Elektrode; (2) Pt-Gegenelektrode; (3) Ionenaustauscher; (4) Gasbürette; (5) Außenwiderstand; (6) Voltmeter

Da die Herstellung der Halbleiter-Photoelektroden jedoch sehr aufwendig ist, galt das Interesse in der Forschung schnell pulverförmigen Halbleiteroxiden, die an ihrer Stelle eingesetzt werden sollten. Die Photokatalyse an platinbeladenem, pulverförmigen  $\text{TiO}_2$  entspricht nach Bard's Konzept<sup>23, 24</sup> einer kurzgeschlossenen, photoelektrochemischen Zelle, bei der die Halbleiterelektrode und die Edelmetallgegenelektrode in direkten Kontakt gebracht werden. Durch die Absorption von Photonen finden nach wie vor die Bildung von Elektronen und Löchern, sowie die Reduktions- und Oxidationsreaktion des Wassers statt. Allerdings laufen durch das

Fehlen des äußeren Stromflusses beide Reaktionen ohne räumliche Trennung ab, wodurch konkurrierende Rekombinationsprozesse und die Rückreaktion stärker begünstigt werden. Infolgedessen ist die Produktionsrate bei Experimenten mit pulverförmigen Photohalbleitern bedeutend geringer als bei der elektrochemischen Photolyse und fällt nach wenigen Stunden auf beinahe Null.

#### **2.2.2.2 Die Zugabe von Elektronendonatoren**

Kawai und Sakata gaben, um das Problem der geringen Produktionsrate an pulverförmigen Katalysatoren zu lösen, organische Komponenten wie Kohlenstoff<sup>25</sup>, Kohlenhydrate<sup>26</sup>, Methanol oder Ethanol<sup>27</sup> zu einer wässrigen Suspension von metallbeladenem  $\text{TiO}_2$ , die als Elektronendonatoren wirken und an Stelle des Wassers oxidiert werden. Durch diese Zusätze konnte die Quantenausbeute in Bezug auf die Wasserstoffproduktion bedeutend gesteigert werden und betrug für platinbeladenes  $\text{TiO}_2$  40 %. Ohne die auch als organische „Opfersubstanzen“ bezeichneten Elektronendonatoren realisierte man an  $\text{TiO}_2$ -<sup>28, 29</sup> bzw. an  $\text{SrTiO}_3$ -<sup>30</sup>-Katalysatoren bis dahin nur Quantenausbeuten von unter 1 %.

Ein ebenso wichtiger Aspekt der zugesetzten Elektronendonatoren ist, dass durch sie die separate Optimierung einer Teilreaktion der Wasserspaltung ermöglicht wird. Die Komplexität der Gesamtreaktion beruht auf einem Vier-Photonenprozess für die Sauerstoffentwicklung und einem Zwei-Photonenprozess für die Wasserstoffbildung. Die dafür notwendigen, verschiedenen, chemischen Schritte sind kinetisch begrenzt und vermindern die Effizienz der Reaktion. Durch die Zugabe von organischen Elektronendonatoren wird die Reaktion vereinfacht, Rekombinationsprozesse werden vermindert und eine deutliche Aktivitätssteigerung erreicht. Aus diesen Gründen erfolgt auch in der aktuellen Forschung häufig der Zusatz von Methanol oder anderen organischen Verbindungen als Opfersubstanzen.

Eine Alternative dazu zeigten Sayama und Arakawa 1992.<sup>31</sup> Ihnen gelang die stöchiometrische Bildung von Sauerstoff und Wasserstoff an platinbeladenem Titandioxid durch die Zugabe von verschiedenen Carbonat-Elektrolyten. Mit Natriumcarbonat realisierten sie als bestes Ergebnis  $568 \mu\text{mol H}_2$  und  $287 \mu\text{mol O}_2$  pro Stunde bei Verwendung von 0,3 g Katalysator und einer 450 W Hg-Hochdrucklampe.

### 2.2.2.3 Die stöchiometrische Wasserspaltung

Neben Katalysatoren auf Titandioxidbasis wurden ab Mitte der 80iger Jahre verstärkt alternative Photokatalysatormaterialien, wie  $K_4Nb_6O_7$ <sup>32, 33, 34</sup>,  $ZrO_2$ <sup>35</sup>,  $ZnS$ <sup>36</sup>,  $ATaO_3$  (A=Alkalimetall)<sup>37, 38</sup>,  $A'Ta_2O_6$  (A'= Erdalkalimetalle)<sup>39</sup>,  $Ta_2O_5$ <sup>40</sup>,  $BaTi_4O_7$ <sup>41</sup>,  $Sr_2Ta_2O_7$ <sup>42</sup> eingesetzt und so neue Möglichkeiten für die Photolyse von Wasser geschaffen. Eine deutliche Verbesserung bei der stöchiometrischen Bildung von  $H_2$  und  $O_2$  unter UV-Licht-Bestrahlung konnte vor allem mit  $K_4Nb_6O_7$  und Tantalat-Photokatalysatoren erreicht werden (vgl. Tabelle 2). Im Wesentlichen unterscheiden sich diese durch eine größere Bandlücke, eine höhere Lage des Leitungsbands sowie durch ihre Kristallstruktur von den Titandioxidkatalysatoren. Kudo *et al.* gelang 2000 durch den Vergleich von  $Sr_2Ta_2O_7$  mit  $Sr_2Nb_2O_7$  der Beweis, dass die energetische Struktur einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Aktivität hat als die Kristallstruktur. Beide Katalysatoren liegen in einer ähnlichen Perowskit-Struktur vor, so dass die höhere Aktivität des  $Sr_2Ta_2O_7$  auf die Lage der Energiebänder zurückgeführt werden konnte.

In Tabelle 2 sind die Bildungsraten von Wasserstoff und Sauerstoff für einige Niobat- und Tantalat-Katalysatoren aufgelistet. Bei vielen konnte durch die Beladung mit  $NiO_x$  eine zusätzliche Aktivitätssteigerung erreicht werden, die sich mit einer besseren Ladungstrennung gegenüber den reinen Katalysatoren begründen lässt.<sup>43</sup>

**Tabelle 2: Ergebnisse des Photoabbaus von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff bei Verwendung verschiedener Katalysatoren (Versuchsbedingungen: 1 g Katalysator; 350 mL Wasser; 400 W Hg Hochdrucklampe)**

Katalysator	Bandlücke [eV]	$H_2$ [ $\mu\text{mol/h}$ ]	$O_2$ [ $\mu\text{mol/h}$ ]	Referenz
$TiO_2$ -Pt (Anatas)	3,2	2	0	44, 45
$K_4Nb_6O_{17}$ - $NiO_x$ (1 Gew.%)	3,5	403	197	
$Ta_2O_5$ - $NiO_x$ (1 Gew.%)	4,0	190	99	39, 44
$LiTaO_3^a$	4,7	430	220	38, 39
$LiTaO_3^a$ - $NiO_x$ (0,1 Gew.%)	4,7	98	52	43
$NaTaO_3^a$	4,0	11	4,4	43
$NaTaO_3^a$ - $NiO_x$ (0,05 Gew.%)	4,0	2180	1100	38
$SrTa_2O_6$ - $NiO_x$ (0,1 Gew.%)	4,4	960	490	46
$Sr_2Ta_2O_7$ - $NiO_x$ (0,15 Gew.%)	4,6	1000	480	42
$Sr_2Nb_2O_7$ - $NiO_x$ (0,5 Gew.%)	3,9	10	3	42
$BaTa_2O_6$ - $NiO_x$ (0,15 Gew.%)	4,1	629	303	39, 39
$La^b$ -dotiertes $NaTaO_3$ - $NiO_x$ (0,2 Gew.%)	4,1	14600	7200	43

a) Verhältnis Alkalimetall/Tantalat = 1,05; b) 1,5 Gew.%

Die höchsten Ausbeuten bei der Wasserspaltung erzielten Kato *et al.* mit Lanthanoid dotiertem NiO/NaTaO<sub>3</sub>. Die Dotierung führt laut den Autoren zu kleineren Partikelgrößen und damit zu einer höheren Reaktionswahrscheinlichkeit der Elektronen und Löcher mit Wassermolekülen. Lanthan zeigte von den Dotierungen den besten Effekt, aber auch die anderen Lanthanoide, außer Europium und Ytterbium, bewirkten eine Zunahme der Aktivität.

#### **2.2.2.4 Die Nutzung von sichtbarem Licht**

Die vollständige Spaltung von Wasser gelingt vor allem an Halbleiteroxiden mit Bandlücken  $> 4$  eV, so dass für die Photoanregung Licht mit Wellenlängen  $< 310$  nm notwendig ist. Aufgrund der Redoxpotenziale von Wasserstoff und Sauerstoff sollte eine Bandlücke von  $> 1,23$  eV bei geeigneter Lage der Energiebänder für die Wasserspaltung ausreichen. Allerdings führt die hohe Überspannung der Reaktion an der Halbleiteroberfläche dazu, dass sehr viel mehr Energie aufgebracht werden muss. Eine Möglichkeit, trotzdem Halbleiter mit einer kleineren Bandlücke zu nutzen, ist der Zusatz von Opfersubstanzen.

Zur Realisierung des einen Hauptziels der photokatalytischen Wasserstoffherstellung - der Nutzung des sichtbaren Sonnenlichts - benötigt man auch bei der Verwendung von Opfersubstanzen Photohalbleiter mit geeigneten elektronischen Eigenschaften. Materialien, die aufgrund ihres Leitungsbandpotenzials oberhalb des Wasserstoff-Redoxpotenzials und ihres Valenzbandpotenzials unterhalb des Sauerstoff-Redoxpotenzials, sowie einer Bandlückenenergie  $< 3,0$  eV dafür in Frage kommen, sind jedoch rar (siehe Abbildung 5) und bringen oft andere Nachteile mit sich. So ist CdS zwar wegen der Lage und Größe der Bandlücke gut geeignet, konnte sich aber wegen seiner toxikologischen Bedenklichkeit und der Anfälligkeit für Photokorrosionsprozesse<sup>47</sup> nie wirklich etablieren.

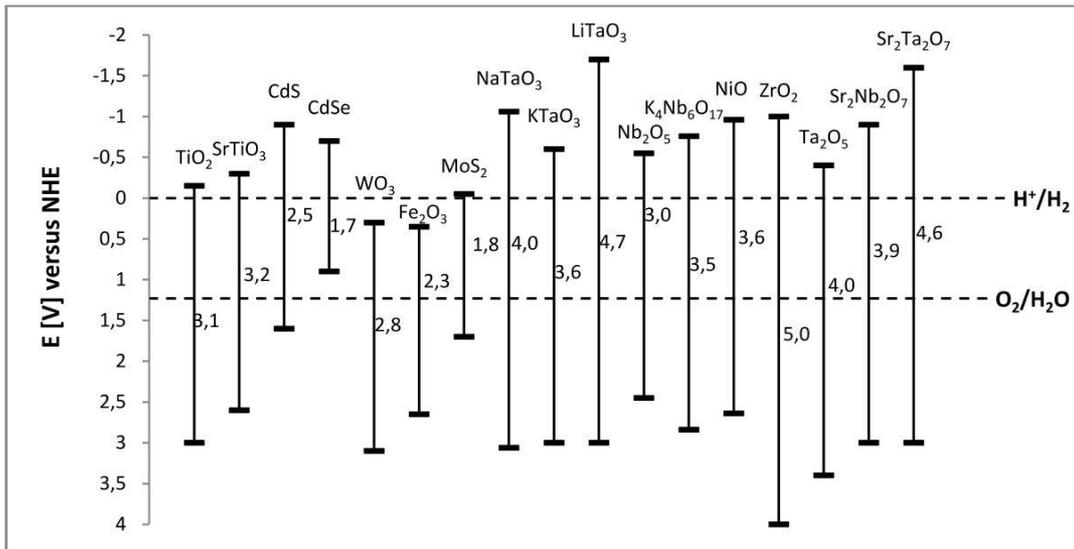


Abbildung 5: Bandstruktur verschiedener Halbleitermaterialien<sup>38, 40, 44, 42, 48</sup>

Um sichtbares Licht bei der photokatalytischen Wasserstoffherstellung nutzen zu können, fokussierte sich die Forschung in den letzten Jahren vor allem auf Modifizierungen von bekannten Photokatalysatoren. Dabei galt das Interesse aufgrund seiner Ungiftigkeit, seiner Stabilität gegenüber Photokorrosion und seiner elektronischen Struktur insbesondere Titandioxid, obwohl es mit einer Bandlücke von 3,2 eV noch im UV-A-Bereich des Lichts absorbiert. Mit der daraus resultierenden Grenzwellenlänge von 390 nm können gerade einmal 2-3 % des gesamten Sonnenlichts genutzt werden. Abbildung 6 zeigt den UV-Vis-Bereich eines typischen Emissionsspektrums der Sonne.

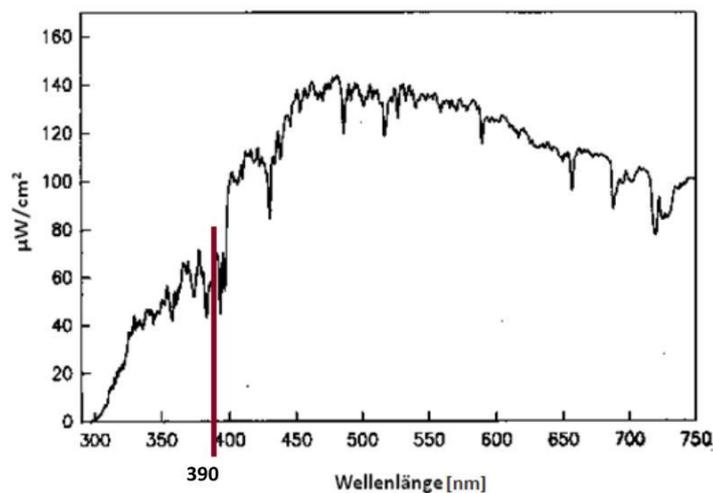


Abbildung 6: Spektrale Zusammensetzung der Globalstrahlung 31.08.1996 (Bio-Zentrum Althanstraße in Wien)<sup>49</sup>

### Dotierungen

Eine mögliche Modifizierung, um das Absorptionsmaximum des Katalysators zu verschieben, ist die Dotierung. Unter ihr versteht man allgemein das Einbringen von Fremdionen in das Kristallgitter eines Halbleiters. Dabei unterscheidet man zwischen einer p-Dotierung (Elektronendefekt-Dotierung), bei der ein zusätzliches Akzeptorniveau nahe der Valenzbandkante gebildet wird und einer n-Dotierung (Elektronenüberschuss-Dotierung), bei der ein Donatorniveau knapp unterhalb des Valenzbands entsteht. Die zusätzlichen Energieniveaus ermöglichen die Photoanregung mit Licht kleinerer Wellenlänge.

Doch obwohl die Metalldotierung von TiO<sub>2</sub> bei der photokatalytischen Wasser- und Luftreinigung die Aktivität im sichtbaren Bereich des Lichts erhöhen konnte<sup>50, 51</sup>, existieren nur wenige Veröffentlichungen zur Wasserstoffproduktion. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden photokatalytischen Reaktionen ist, dass der Abbau von organischen Substanzen durch die im Valenzband gebildeten Löcher erfolgt, wohingegen es bei der Wasserstoffbildungsrate auf den Transfer von Leitungsbandelektronen zur Katalysatoroberfläche ankommt.<sup>52</sup> Zudem können sich Metalldotierungen durch die Ausbildung von Rekombinationszentren auch negativ auf die Aktivität auswirken.<sup>50, 53, 54</sup>

Karakitsou und Verykios<sup>55</sup> führten 1993 Untersuchungen mit unterschiedlichen Metall-dotierungen an TiO<sub>2</sub> durch. Sie zeigten, dass Wolfram, Niob und Tantal die Wasserstoffausbeute erhöhen, wohingegen andere Metalle mit niedrigerer Ladungszahl wie Indium, Zink und Lithium eine Verringerung der Aktivität bewirken. Ein ebenfalls positiver Einfluss wurde in anderen Studien Nickel-<sup>56</sup>, und Beryllium-<sup>57</sup>, sowie Lanthanoid-Dotierungen<sup>58</sup>, insbesondere Gadolinium, nachgewiesen. Anhand von Beryllium konnte weiterhin demonstriert werden, dass nur Dotierungen in Oberflächennähe für die Wasserstoffproduktion förderlich sind und Fremdionen im Katalysatorinneren sogar störend wirken.

2001 erregten Asahi et al.<sup>59</sup> mit der Stickstoffdotierung (N<sup>2</sup>) von TiO<sub>2</sub> auf dem Gebiet der Photokatalyse Aufmerksamkeit. Ein entscheidender Vorteil der Anionen gegenüber den Metallkationen ist die verminderte Ausbildung von Rekombinationszentren, wodurch eine effizientere Aktivitätssteigerung im sichtbaren Bereich des Lichts ermöglicht wird.

Eine wirkliche Aussage zum Potenzial der Anionen als Dotierungsmittel bei der photokatalytischen Wasserstoffgewinnung kann jedoch aufgrund der geringen Anzahl an veröffentlichten Ergebnissen noch nicht getroffen werden. Speziell an Stickstoff dotiertem TiO<sub>2</sub> konnten Yuan *et al.* unter Verwendung einer 300 W Xe-Bogenlampe und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> als Elektronendonator Ausbeuten von 50 bis 300 µmol/h Wasserstoff realisieren. Die Aktivität im Vis-Bereich ( $\lambda > 400$  nm) wurde unter Einsatz eines Filters mit 25 µmol/h<sup>60</sup> bestimmt.

### Die Photosensibilisierung

Eine weitere Möglichkeit, Katalysatoren wie  $\text{TiO}_2$  mit sichtbarem Licht anzuregen, bietet die Photosensibilisierung durch adsorbierte oder zur Lösung zugesetzte Farbstoffe. Dabei kommen in der Literatur verschiedenste Substanzen, wie z.B. Ru-Komplexe<sup>61, 62</sup>, Fluoresceinderivate<sup>63</sup>, Porphyrine<sup>64</sup>, Cumarin<sup>65</sup>, Cyanine<sup>66</sup> oder Eosin Y<sup>67</sup> zum Einsatz. Die schmale Bandlücke ermöglicht es den Farbstoffen, im sichtbaren Bereich des Lichts zu absorbieren. Durch den anschließenden Elektronentransfer vom Farbstoff zum Leitungsband des Photokatalysators kann so ein breiteres Absorptionsspektrum für die Reaktion genutzt werden. In Abbildung 7 sind die dabei ablaufenden Prozesse veranschaulicht.

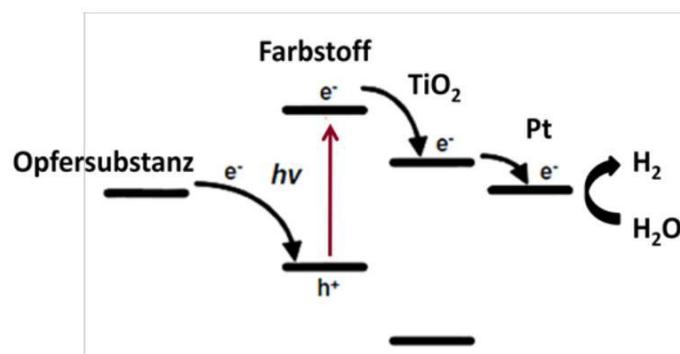


Abbildung 7: Schematisches Modell der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an farbstoffsensibilisiertem Pt- $\text{TiO}_2$ <sup>68</sup>

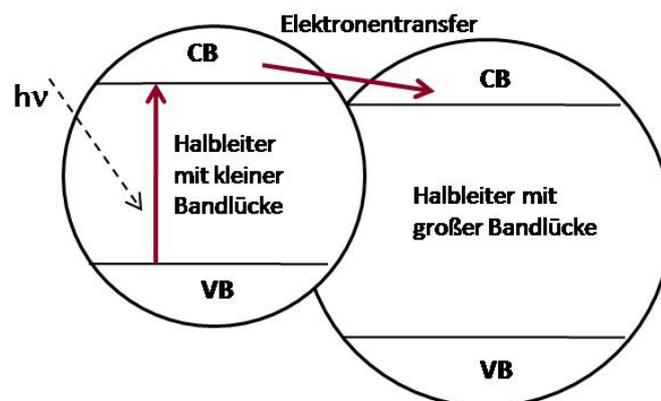
Weitere wichtige Erkenntnisse zu farbstoffsensibilisierten Katalysatoren gewannen Dhanalakshmi *et al.*<sup>61</sup> aus Untersuchungen an  $[\text{Ru}(\text{dcpv})_2(\text{dpq})]^{2+}$ - $\text{TiO}_2$ -Pt. Diese zeigten, dass eine optimale Beladung des Farbstoffs von  $0,15 \text{ mmol}/(\text{dm}^{-3})$  existiert, bei der mit 40 mg des Katalysators  $11 \text{ } \mu\text{mol}/\text{h}$  Wasserstoff gebildet werden. Folglich sind nur solche Komplexmoleküle photoaktiv, die durch Adsorption an der Katalysatoroberfläche den Elektronentransfer zum  $\text{TiO}_2$  gewährleisten.

Insgesamt konnte die Wasserstoffbildungsrate im sichtbaren Wellenlängenbereich bei Verwendung von farbstoffsensibilisierten Katalysatoren deutlich gesteigert werden. Mit die höchsten Ausbeuten von bis zu  $500 \text{ } \mu\text{mol}/\text{h}$  im sichtbaren Bereich des Lichts ( $\lambda > 460 \text{ nm}$ ) erzielten Abe *et al* mit Eosin Y- $\text{TiO}_2$  und Triethylorthoacetat (TEOA) als Opfersubstanz. Bei Messungen über längere Zeiträume nimmt diese Anfangsaktivität jedoch signifikant ab und

kommt schließlich zum Erliegen. Die Ursache hierfür ist die thermische und photochemische Instabilität der Farbstoffmoleküle, die einen entscheidenden Nachteil dieser Methode darstellt.

### **Die Kopplung zweier Halbleiter**

Ein ähnliches Konzept wie die Farbstoffsensibilisierung ist die Kopplung zweier Halbleiter, wobei insbesondere die Lage der Energiebänder eine wichtige Rolle spielt. Einer der beiden Halbleiter sollte im sichtbaren Bereich des Lichts absorbieren und dementsprechend eine Bandlücke kleiner 3 eV besitzen. Zudem sollte sein Leitungsband höher liegen als das des zweiten Halbleiters. Diese Konstellation ermöglicht die Photoanregung im sichtbaren Bereich des Lichts und den anschließenden Transfer des Elektrons aus dem Leitungsband des einen Halbleiters in das des anderen. Die ablaufenden Mechanismen werden in Abbildung 8 veranschaulicht. Man erreicht über sie eine effektive Trennung des Elektron-Loch-Paares und eine Verminderung der Rekombinationsprozesse.



**Abbildung 8: Elektronentransfer an zwei miteinander gekoppelten Halbleitern**

Als Katalysator mit einem Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich des Lichts wurde häufig Cadmiumsulfid mit einem weiteren Halbleiter, wie  $\text{TiO}_2$ <sup>69</sup>,  $\text{SnO}_2$ <sup>70</sup> oder  $\text{ZnS}$ <sup>71</sup> gekoppelt. Dabei ist der Zusatz einer Opfersubstanz erforderlich, um Photokorrosionsprozesse zu unterbinden. Die Forschungsgruppe um So setzte dafür  $\text{Na}_2\text{S}$  ein und produzierte mit  $\text{CdS-TiO}_2$  70  $\mu\text{mol H}_2$  pro Stunde.

### Der Z-Schema-Mechanismus

Nach wie vor blieb auch die vollständige Spaltung des Wassers ein zentrales Thema in der Forschung. In den letzten Jahren entwickelte sich eine neue Möglichkeit, diese durch die Kombination zweier Photokatalysatoren zu realisieren. Die Idee basiert auf der Nutzung eines 2-Photonen Systems, auf dessen Grundlage auch die Photosynthese in Pflanzen abläuft. Ziel mehrerer Studien ist es, den so genannten Z-Schema-Mechanismus durch die Verwendung zweier Halbleiter auf ein photokatalytisches System zu übertragen.<sup>72, 73, 74, 75, 76</sup> Dabei wird ein Photokatalysator für die Oxidation von Wasser zur Sauerstoffbildung genutzt und ein anderer für die Reduktion zu Wasserstoff. Der Elektronentransfer zwischen den beiden Halbleitern erfolgt über einen Redox-Mediator, dessen Potenzial positiver als das Leitungsband des Sauerstoff produzierenden Photokatalysators und negativer als das Valenzband des zweiten Katalysators sein sollte. Während des photokatalytischen Prozesses wird der Redox-Mediator durch Leitungsbandelektronen des Photokatalysators 1 reduziert. Die Rückreaktion erfolgt am Valenzband des Photokatalysators 2. In Abbildung 9 sollen diese Prozesse veranschaulicht werden.

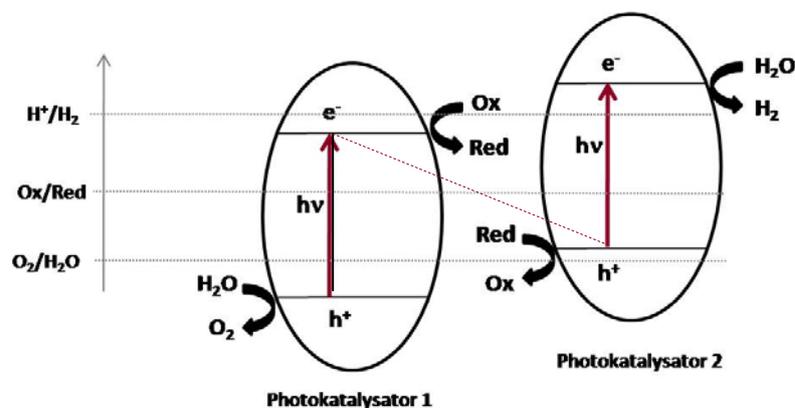


Abbildung 9: Reaktion nach dem Z-Schema-Mechanismus

In dem die Anregung des Elektrons in zwei Schritten erfolgt, kann die eingestrahelte Lichtenergie effizienter genutzt werden. Dabei ist vor allem ein gut funktionierender Elektronentransfer von Bedeutung. In Tabelle 3 sind ausgewählte, veröffentlichte Katalysator-Kombinationen, die verwendeten Redox-Mediatoren und die erzielten Ausbeuten an Wasserstoff und Sauerstoff aufgelistet.

Eine speziellere Ausführung des vorgestellten Konzepts wanden Fujihara *et al.*<sup>77</sup> an. Sie führten ihre Untersuchungen in einer Zelle mit zwei Kammern durch, die mittels einer kationendurchlässigen Membran voneinander getrennt wurden. Für die Oxidation des Wassers setzten sie  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  und für die Reduktion  $\text{Br}^-/\text{Br}_2$  ein. Der Elektronentransfer erfolgte über Platin-Elektroden und einen äußeren Stromkreis.

**Tabelle 3: Ergebnisse der photokatalytischen Wasserspaltung bei Verwendung zweier Halbleiter**

Photokatalysator 1/ Photokatalysator 2	Lichtquelle	Redox- mediator	H <sub>2</sub> [μmol/h]	O <sub>2</sub> [μmol/h]	Referenz
TiO <sub>2</sub> (Rutil) / Pt-TiO <sub>2</sub> (Anatas)	400 W Hg-Lampe	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	180	90	73
Pt-WO <sub>3</sub> / Pt-SrTiO <sub>3</sub> (Cr, Ta)	300 W Xe-Lampe	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	6,5	2,7	74
WO <sub>3</sub> / Pt-SrTiO <sub>3</sub> : Rh	300 W Xe-Lampe λ>420 nm	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	322	153	76
Pt-WO <sub>3</sub> /Pt-TaON	Lampentyp n.a. λ>420 nm	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>	160	80	78
TiO <sub>2</sub> (Rutil) / Pt-TiO <sub>2</sub> (Rutil)	500 W Hg-Lampe	Br <sup>-</sup> /Br <sub>2</sub> und Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> .	2,8	1,3	77

(n.a. = nicht angegeben)

Insgesamt wurden während der Weiterentwicklung der photokatalytischen Wasserstoffherzeugung Katalysatoren auf unterschiedliche Weise modifiziert und ihre Eigenschaften dadurch verändert. Doch obwohl die Ansätze in der Literatur viel versprechend sind, ist eine photokatalytische Wasserstoffentwicklung noch weit von einer wirtschaftlich rentablen Energiebilanz entfernt. Zudem wird die Einschätzung der publizierten Ergebnisse durch die unterschiedlichen Versuchsaufbauten sowie das häufige Fehlen relevanter Angaben, wie die der Lichtintensität, erschwert.

### 2.2.3 TiO<sub>2</sub> als Photokatalysator

Neben zahlreichen weiteren Einsatzgebieten, wie in der Kosmetik (Sonnencreme, Zahnpasta), der Elektroindustrie (Bauelement für Kondensatoren) und der Farbindustrie (Weißpigment), spielt TiO<sub>2</sub> in der Katalyse eine zentrale Rolle. Titandioxid zeichnet sich insbesondere durch seine toxikologische Unbedenklichkeit, seine Bandstruktur und seine photochemische Stabilität aus. Es

ist eines der meist verwendeten Materialien in der heterogenen Photokatalyse und auch für die photokatalytische Darstellung von Wasserstoff ein vielversprechendes Material.

Der anorganische Halbleiter  $\text{TiO}_2$  kann in den unterschiedlichen Modifikationen Brookit, Anatas und Rutil vorliegen. Alle drei sind aus  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern aufgebaut, die sich in der Anzahl der verknüpfenden Kanten unterscheiden. Die Oktaeder sind bei Rutil über zwei, bei Brookit über drei und bei Anatas über vier Kanten miteinander verbunden. Rutil ist die thermodynamisch stabilste Modifikation, was nach Pauling auf die geringste Anzahl an verknüpfenden Oktaederkanten in dem Kristallverband zurückzuführen ist.<sup>79</sup> Brookit kommt von den drei Strukturen am seltensten vor und gilt zudem als instabil. Aus diesem Grund ist es für die photokatalytische Anwendung am wenigsten relevant. Hier spielen vor allem die Modifikationen Rutil und Anatas eine Rolle, wobei Anatas unter anderem aufgrund der höheren Lage des Leitungsbandes als die aktivere Form gilt. Eine weitere wichtige Eigenschaft des Titandioxids beruht darauf, dass die Kristallmodifikationen Sauerstoffmangelverbindungen sind. An der Oberfläche sind die Valenzen des Titankations ungesättigt und reagieren daher mit Wasser, z.B. aus der Luftfeuchtigkeit. Dabei werden durch die Dissoziation des Wassers auch Hydroxylgruppen gebildet, die verantwortlich für den amphoteren Charakter des Titandioxids sind.<sup>80</sup>

Technisch wird  $\text{TiO}_2$  in großem Maßstab aus dem titanhaltigen Erz Ilmenit  $\text{FeTiO}_3$  und mineralischem Rutil nach dem Chlorid-Verfahren oder dem Sulfat-Verfahren hergestellt.<sup>81</sup>

### **2.2.3.1 Mechanismus der photokatalytischen Wasserstoffbildung an $\text{TiO}_2$**

Titandioxid zählt aufgrund seiner Bandlücke von 3,0-3,2 eV zu den Photohalbleitern. Das bedeutet, die zwischen Valenzband und Leitungsband existierende, verbotene Zone kann durch die Zufuhr von Lichtenergie geeigneter Wellenlänge überwunden werden. Dabei werden Elektronen in das Leitungsband angehoben. Die verbliebene positive Ladung im Valenzband wird als Loch bezeichnet. Beide Ladungsträger sind frei beweglich, also nicht ortsfixiert. An dem erzeugten Elektron-Loch-Paar können unter Verwendung geeigneter Oxidations- bzw. Reduktionsmittel Redoxprozesse ablaufen. Dem entgegen wirken Rekombinationsprozesse, die die photokatalytische Aktivität des Halbleiters verringern. Bei der photokatalytischen Bildung von Wasserstoff erfolgt die Reduktion der Protonen durch die angeregten Elektronen. Theoretisch ist Titandioxid aufgrund seiner Bandstruktur in der Lage, reines Wasser zu spalten. In diesem Fall würde die Oxidation zu Sauerstoff am Valenzband erfolgen. Praktisch konnte die stöchiometrische Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff an reinem  $\text{TiO}_2$  1977 durch Schrauzer *et al.*<sup>82</sup> realisiert werden. Allerdings bewiesen Sata und White<sup>83</sup>, dass der an  $\text{TiO}_2$  gebildete Wasserstoff nicht aus

der photokatalytischen Wasserspaltung kommt, sondern aus der photoassistierten Oxidation der Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallgitter von photoreduziertem TiO<sub>2</sub>. Die hohe Überspannung der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung an der Halbleiteroberfläche führt dazu, dass der Katalysator in Bezug auf die Photolyse des Wassers inaktiv ist. Als weitere Ursachen nennen Abe *et al.*<sup>84</sup> und Yi *et al.*<sup>85</sup> eine hohe Rekombinationsrate der photogenerierten Elektronen und Löcher sowie die Rückreaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff.

Aus diesen Gründen gelang die Spaltung von Wasser an TiO<sub>2</sub> mit messbarer Aktivität über einen längeren Zeitraum bisher nur in photoelektrochemischen Zellen, wie sie bereits Fujishima und Honda verwendeten. Bei dieser Versuchsanordnung können durch die effektive, räumliche Trennung der gebildeten Produkte und des photoangeregten Elektron-Loch-Paares reelle Ausbeuten erzielt werden.<sup>21</sup>

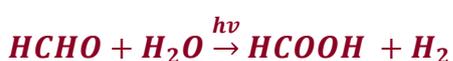
Auch an pulverförmigen Titandioxid führt die Beladung mit Metallen zu einer Verringerung der Überspannung und besseren Ladungstrennung. Aber im Vergleich zur photoelektrischen Zelle spielen bei der Wasserstoffbildung an metallbeladenen TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren Rekombinationsprozesse eine erheblich größere Rolle. Die Ausbeuten sind dadurch niedriger. Trotzdem wird aufgrund der einfacheren Handhabung in der heutigen Forschung zum größten Teil metallbeladenes, pulverförmiges Titandioxid eingesetzt. Eine weitere Möglichkeit, die Ladungstrennung in diesen Katalysatoren zu verbessern, sowie die Rückreaktion zwischen den Produkten zu vermindern, ist die Zugabe organischer Elektronendonatoren, die an Stelle des Sauerstoffs oxidiert werden.

Während die Reduktion der adsorbierten Protonen direkt durch die angeregten Elektronen erfolgt, existieren bei der Oxidation zwei verschiedene mechanistische Ansätze. Zum einen kann die Reaktion der adsorbierten Substanz direkt an dem Loch erfolgen, zum anderen indirekt über Hydroxylradikale. Diese werden in einem ersten Schritt am im Valenzband verbliebenen Loch gebildet und reagieren dann in einem zweiten Schritt mit der adsorbierten oder sich noch in Lösung befindenden organischen Spezies.<sup>86</sup>

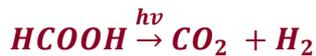
Die Oxidation der gängigsten Opfersubstanz Methanol erfolgt nach Kawai und Sakata in drei Schritten über die Bildung von Formaldehyd zur Ameisensäure und zum Kohlenstoffdioxid (siehe Gleichung 1-3). Für den Nachweis wurden die einzelnen Zwischenprodukte direkt als Elektronendonatoren eingesetzt und die Wasserstoffbildungsrate bestimmt.



Gleichung 1



Gleichung 2



Gleichung 3

Einen anderen Mechanismus für palladiumbeladenes  $\text{TiO}_2$  schlagen Bowker *et al.* vor. Sie gehen davon aus, dass chemisch adsorbiertes Methanol sukzessive am Cokatalysatormetall ohne die Einstrahlung von Licht bis zum Kohlenstoffmonoxid oxidiert wird. Dieses vergiftet das Palladium und kann erst über die Photoanregung des  $\text{TiO}_2$  weiter zum  $\text{CO}_2$  reagieren. Der so postulierte Mechanismus für das Reforming von Methanol am  $\text{TiO}_2$ -Pd Katalysator wird in der folgenden Abbildung 10 veranschaulicht.

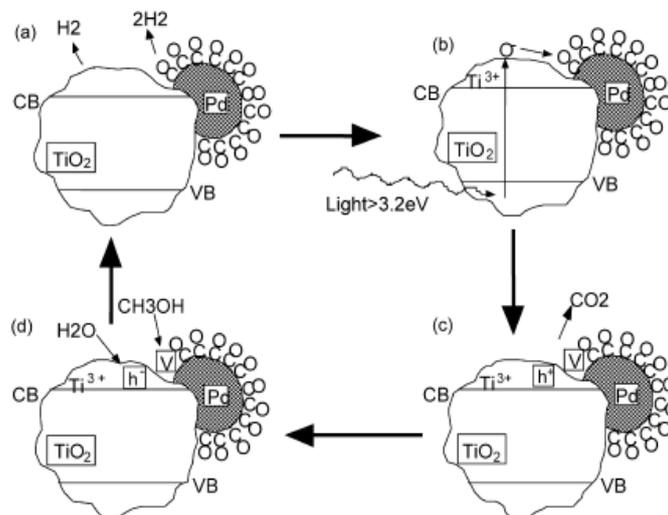


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Methanol-Reformings an  $\text{TiO}_2$ -Pd nach Bowker

In ihren Experimenten konnte die Gruppe um Bowker sowohl die stattfindende Dunkelreaktion wie auch  $\text{CO}$  als Zwischenprodukt nachweisen. Allerdings stehen die Annahmen im Widerspruch dazu, dass das Fermi-Niveau des Palladiums unter dem des Titandioxids liegt. Infolgedessen müssten die Elektronen zum Metall migrieren. Dort wäre das Reaktionszentrum für die Reduktion zu finden, wohingegen die Oxidation an den im Halbleiter verbliebenden Löchern stattfindet.

Die Gesamtreaktion der photokatalytischen Wasserstoffherzeugung aus Methanol und Wasser lautet für beide vorgeschlagenen Mechanismen gleich. Sie ist der folgenden Gleichung 4 zu

entnehmen. Der Wasserstoff wird dabei zu zwei Teilen aus Methanol und zu einem Teil aus Wasser gebildet.<sup>1</sup>



Gleichung 4

In mehreren Arbeiten<sup>85, 87 88, 89, 90</sup> erfolgten zusätzlich Untersuchungen zum Einfluss der Konzentration des Methanols auf die Wasserstoffausbeute. Dabei konnte bei einigen im Bereich niedriger Konzentrationen ein deutlicher Anstieg der Bildungsrate mit zunehmendem Methanol-Gehalt festgestellt werden, der im Bereich höherer Konzentrationen abflacht. Begründet wurde dieser Zusammenhang mit der Adsorption des Methanols nach Langmuir oder Freundlich an der Katalysatoroberfläche.

Andere Publikationen beschreiben ein Optimum der Wasserstoffausbeute bei einer bestimmten Anfangskonzentration des Methanols. Da es sich bei der Photokatalyse um eine Radikalreaktion handelt, führen sie diesen Zusammenhang auf die Wirkung der Opfersubstanz als Quenching-Reagenz zurück. Bei zu hoher Konzentration reagieren zu viele Radikale mit dem Methanol und stehen der Reaktion nicht mehr zur Verfügung. Ist die Konzentration der Opfersubstanz dagegen zu niedrig, überwiegt die Rekombination der Radikale.<sup>87, 90</sup>

### 2.2.3.2 Trägerfixiertes TiO<sub>2</sub>: das SOLECTRO®-Verfahren

In der heterogenen Photokatalyse bietet insbesondere die Verwendung von immobilisiertem Titandioxid gegenüber Suspensionen weitere Vorteile, wie das einfache Abtrennen des Katalysators nach Ende der Reaktion, eine verbesserte Einstrahlung des Lichts, sowie eine daraus resultierende Vereinfachung der Reaktorkonstruktion.

Eine Möglichkeit zur Fixierung des Titandioxids bietet das von Henning<sup>91, 92</sup> und Käßbohrer<sup>93</sup> am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (FSU-Jena) entwickelte SOLECTRO®-Verfahren. Dieses Verfahren basiert auf den Erkenntnissen der anodischen Schichtbildung unter Funkenentladung, welche erstmals 1880 von Sluginov beschrieben wurde.<sup>94, 95</sup> Genutzt wird sie,

---

<sup>1</sup>Für das in dieser Arbeit verwendete SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub> wurden im Rahmen der Dissertation von D. Keil ebenfalls Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus durchgeführt. Sie bestätigte durch den Nachweis der Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure in der wässrigen Phase, sowie der Produkte Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid in der Gasphase den von Kawai und Sakata<sup>5</sup> vorgeschlagenen Mechanismus.

um sperrschichtbildende Metalle mittels einer Oxidschicht zu passivieren und somit einen Korrosions- und Verschleißschutz zu erzeugen.

Die ausführliche Charakterisierung und Aufklärung des Prozesses erfolgte unter dem Namen der anodischen Oxidation unter Funkenentladung durch Kurze, Krysmann, Dittrich und Schneider.<sup>96, 97</sup>

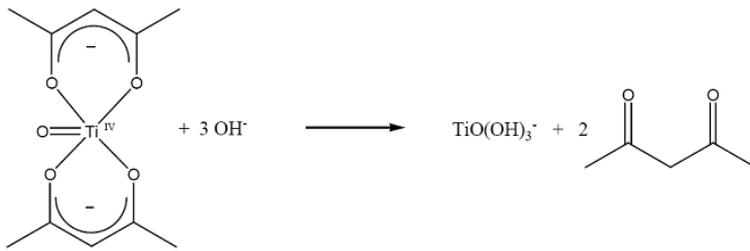
Das später entwickelte SOLECTRO®-Verfahren unterscheidet sich im Wesentlichen von seinen Vorgängern darin, dass die Schichtbildung durch Deposition erfolgt und nicht durch Oxidation des Substrats. Dieses ermöglicht den Zugang zu Substrat unabhängigen TiO<sub>2</sub>-Schichten, wie Meyer<sup>98</sup> 2003 zeigen konnte.

Beim SOLECTRO®-Verfahren werden durch das Anlegen von Spannungen größer 100 V oxidkeramische Schichten auf anodisch kontaktierten, sperrschichtbildenden Metallen wie Titan, Aluminium und Zirkonium und deren Legierungen ohne eine zu beobachtende Funkenentladung erzeugt. Sperrschicht bildende Metalle verfügen über eine natürliche Oberflächenoxidschicht, durch die ein für die Plasmaentladung notwendiger elektrischer Widerstand erzeugt wird. Der Beschichtungsvorgang selbst läuft in wässrigen Elektrolyten ab, die neben anderen Bestandteilen Tetraethylorthotitanat als Precursor und Acetylacetonat als Komplexbildner enthalten (genaue Zusammensetzung siehe Abschnitt 3.1.1). Der Mechanismus zur Bildung der Titandioxidschicht wurde bereits ausführlich von Susann Meyer<sup>98</sup> beschrieben. Zunächst reagieren der Titanprecursor und das Acetylacetonat im Elektrolyten unter Abspaltung von Ethanol zum stabileren Titanylacetylacetonat. Nach dem Anlegen der Betriebsspannung laufen an der Anode die in Gleichung 5-6 dargestellten Reaktionen ab. Zum einen erfolgt die Oxidation des Wassers zu Sauerstoff und Protonen und zum anderen bildet sich aus dem anodisch geschalteten Substrat eine Formierschicht.



An der Kathode entsteht durch die Bildung von Hydroxidionen ein stark basisches Milieu (siehe Gleichung 7). In einem nächsten Schritt reagieren die Hydroxidionen nach Gleichung 8 mit dem Titanylacetylaceton unter Abspaltung von Acetylaceton zu einer negativ geladenen Sauerstoff-Titanspezies.





Gleichung 8

In Abhängigkeit von dem unter Beschichtungsbedingungen herrschenden pH-Gradienten im Elektrolyten können dabei verschieden koordinierte Titan-Sauerstoffkomplexe vorliegen, die aufgrund ihrer Ladung zur Anode migrieren. An dieser liegt ein saures Milieu vor, so dass durch die Neutralisationsreaktion ein ungeladener Titan-Sauerstoff-Komplex entsteht. Aufgrund des an der Anodenoberfläche vorherrschenden plasmaartigen Zustandes wird die Dehydratisierung und Kondensation des Titanoxids ausgelöst und unterstützt. Als Kondensationskeim dient die zuvor gebildete Formierschicht. In Gleichung 9 sind diese Vorgänge zusammengefasst. Der Schichtaufbau wird auch, nachdem eine erste geschlossene Schicht vorliegt, fortgesetzt. Er endet, wenn das festgelegte Abbruchkriterium, z.B. die vorgegebene Zeit, erreicht ist. Die kurzlebigen Plasmaentladungen bieten dabei ideale Bedingungen zur „Alterung“ des Oxides und damit zur Ausbildung kristalliner Phasen.<sup>12, 98</sup>



Gegenüber anderen Immobilisierungsverfahren für Titandioxid liegen die Vorteile des SOLECTRO®-Verfahrens in der Geschwindigkeit der Abscheidung, der Ein-Schritt-Präparation und in der Möglichkeit, komplizierte Bauteile und Geometrien zu beschichten. Die intrinsischen Eigenschaften erlauben zudem eine definierte in-situ Dotierung der Schicht mit anderen Elementen, die zu Schichten mit veränderten elektronischen und reaktionstechnischen Eigenschaften führen.<sup>99</sup>

### 2.2.3.3 Metallbelastungen zur Verbesserung der photokatalytischen Aktivität

Die katalytische Aktivität eines Photohalbleiters hängt unter anderem unmittelbar mit der Lebenszeit der photokatalytisch erzeugten Elektronen und Löcher zusammen. Zahlreiche

Veröffentlichungen belegen, dass die Beladung der Katalysatoroberfläche mit Edelmetallen die Ladungstrennung verbessert und Rekombinationsprozesse vermindert.<sup>100, 101, 102, 103, 104, 105, 106</sup>

Das Fermi-Niveau von Edelmetallen liegt unter dem des Titandioxids. Bei direktem Kontakt fließen Elektronen vom Halbleiter zum Metall bis beide Niveaus angeglichen sind. Dabei verbiegen sich die Bänder des Titandioxids an der Grenzfläche nach oben. Es entsteht eine so genannte Schottky-Barriere, die verhindert, dass Elektronen vom Metall wieder zurück zum Halbleiter fließen.<sup>106</sup> Sie ist umso effektiver, je niedriger das Fermi-Niveau des Metalls ist und wirkt durch die räumliche Trennung der Elektronen und Löcher unerwünschten Rekombinationsprozessen entgegen.

Den Nachweis für den Elektronentransfer vom  $\text{TiO}_2$  zum Platin erbrachten Anpo und Takeuchi<sup>107</sup> 2003 mittels ESR-Spektroskopie. Sie konnten zeigen, dass an reinem  $\text{TiO}_2$  das Signal für  $\text{Ti}^{3+}$  über die Bestrahlungszeit zunimmt, wohingegen es an platinbeladenem  $\text{TiO}_2$  durch die Migration der Elektronen zum Metall zu einer signifikanten Abnahme kommt.

Neben einer günstigen Lage des Fermi-Niveaus zeichnen sich geeignete Metalle noch durch weitere Eigenschaften aus. Sie sollten effizient für die Rekombination von adsorbiertem Wasserstoff (H) zu molekularem Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) sein und während des gesamten Photoprozesses schwer oxidierbar sein.<sup>8</sup>

In der Forschung werden vor allem die Edelmetalle Platin und Palladium eingesetzt.<sup>6, 108, 109, 110, 111, 112, 113</sup> Beide besitzen eine hohe Austrittsarbeit und damit ein niedriges Fermi-Niveau. Aber auch Kupfer<sup>100, 114, 115, 116</sup> und Gold<sup>100, 103, 117, 118, 119</sup> gewinnen in der photokatalytischen Wasserstoffdarstellung zunehmend an Bedeutung. Zu anderen Metallen wie Silber<sup>120</sup>, Nickel<sup>121</sup> und Cobalt<sup>122</sup> existieren dagegen bisher nur wenige Untersuchungen.

Im Gegensatz zu Platin, Palladium und Gold liegen Nickel, Cobalt und Kupfer meistens nicht elementar, sondern in oxidischer Form vor. Da die Sauerstoffverbindungen selbst Photohalbleiter sind, können hier zusätzliche Wechselwirkungen entstehen und es kommt im idealsten Fall zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums. In diesem Zusammenhang wurden bisher insbesondere Beladungen mit Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Oxid untersucht. Die Bandlücken dieser beiden Oxide ermöglichen eine Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts. Allerdings unterscheiden sich Cu(I)-Oxid und Cu(II)-Oxid in der Lage ihrer Leitungsbandkanten. Vom erst genannten liegt diese mit  $-1,5 \text{ V}$  (versus NHE)<sup>123</sup> energetisch höher vom zuletzt genannten mit  $0,36 \text{ V}$  (versus NHE)<sup>114</sup> niedriger als die des Titandioxids. Somit ist der Transfer eines photoangeregten Elektrons nur vom Leitungsband des Cu(I)-Oxids in das des Halbleiters möglich.

Hinsichtlich der an der photokatalytischen Reaktion beteiligten Kupferspezies existieren in der Literatur unterschiedliche Ansätze. Nach dem Konzept der Kopplung zweier Halbleiter zeigten Wu und Lee<sup>102</sup> für  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ -Katalysatoren eine bathochrome Verschiebung des

Absorptionsmaximums, sowie einen Anstieg der photokatalytischen Aktivität gegenüber reinem  $\text{TiO}_2$ . Auch andere Untersuchungen zeigen, dass  $\text{Cu}_2\text{O}$  die aktive Spezies ist und  $\text{CuO}$  sogar einen nachteiligen Effekt auf die photokatalytische Reaktion ausübt.<sup>124</sup>

Trotzdem belegen Bandara *et al.*<sup>114</sup>, dass mit  $\text{Cu(II)}$ -Oxid hohe Wasserstoffausbeuten realisiert werden können. Zusätzlich bewiesen sie die Verschiebung des Absorptionsmaximums in den sichtbaren Bereich des Lichts und eine Erniedrigung des Leitungsband-Potenzials. Sie erklärten dieses Phänomen mit einer Angleichung der Fermi-Niveaus beider Halbleiter.

### Die Cokatalysatorbeladung

Außer der Wahl eines geeigneten Metalls oder Metalloxids spielt bei photokatalytischen Reaktionen auch die Menge des Cokatalysators eine Rolle. Viele Publikationen beschreiben, dass in Bezug auf die Aktivität eine optimale Beladung existiert.<sup>100, 103, 101, 117</sup> Diese unterscheidet sich je nach verwendetem Katalysator und Reaktion und liegt in der Größenordnung zwischen 0,5 und 2 Gew.%.  
Die Forschungsgruppe um Dickinson<sup>6</sup> geht davon aus, dass die Agglomeration der Metallpartikel die Ursache dafür ist, dass bei einer optimalen Beladung die höchste Aktivität erreicht werden kann. Zunächst nimmt die aktive Oberfläche mit steigender Beladung zu. Doch sobald sich die einzelnen Partikel berühren, erreicht diese einen maximalen Wert. Bei höheren Beladungen kommt es, durch das Verschmelzen von Partikeln, zu einer Abnahme der Oberfläche. Veranschaulicht wird dieser Zusammenhang in Abbildung 11. Die Metallpartikel sind dabei vereinfacht als Kugeln dargestellt, deren Umfang der für die Reaktion zur Verfügung stehenden Oberfläche entspricht.

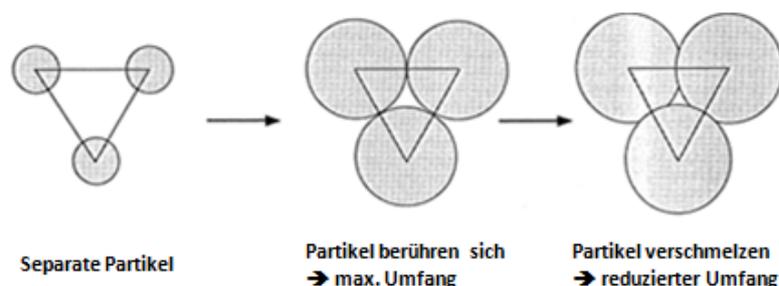


Abbildung 11: Zusammenhang zwischen der Metallbeladung und der aktiven Oberfläche<sup>6</sup>

Eine weitere Erklärung für die Aktivitätsabnahme bei zu hoher Beladung fanden Sreethawong und Yoshikawa<sup>100</sup>. Sie nehmen an, dass Metallpartikel in niedrigeren Konzentrationen zu einer effizienten Ladungstrennung führen, in höheren Konzentrationen jedoch das Gegenteil bewirken. Indem der durchschnittliche räumliche Abstand zwischen den Elektronen und Löchern sinkt, steigt die Rekombinationsrate.

Für beide genannten Effekte gilt, dass eine möglichst gleichmäßige Verteilung auf der Katalysatoroberfläche angestrebt werden sollte, um eine optimale Nutzung der Metallbeladung zu gewährleisten. Dieses Ziel hatte unter anderem die Komplexverankerung des Palladiums, die in anfänglichen Arbeiten auf dem Gebiet der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung in der Arbeitsgruppe Prof. Kreisel entwickelt wurde.<sup>125</sup> Im Folgenden soll sie zusammen mit einigen weiteren, ausgewählten Methoden vorgestellt werden.

#### ***Methoden zur Abscheidung des Kokatalysators auf der Titandioxidoberfläche***

Die **Tauchbeschichtung** ist eine der einfachsten Methoden, bei der die Katalysatorschicht in eine Metallsalzlösung eingetaucht wird. Dabei adsorbieren die Kationen an der Halbleiteroberfläche. Nach dem Herausnehmen der Schicht wird diese luftgetrocknet oder calciniert. Die Reduktion der Metallkationen erfolgt bei geeignetem Redoxpotenzial zu Beginn der photokatalytischen Wasserstofferzeugung durch die photoangeregten Elektronen.

Ein Verfahren, das ein isoliertes Aufbringen von Metallzentren ermöglichen soll, ist die **Komplexverankerung**.<sup>125</sup> Als Precursor dienen Komplexverbindungen des Metalls, die über so genannte Ankergruppen verfügen, z.B. Carboxylat- oder Sulfonat-Ankergruppen. Aus diesen Verbindungen wird eine Lösung hergestellt, in der der Halbleiter für einen längeren Zeitraum verbleibt. Dabei bindet der Komplex über die Ankergruppe chemisorptiv an die Oberfläche des Photokatalysators. Die Koordination der kovalenten Bindung kann dabei über verschiedene Wege stattfinden. Carboxylatgruppen können beispielsweise monodentat (eine Sauerstofffunktionalität einer Carboxylgruppe bindet ein Metallzentrum des Halbleiters), chelatisierend (beide Sauerstofffunktionen einer Carboxylgruppe binden an ein Metallzentrum des Halbleiters) oder bidentat (beide Sauerstofffunktionen der Carboxylgruppen binden verbrückend an je einem Metallzentrum) binden.

Abbildung 12 zeigt die schematische Darstellung am Beispiel der Chemisorption von 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridylpalladiumdichlorid (Synthese siehe Anhang A2.1) auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche.

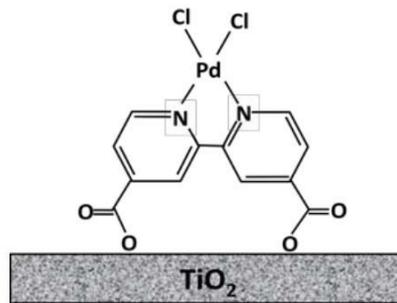


Abbildung 12: Schematische Darstellung von 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridylpalladiumdichlorid auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche

Die raumfüllende Koordinationssphäre des Komplexes soll im Idealfall ein isoliertes Aufbringen der Metallzentren ermöglichen und unter der Voraussetzung, dass keine weitere Migration der Partikel erfolgt, Agglomerationen verhindern.

Zu Beginn der Photokatalyse ist davon auszugehen, dass das Metall reduziert wird und die organischen Komponenten zersetzt werden. Dieses kann auch durch eine vor der Katalyse durchgeführte thermische Behandlung bei  $400^\circ\text{C}$  erreicht werden.

Ein entscheidender Nachteil dieses Verfahrens ist die meist aufwendige Herstellung des Metallkomplexes.

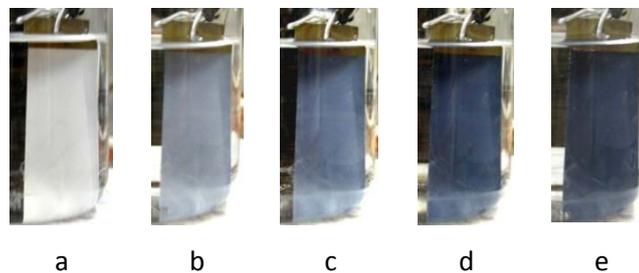
Eine weitere Methode, die **Photoabscheidung** von Metallen auf Photohalbleitern, wurde bereits 1978 von Bard *et al.* angewandt.<sup>126</sup> Bei dieser werden die Eigenschaften des Photohalbleiters genutzt, um durch Photoreduktion Metallkationen aus einer Salz- oder Komplexlösung auf der Katalysatoroberfläche abzuscheiden. Zunächst werden dabei durch Einstrahlen von Lichtenergie größer der Bandlücke Elektron-Loch-Paare generiert (Gleichung 10). Die angeregten Elektronen sind anschließend in der Lage Metallkationen aus einer Precursorlösung bis hin zum elementaren Metall zu reduzieren (Gleichung 11).



Das im Valenzband verbliebene Loch kann durch eine Opfersubstanz wie Methanol „verbraucht“ werden oder das Wasser übernimmt die Rolle des Elektronendonators und wird oxidiert.

Ein entscheidender Vorteil der Photoabscheidung ist, dass die abgeschiedene Metallmenge über die Bestrahlungszeit, die Konzentration der Precursorlösung und die Lichtintensität steuerbar und reproduzierbar ist.

Auf einem ähnlichen Prinzip wie die Photoabscheidung beruht auch die **elektrochemische Abscheidung**. Sie stellt eine weitere Möglichkeit dar, Cokatalysatormetalle speziell auf trägerfixierte Titandioxid-Halbleiterelektroden aufzubringen.<sup>127</sup> Das Verfahren lässt sich in zwei Teilschritten beschreiben. Im ersten Schritt erfolgt durch Anlegen einer Spannung von 2,8 V die Reduktion der TiO<sub>2</sub>-Schichten in einem wässrigen Elektrolyten wie 2 N Phosphorsäure. Der Titanträger und damit auch die TiO<sub>2</sub>-Schicht werden für die Reduktion kathodisch kontaktiert. Während dieser Phase kommt es zu einer Blaufärbung der Schichten, die auf Ti<sup>3+</sup>-Spezies schließen lässt.<sup>128</sup> Diese Verfärbung nimmt mit fortschreitender Reduktionszeit zu (siehe Abbildung 13).



**Abbildung 13: Blaufärbung der SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schichten in 2 N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nach verschiedenen Reduktionszeiten: a) 0 min, b) 1 min, c) 2 min, d) 5 min, e) 8 min<sup>129</sup>**

Nach dem Reduktionsschritt werden die Schichten kurz mit entionisiertem Wasser gespült. In einem zweiten Schritt erfolgt anschließend die Beladung der Schichten, indem diese in eine Lösung getaucht werden, die das Metall in kationischer Form enthält. Dabei wird das Metallkation an der Halbleiteroberfläche reduziert und die Schicht wieder oxidiert. Der Beladungsschritt geschieht strom- und spannungslos. Ausführlicher beschrieben wurde diese Methode von Schlott im Rahmen einer Diplomarbeit zum Thema „Elektrochemische Abscheidung von Edelmetallen auf SOLECTRO®-Titandioxid am Beispiel von Gold“.<sup>129</sup>

Ähnlich wie bei der Photoabscheidung ist auch hier die Metallbeladung über die angelegte Spannung, die Zeit und die Konzentration der Precursurlösung steuerbar und reproduzierbar.

## 3 Entwicklung und Charakterisierung des Katalysators

### 3.1 SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub> als Photokatalysator

#### 3.1.1 Die Herstellung

Die Herstellung der trägerfixierten Schichten erfolgt nach dem im Abschnitt 2.2.3.2 vorgestellten SOLECTRO®-Verfahren. Der Beschichtungsprozess ist ein elektrochemischer Sol-Gel-Prozess unter plasmachemischen Bedingungen aus einem wässrigen Elektrolytssystem, dessen standardmäßige Zusammensetzung der Tabelle 4 zu entnehmen ist.

Tabelle 4: Zusammensetzung des Elektrolytsystems zur SOLECTRO®-Abscheidung

Komponenten	Konzentration [mol/L]
EDTA-Na <sub>2</sub> -2H <sub>2</sub> O	0,1
25%ige NH <sub>4</sub> OH	0,007
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -acetat	0,013
2-Propanol	0,65
Acetylaceton	0,5
Tetraethylorthotitanat	0,05

Da bei der photokatalytischen Reaktion die Bestrahlung des Katalysators nur einseitig erfolgt, wird eine Seite des Substrats vor dem SOLECTRO®-Prozess mit Klebeband präpariert, welches die Abscheidung des Titandioxids an der abgeklebten Stelle verhindert.

Für die Beschichtung werden eine Edelmetalkathode und das anodisch kontaktierte Titansubstrat in den Elektrolyten eingetaucht. Ein Kühlsystem dient dazu, die entstehende Wärme abzuführen. Um konstante Bedingungen zu gewährleisten, wird der Elektrolyt vor jedem Beschichtungsvorgang auf 12 °C temperiert. Der Aufbau einer SOLECTRO®-Anlage ist in Abbildung 14 schematisch dargestellt.

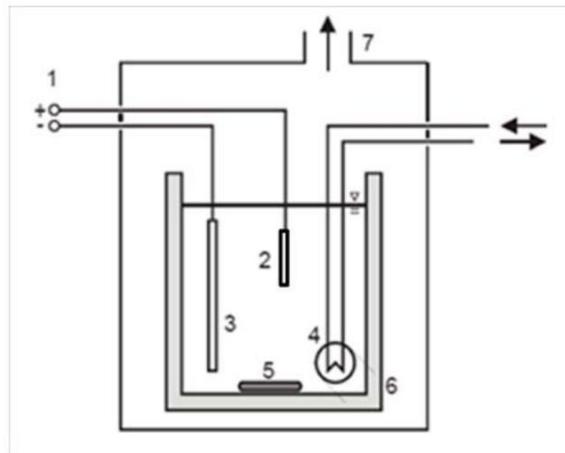


Abbildung 14: Schematischer Aufbau der SOLECTRO®-Anlage

(1. gepulste Gleichspannungsquelle, 2. anodisch kontaktiertes Metallsubstrat, 3. Edelstahlkathode, 4. Wärmeübertrager, 5. Magnetrührer, 6. Elektrolytbad, 7. Abzug)<sup>130</sup>

Für die Herstellung der in dieser Arbeit standardmäßig verwendeten SOLECTRO®-Schichten mit einer Titandioxidbeladung von  $2,7 \pm 0,2 \text{ mg/cm}^2$  wurden die in Tabelle 5 zusammengefassten Parameter vorgegeben. Die abgeschiedene Titandioxidmenge wird dabei von der Zeit und der Spannung beeinflusst.

Tabelle 5: Beschichtungsparameter zu Erzeugung von  $\text{TiO}_2$ -Schichten

Parameter	
Tastverhältnis $v_t$	0,5
Frequenz $f$	1,5 kHz
Spannungsvorschub $dU/dt$	30 V/s
Spannung $U$	180 V
max. Stromstärke $I$	10 A
Beschichtungszeit $t$	120 s

Zuletzt erfolgt im Anschluss an das Verfahren die thermische Behandlung der Schichten bei  $400^\circ\text{C}$ , um restliche, organische Bestandteile zu zersetzen.

### 3.1.2 Charakterisierung der SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schicht

#### 3.1.2.1 Zusammensetzung der kristallinen Phasen

Wie schon im allgemeinen Teil dieser Arbeit beschrieben, existiert Titandioxid in drei Modifikationen, wobei nur Rutil und Anatas photokatalytisch von Bedeutung sind. In vielen Titandioxidkatalysatoren liegen beide Phasen nebeneinander vor. Da sie sich in ihrer Kristallstruktur und in der Lage ihrer Bandkanten unterscheiden, kann das Verhältnis von Anatas zu Rutil die Eigenschaften eines Katalysators maßgeblich beeinflussen. Auch in den SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schichten ist sowohl ein Rutil-, wie auch ein Anatas-Anteil enthalten. Die Bestimmung des Phasenverhältnisses erfolgte mit der Röntgendiffraktometrie (XRD).

Die XRD-Analyse von Feststoffpulvern (Pulverdiffraktometrie) ist eine zerstörungsfreie Methode, mit der Informationen über die in der Probe vorhandenen kristallinen Verbindungen erhalten werden können. Die Probe wird dafür mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlen und die Abstände der Netzebenen im Kristallgitter in der gleichen Größenordnung liegen, kommt es bei der Beugung der Strahlung an den Elektronenhüllen zu Interferenzerscheinungen. Je nach Einfallswinkel kann diese konstruktiv oder auslöschend sein. Im Fall der konstruktiven Interferenz steigt die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung stark an, was als Signal im Diffraktogramm zu erkennen ist. Voraussetzung dafür ist die Erfüllung der Bragg'schen Gleichung (Gleichung 12).<sup>131</sup>

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

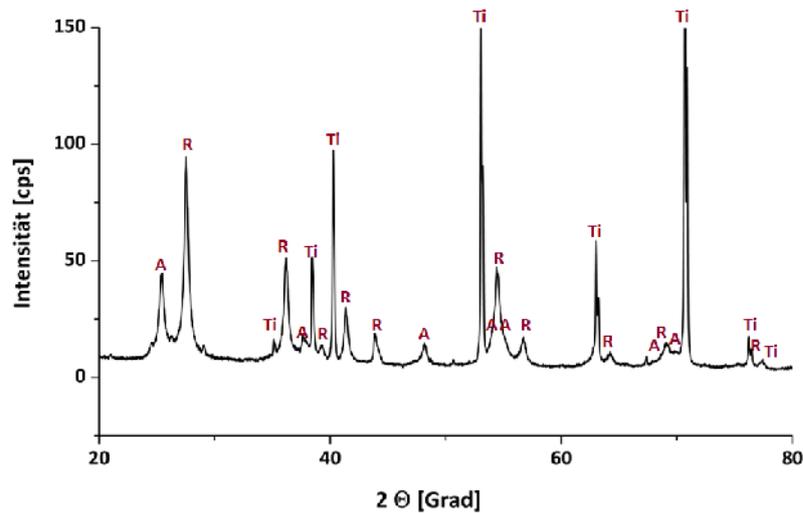
Gleichung 12

(n = Beugungsordnung, λ = Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung, d = Abstand der Netzebenen, θ = Winkel zur Netzebene)

Da die Netzabstände für die jeweilige Phase spezifisch sind, kann an Hand des Röntgendiffraktionsmusters eine eindeutige Identifizierung erfolgen. Das Diffraktogramm ist somit für jede Substanz ähnlich wie ein Fingerabdruck einzigartig.

Voraussetzung für die XRD-Analyse ist eine ungeordnete Orientierung vieler kleiner Kristalle in alle Richtungen. Auf diese Weise erfüllt eine ausreichende Anzahl von Teilchen bei der Reflexion die Bragg'sche Gleichung. In den SOLECTRO®-Schichten liegen die einzelnen Kristalle wie in einer Pulverprobe orientierungslos vor, so dass diese direkt analysiert werden können.<sup>[132]</sup>

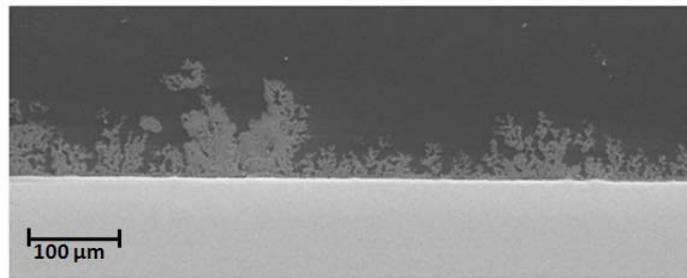
In Abbildung 15 ist das entsprechende Diffraktogramm einer SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Probe zu sehen. Das Phasenverhältnis von Anatas zu Rutil wurde mit 30 zu 70 bestimmt. Zudem lässt sich ein Teil der Reflexe dem Substratmaterial Titan zuordnen.



**Abbildung 15: Röntgendiffraktogramm einer SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Probe**  
(Zuordnung der Reflexe: A: Anatas, R: Rutil, Ti: Titan)

### 3.1.2.2 Die Schichtdicke

Bedingt durch den SOLECTRO®-Prozess wächst das Titandioxid während des Beschichtungsvorgangs ungleichmäßig auf der Substratoberfläche auf. Die Schichtdicke des trägerfixierten Photokatalysators wird dadurch sowohl von dickeren wie auch von dünneren Stellen bestimmt. Besonders am Trägerrand sind höhere Beladungen zu finden, da dort der Abscheidungsprozess beginnt. Die REM-Aufnahme in Abbildung 16 zeigt die deutlichen Unterschiede der Schichtdicke über den Querschnitt einer Probe.



**Abbildung 16: Querschnitt einer SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schicht auf Titansubstrat mit einer durchschnittlichen Beladung von 7,8 mg/cm<sup>2</sup> (REM-Aufnahme)**

Aus solchen REM-Aufnahmen wurden die durchschnittlichen Schichtdicken an dünnen und dicken Stellen für Proben mit unterschiedlichen Titandioxidbeladungen bestimmt. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Die Differenz zwischen den an verschiedenen Stellen bestimmten Schichtdicken wächst mit zunehmender Beladung. Dieser Zusammenhang deutet darauf hin, dass sich das Halbleiteroxid an einigen Zentren besser als an anderen abscheidet. In der Tat lässt sich bei den dicken Schichten bereits mit bloßem Auge eine Art Inselbildung des Titandioxids auf der Katalysatoroberfläche beobachten.

**Tabelle 6: Schichtdicken von SOLECTRO®-Schichten mit unterschiedlicher Titandioxidbeladung**

TiO <sub>2</sub> -Beladung pro Fläche	Schichtdicke an dünnen Stellen	Schichtdicke an dicken Stellen
0,8 mg/cm <sup>2</sup>	9 ± 2 µm	14 ± 1,5 µm
2,5 mg/cm <sup>2</sup>	21 ± 5 µm	38 ± 3,5 µm
7,8 mg/cm <sup>2</sup>	48 ± 8 µm	146 ± 19 µm

Durch diese unregelmäßige Titandioxidbeladung auf der Substratfläche ist eine präzise Angabe der Schichtdicke für die SOLECTRO®-Proben nur schwer möglich. Zudem ist die Bestimmung über REM-Aufnahmen aufgrund der dafür notwendigen, speziell angefertigten Querschliffe sehr aufwendig. An Stelle der Schichtdicke wird daher in dieser Arbeit die durchschnittliche Titandioxidbeladung pro Fläche angegeben.

### 3.1.2.3 BET-Oberfläche

Die Grenzfläche zwischen zwei Phasen spielt bei heterogenen Reaktionen eine wesentliche Rolle. Dabei stellt die spezifische Oberfläche eine wichtige Kenngröße dar. Eine gängige Methode, um diese zu bestimmen, ist die Berechnung aus der Adsorptions-Isotherme eines Gases nach der von Brunauer, Emmett und Teller entwickelten Methode<sup>133</sup>. Allgemein versteht man unter der Adsorption die Anreicherung eines festen oder gasförmigen Stoffes an die Oberfläche eines Feststoffes. Diese Anlagerung der Moleküle auf der Probenoberfläche beruht auf unspezifischen Wechselwirkungen und wird als Physisorption bezeichnet. Dabei lautet der Fachbegriff für das Gas, welches sich in der benachbarten Phase des Feststoffes befindet und sich an dessen Oberfläche anreichern kann, Adsorptiv. Als Adsorbat wird das adsorbierte Gas und als Adsorbens der Feststoff, an dem es sich anreichert, bezeichnet. Die Begriffe werden in der folgenden Abbildung 17 veranschaulicht.

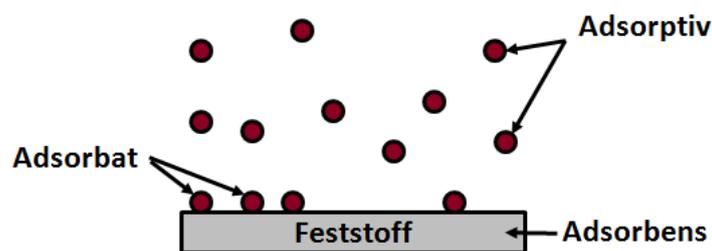


Abbildung 17: Veranschaulichung der Begriffe Adsorbat, Adsorptiv und Adsorbens

Die Belegung des Feststoffes hängt unmittelbar vom Druck der Moleküle in der Gasphase ab. Den bei konstanter Temperatur bestehenden Zusammenhang zwischen adsorbiertem Gas und dem Gleichgewichtsdruck des Adsorptivs bezeichnet man als Adsorptionsisotherme. Da die auftretenden Wechselwirkungen den Vorgang relativ komplex gestalten, wurden zur Beschreibung der Isothermen verschiedene Modelle entwickelt. Eine der wichtigsten für die Mehrschichtenadsorption ist die BET-Isotherme, die die Grundlage für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche darstellt.

Um die Adsorptions-Isotherme zu erhalten, erfolgt in einem speziellen Versuchsaufbau die schrittweise Erhöhung der Menge des als Adsorptiv eingesetzten Stickstoffs und die Bestimmung des jeweiligen Gleichgewichtsdrucks. In der Regel wird flüssiger Stickstoff (77 K) verwendet. Zu Beginn der Messung bildet sich zunächst eine Monolage aus. Mit weiter steigendem Druck geht

diese in eine Belegung mit Multilagern über, bei der bereits adsorbierte Moleküle als Substrat fungieren. In einem bestimmten Bereich verläuft die Isotherme linear, da die Adsorption hier ausschließlich in einer Monolage erfolgt. Aus diesem Zusammenhang erhält man nach der BET-Gleichung (Gleichung 13) die Menge Stickstoff, die für die monomolekulare Belegung der Probenoberfläche erforderlich ist. Für ein Stickstoffmolekül wird dabei nach IUPAC eine durchschnittlich benötigte Fläche von  $16,2 \text{ \AA}^2$  angenommen. Die Angabe der spezifischen Oberfläche erfolgt in  $\text{m}^2/\text{g}$ .<sup>131</sup>

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p}{V_m C p_0} \quad \text{Gleichung 13}$$

( $p$ = Gasdruck des Adsorptivs;  $p_0$ = Sättigungsdampfdruck;  $V$ = Adsorptionsvolumen;  $C$ = eine stoffspezifische, temperaturabhängige Konstante;  $V_m$ = Adsorptionsvolumen der monomolekularen Schicht)

Um die BET-Analyse mit SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub> durchzuführen, wurden je Probe 25 Titansubstrate in den Abmaßen 0,8 cm x 0,8 cm beidseitig mit Titandioxid beschichtet. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche ergab für Proben mit unterschiedlichen Beladungen von 1 bis 5 mg/cm<sup>2</sup> das in Abbildung 18 graphisch dargestellte Resultat.

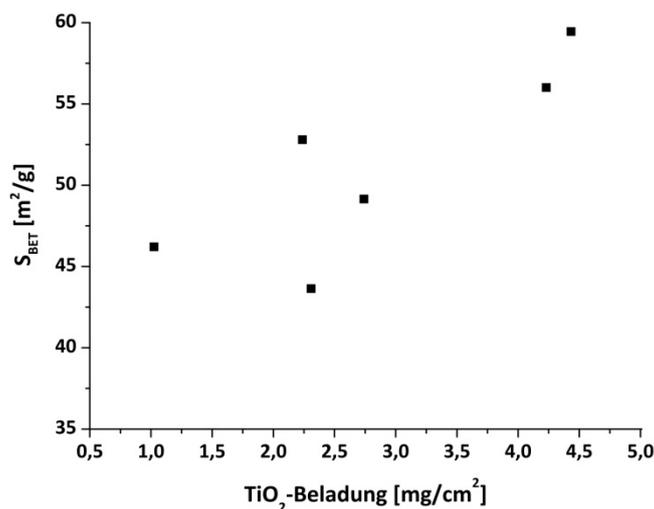
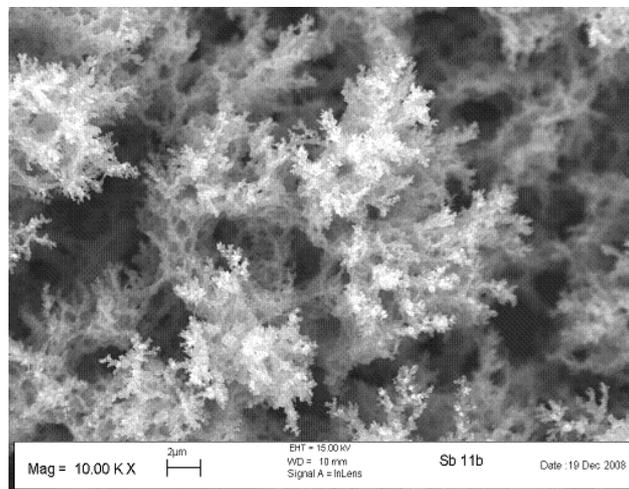


Abbildung 18: Spezifische Oberfläche nach BET für Proben mit unterschiedlicher Schichtstärke

Als BET-Oberfläche für trägerfixiertes SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid erhält man Werte von 45 – 60 m<sup>2</sup>/g. Dabei kann eine leichte Zunahme mit höheren Beladungen beobachtet werden. Bedingt durch den SOLECTRO<sup>®</sup>-Prozess weisen die Schichten jedoch bereits bei gleicher Menge an abgedichtetem Titandioxid Unterschiede in ihrer Struktur auf. Hinzu kommen Ungenauigkeiten bei der Messung, insbesondere bei der Bestimmung der TiO<sub>2</sub>-Trockenmasse, die aus der Differenz der Trockenmasse des beschichteten Substrats und des reinen Substrats berechnet wurde. Die spezifische Oberfläche unterliegt daher relativ hohen Schwankungen, wie die Werte von 44 m<sup>2</sup>/g und 53 m<sup>2</sup>/g bei einer Titandioxidbeladung von 2,3 ± 1 mg/cm<sup>2</sup> zeigen. Aus diesem Grund ist die Zunahme von ca. 15 mg/cm<sup>2</sup> über dem gemessenen Bereich nicht signifikant und die Anzahl der Messwerte für eine eindeutige Aussage zu gering.

Insgesamt liegt die BET-Oberfläche des SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxids in der gleichen Region wie die des P25 Titandioxids der Firma Degussa. Für dieses wird ein Wert von 50 ± 15 m<sup>2</sup>/g<sup>134</sup> angegeben. Erklären lässt sich die Vergleichbarkeit zwischen dem SOLECTRO<sup>®</sup>- und dem pulverförmigen Titandioxid mit der feinen, korallenartigen Struktur der SOLECTRO<sup>®</sup>-Schichten, die als REM-Aufnahme in Abbildung 19 zu sehen ist. Je filigraner die einzelnen Verästelungen sind, desto größer wird auch die spezifische Katalysatoroberfläche.



**Abbildung 19: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schicht**

#### **3.1.2.4 Porengrößenverteilung nach Barrett, Joyner und Halenda**

Eine Methode, um die Porenradienverteilung in mesoporösen Feststoffen aus der Desorptions-Isotherme des Stickstoffs zu ermitteln, ist von Barrett, Joyner und Halenda<sup>135</sup> entwickelt worden.

Die dazugehörige Theorie basiert auf der Annahme, dass das Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der adsorbierten Phase während der Desorption durch zwei Mechanismen bestimmt wird: der Physisorption an der Porenwand und der Kapillarkondensation im Poreninneren. Dabei wird in dem zugrunde liegenden Modell von einer zylindrischen Form der Poren ausgegangen. Zu Beginn der Messung sind diese mit flüssigem Stickstoff gefüllt. Es erfolgt die schrittweise Senkung des Partialdrucks. Nach jedem Desorptionsschritt lässt sich entsprechend der Kelvin-Gleichung der zugehörige Porenradius berechnen (Gleichung 14).

$$RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = \frac{2 \sigma V_m}{r_p} \quad \text{Gleichung 14}$$

( $p$ = Dampfdruck des Adsorptivs bei der Adsorption;  $p_0$ = Sättigungsdampfdruck des reinen flüssigen Adsorptivs;  
 $\sigma$ = Oberflächenspannung;  $V_m$ =Volumen des in den Poren kondensierten Gases;  $r_p$ = Porenradius)

Die so erhaltenen Radien beziehen sich allerdings nur auf die Kapillarkondensation und müssen noch um den Wert der an der Porenwand adsorbierten Schicht korrigiert werden. Das Ergebnis der nach der BJH-Methode bestimmten differentiellen Porenvolumenverteilung für die SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schichten ist der folgenden Abbildung 20 zu entnehmen.

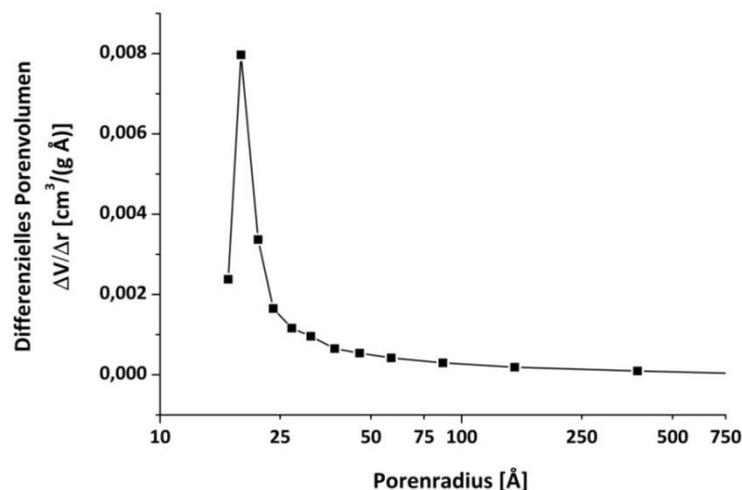


Abbildung 20: Verteilungskurve des Porenvolumens von SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schichten

Als durchschnittlicher Porenradius ergab sich ein Wert von  $19 \text{ \AA}$ , was einem Porendurchmesser von  $38 \text{ \AA}$  entspricht. Dieses Ergebnis wurde durch unterschiedliche Titandioxidbeladungen im Bereich von  $1 - 4,5 \text{ mg/cm}^2$  nicht beeinflusst.

Gemäß IUPAC werden Poren mit einem Durchmesser kleiner  $2 \text{ nm}$  als Mikroporen, mit einem Durchmesser von  $2-50 \text{ nm}$  als Mesoporen und mit einem Durchmesser größer als  $50 \text{ nm}$  als Makroporen bezeichnet. Mit einer Porengröße von  $38 \text{ \AA}$  ( $3,8 \text{ nm}$ ) gelten die SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schichten demnach als mesoporös.

### 3.2 Bestimmung der photokatalytischen Aktivität

Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität<sup>11</sup> ist zunächst ein geeigneter Versuchsaufbau zu entwickeln, um anschließend das Photokatalysatordesign zur Darstellung von Wasserstoff aus Methanol und Wasser an SOLECTRO®-Titandioxid vorzunehmen.

Als Reaktionsgefäß wurde ein Quarzglasreaktor mit einem Gesamtvolumen von 9,3 mL gewählt. Dieser ist an der Seite, an der die Strahlung auftrifft, abgeflacht, um Streu- und Reflexionsprozesse zu minimieren. Für die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität werden der trägerfixierte Katalysator (0,8 cm x 4 cm) und 3,3 mL eines Methanol/Wasser Gemisches (1/1 v/v) in den Reaktor eingebracht. Die Lösung wird vor der Bestrahlung 5 min mit Argon gespült, um gelöste Gase wie Sauerstoff zu entfernen. Vor Beginn der Photokatalyse erfolgt das Verschließen des Reaktors mit einem Schraubverschluss, in dessen Deckel sich ein mit Teflon beschichtetes Septum befindet.

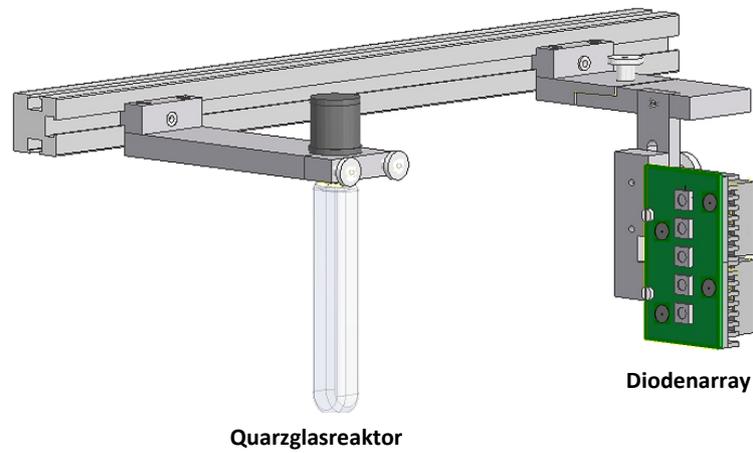
Ein weiterer, wesentlicher Bestandteil des Versuchsaufbaus ist die Lichtquelle. In dieser Arbeit wird mit einem Diodenarray der Firma Innotas (bestückt mit 5 Dioden: NSCU033AT der Firma Nichia) gearbeitet. Die Dioden emittieren Licht einer Wellenlänge von  $365 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ . Gegenüber häufig verwendeten Xe-Bogenlampen oder Hg-Bogenlampen haben die Diodenarrays entscheidende Vorteile. Sie sind sehr viel preiswerter, nehmen kaum Platz in Anspruch, verbrauchen weniger Strom und emittieren ausschließlich Licht, welches vom  $\text{TiO}_2$  absorbiert werden kann. Vom Emissionsspektrum der üblichen Lampen kann nur die Lichtenergie, die kleiner als die Grenzwellenlänge des Halbleiters ist, absorbiert werden. Für SOLECTRO®- $\text{TiO}_2$  liegt diese bei ca. 370 nm.

Um zu vermeiden, dass die UV-A-Strahlung der Dioden Schädigungen an Augen oder Haut hervorruft, erfolgt die Durchführung der Versuche in einem speziell angefertigten, verschließbaren Aluminiumkasten. Das Diodenarray und der in dieser Arbeit verwendete Quarzglasreaktor werden in einer Schiene im Inneren des Kastens eingespannt. Durch sie kann ein definierter Abstand von 4,5 cm zwischen der mit 250 mA betriebenen Strahlungsquelle und dem Katalysator präzise eingestellt werden. Unter diesen Bedingungen erreicht die Lichtintensität einen maximalen Wert von  $6 \text{ mW/cm}^2$ , der mit dem UV-Meter UVM-CP der Firma A.C. Peschl

---

<sup>11</sup> Allgemein wird in dieser Arbeit unter der photokatalytischen Aktivität die produzierte Wasserstoffmenge pro Zeit und bestrahlter Fläche in  $\mu\text{mol}/(\text{h cm}^2)$  verstanden. Diese flächenbezogene Angabe der Aktivität ist in der Literatur eigentlich unüblich. In der Regel wird die Wasserstoffausbeute pro Katalysatormasse angegeben. Für den trägerfixierten Katalysator hat die flächenbezogene Aktivität den Vorteil, dass bei ihr der Kosten- und Energiefaktor der Herstellung besser berücksichtigt wird. Um einen Vergleich zu den Literaturdaten zu ermöglichen, erfolgt zusätzlich an wichtigen Stellen die auf die Photokatalysatormasse bezogene Angabe der Aktivität.

bestimmt wurde. Der Versuchsaufbau zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität ist in Abbildung 21 dargestellt.



**Abbildung 21: Versuchsaufbau zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität**

Um die Menge an gebildetem Wasserstoff zu ermitteln, erfolgt nach einer Stunde Laufzeit die Entnahme einer 250  $\mu\text{L}$  großen Probenmenge aus dem Gasraum des Reaktors. Diese wird im Gaschromatographen (Varian CP-3800) auf ihren Wasserstoffgehalt analysiert. Die Retentionszeit beträgt für Wasserstoff 0,24 min.

### 3.3 Metallbeladungen zur Verbesserung der photokatalytischen Aktivität

Die photokatalytische Aktivität der reinen SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schicht konnte mit 0,24 μmol/(h cm<sup>2</sup>) bestimmt werden. Um diese zu verbessern, ist die Beladung der Katalysatoroberfläche mit Metallen, die als Cokatalysatoren der Rekombination des Elektron-Loch-Paares entgegen wirken und die Überspannung am Halbleiteroxid vermindern, ein gängiges Verfahren.

Um den am besten geeigneten Katalysator für die Wasserstoffproduktion zu finden, wurde der Einfluss verschiedener Metalle auf die photokatalytische Aktivität getestet. Im Anschluss daran erfolgten Untersuchungen mit unterschiedlichen Verfahren zur Abscheidung der Metalle auf der Katalysatoroberfläche. Diese ermöglichten es, den Einfluss der jeweiligen Methode auf die photokatalytischen Eigenschaften kennenzulernen. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

#### 3.3.1 Auswahl der Cokatalysatormetalle

Zur photokatalytischen Wasserstoffgewinnung sind zahlreiche Metalle oder Metalloxide befähigt, die Aktivität des reinen Titandioxids zu erhöhen. Tabelle 7 zeigt einige Ergebnisse ausgewählter Veröffentlichungen. Da jede Arbeitsgruppe bei unterschiedlich definierten Reaktionsbedingungen arbeitet, können die publizierten Ergebnisse zur photokatalytischen Aktivität jedoch nur zur Orientierung dienen. Ein direkter Vergleich untereinander ist nicht möglich.

Tabelle 7: Wasserstoffausbeuten mit verschiedenen Cokatalysatormetallen

Katalysator	$M_{\text{Katalysator}}$ [mg]	MeOH/H <sub>2</sub> O (v/v)	Lichtquelle	H <sub>2</sub> [ $\mu\text{mol/h}$ ]	Referenz
TiO <sub>2</sub> -Pt (0,5 Gew.% Pt)	500	0,75/1	300 W Hg Lampe	5000	113
TiO <sub>2</sub> -Pt (1 Gew.% Pt)	40	1/10	500 W Hg Lampe	6000	85
TiO <sub>2</sub> -Pt (0,6 Gew.% Pt)	200	1/10	300 W Hg Lampe	1385	90
TiO <sub>2</sub> -Pd (0,5 Gew.% Pd)	200	0,3/100	400 W Xe Lampe	25	88
TiO <sub>2</sub> -Pd (1 Gew.% Pd)	200	1/10	300 W Hg Lampe	420	100
TiO <sub>2</sub> -Cu (0,5 Gew.% Cu)	40	1/3	180 W Hg-Lampe	90	115
TiO <sub>2</sub> -CuO (1,5 Gew.% Cu)	200	1/10	300 W Hg Lampe	360	100
TiO <sub>2</sub> -Cu/Cu <sub>2</sub> O (1,3 Gew.% Cu)	625	1,4/1	UV Lampen (300 nm)	3250	102
TiO <sub>2</sub> -Au (2 Gew.% Au)	200	1/10	300 W Hg Lampe	557	100
TiO <sub>2</sub> -Au (2 Gew.% Au)	200	0,1/100	400 W Xe Lampe	30	117
TiO <sub>2</sub> -CoO <sub>x</sub> (0,4 Gew.% Co)	20	1/4*	200 W Hg-Lampe	16	122
TiO <sub>2</sub> -NiO (1,5 Gew.% Ni)	200	1/10	300 W Hg Lampe	160	121
TiO <sub>2</sub> -Ag (0,1 mol.% Ag)	2000	1/1	UV-Lampen (365 nm)	856	136

\*Ethanol wurde als Elektronendonator verwendet

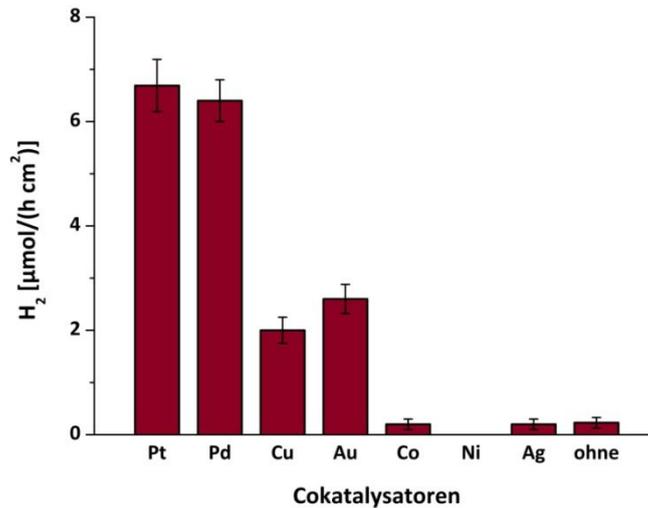
Zur Verbesserung der photokatalytischen Wasserstoffherstellung an SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub> erfolgten Untersuchungen mit Metallen, die laut Literatur einen positiven Effekt auf die Aktivität haben. Die in Abschnitt 2.2.3.3 beschriebene Tauchbeschichtung wurde als ein einfaches und gängiges Verfahren zur Aufbringung der Metalle auf die Katalysatoroberfläche gewählt. Die eingesetzten Precursorverbindungen können der Tabelle 8 entnommen werden. Aufgrund der Redoxpotenziale kann vermutlich davon ausgegangen werden, dass die Metallkationen, bis auf Nickel und Cobalt, während der anschließenden Photokatalyse durch die angeregten Leitungsbandelektroden des Titandioxids zum elementaren Metall reduziert werden.

Tabelle 8: Ausgewählte, elektrochemische Eigenschaften der Metalle

Cokatalysatormetall	Pt	Pd	Au	Ni	Co	Cu	Ag
Precursorverbindung	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	HAuCl <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	CoCl <sub>2</sub>	Cu(Ac) <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>
Austrittsarbeit <sup>137</sup>	5,7	5,1-5,6	5,1-5,3	5-5,4	5	4,5-5	4,3-4,7
Redoxpotenzial <sup>137</sup> (M <sup>n+</sup> + ne <sup>-</sup> → M)	1,18	0,95	1,5	-0,26	-0,28	0,34	0,8

(M = Metall)

Für die Tauchbeschichtung wurde eine 3 mM Precursorlösung verwendet. Die Cokatalysatorbeladung betrug dabei zwischen 0,1 und 0,2 Gew.% bezogen auf die Titandioxidmenge. Mit den präparierten Katalysatoren erfolgte anschließend die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität



**Abbildung 22: Einfluss verschiedener Cokatalysatormetalle auf die photokatalytische Aktivität**

Die in Abbildung 22 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass mit den Metallen Platin und Palladium die besten Resultate erzielt werden konnten, aber auch Gold und Kupfer üben ein positiver Effekt auf die Wasserstoffausbeute aus. Diese vier Metalle werden auch in der Literatur am häufigsten als Cokatalysatoren für die Wasserstoffgewinnung eingesetzt.

Metallbeladungen fungieren während der Reaktion als Zentrum für die Reduktion der Protonen. Dabei spielt insbesondere die Lage des Fermi-Niveaus eine Rolle. Je niedriger es im Vergleich zu dem des Titandioxids liegt, desto größer ist der Antrieb für die Elektronen zum Metall zu migrieren. Die Austrittsarbeit gibt die Energie an, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Fermi-Niveau eines ungeladenen Festkörpers ins Vakuum zu heben. Sie ist für die elementaren Metalle in der Tabelle 8 aufgelistet.

Von den untersuchten Cokatalysatoren ist die Austrittsarbeit des Silbers etwas geringer als die von Platin, Palladium, Gold und Kupfer. Da Cobalt und Nickel nicht elementar vorliegen, gelten für sie andere Voraussetzungen. Der positive Einfluss der Metalle auf die photokatalytische Aktivität könnte daher mit der Lage ihrer Fermi-Niveaus begründet werden. Allerdings zeichnen sich

geeignete Cokatalysatoren noch durch weitere Eigenschaften aus. Sie sollten effizient für die Reaktion von adsorbiertem Wasserstoff und für die anschließende Desorption sein.<sup>8</sup> Die photokatalytische Aktivität, die durch die Beladung mit Metallen erzielt werden kann, hängt also nicht alleine von ihren Fermi-Niveaus ab.

Da Palladium im Vergleich zum Platin das kostengünstigere Metall ist, wird es in dieser Arbeit als Standardbeladung verwendet. Trotz der etwas geringeren Aktivität ist Kupfer ebenfalls von Interesse, da es eine Alternative zu den viel teureren Edelmetallen darstellt. Für die Untersuchungen dient es als zweiter Standard.

### **3.3.2 Methode zur Aufbringung des Cokatalysatormetalls**

#### ***3.3.2.1 Auswahl einer geeigneten Methode***

Um Cokatalysatorverbindungen auf Oberflächen von Photohalbleitern aufzubringen, existieren verschiedene Methoden. Bamwenda *et al.*<sup>138</sup> zeigten 1995, dass ein Zusammenhang zwischen dem gewählten Verfahren zur Aufbringung des Metalls und der photokatalytischen Aktivität besteht. Das Verfahren der Photoabscheidung von Platin und Gold auf Titandioxid wurde mit der sogenannten Imprägnierung („impregnation“) und der Abscheidung durch Fällung („deposition-precipitation“) verglichen. Dabei konnte bewiesen werden, dass mittels Photoabscheidung präparierte Katalysatoren zu den besten Wasserstoffausbeuten führten. Als mögliche Begründung gaben die Autoren an, dass die Metallpartikel bei dieser Methode nahe oder direkt an den photoangeregten, aktiven Zentren abgeschieden werden, wo ihre Wirkung am effektivsten ist.

Bei den über das SOLECTRO®-Verfahren hergestellten Katalysatoren wurden die Photoabscheidung, die Tauchbeschichtung, die elektrochemische Abscheidung und die Komplexverankerung zur Aufbringung des Cokatalysators miteinander verglichen. Die genaue Beschreibung der Verfahren ist in Abschnitt 2.2.3.3 zu finden.

Da die photokatalytische Aktivität ein entscheidendes Kriterium bei der Wahl der Methode ist, wurden Kupfer und Palladium als Cokatalysatoren mit den verschiedenen Verfahren auf die Halbleiteroberfläche aufgebracht. Eine kurze Beschreibung zur experimentellen Durchführung ist der Tabelle 9 zu entnehmen. Mit der Komplexverankerung erfolgte nur die Präparation einer palladiumbeladenen Titandioxidschicht.

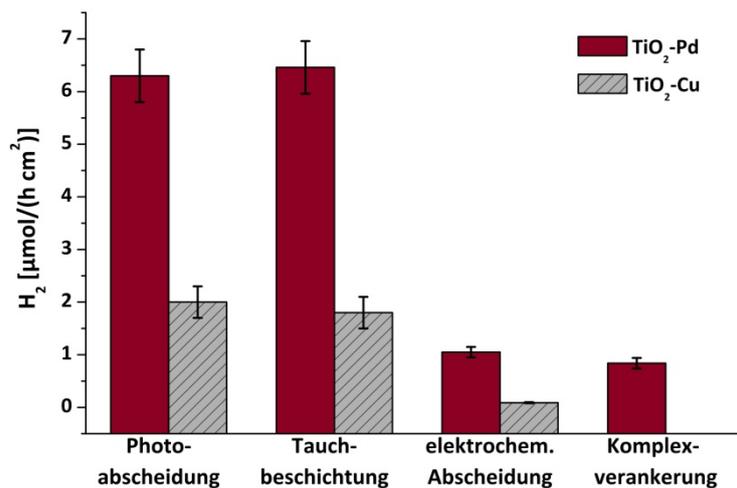
Tabelle 9: Metallabscheidung nach unterschiedlichen Methoden

Methode	Precursurlösung	Beschreibung der Präparation
<b>Photo- abscheidung</b>	0,6 mM $K_2[PdCl_4]$ bzw. 0,6 mM $Cu[CH_3COO]_2$	Die $TiO_2$ -Schicht wird in die Precursurlösung gegeben und 5 min mit einer Xe(Hg)-Bogenlampe ( $2,3 \text{ mW/cm}^2$ ) bestrahlt. Anschließend wird sie mit entionisiertem Wasser gespült.
<b>Tauch- beschichtung</b>	5 mM $K_2[PdCl_4]$ bzw. 5 mM $Cu[CH_3COO]_2$	Die $TiO_2$ -Schicht wird in die Precursurlösung (6 mL) getaucht und langsam wieder herausgezogen. Die Trocknung erfolgt an der Luft.
<b>Elektrochemische Abscheidung</b>	0,6 mM $K_2[PdCl_4]$ bzw. 0,6 mM $Cu[CH_3COO]_2$	Die $TiO_2$ -Schicht wird 60 s durch das Anlegen einer Spannung von 2,7 V reduziert (Elektrolyt: 2 N $H_3PO_4$ ), mit entionisiertem Wasser abgespült und anschließend zur Beladung in die Precursurlösung (6 mL) gegeben.
<b>Komplex- verankerung</b>	0,2 mM $Pd[dc bpy]Cl_2$	Die $TiO_2$ -Schicht wird in die Precursurlösung (6 mL) gegeben und verbleibt dort für 24 h. Anschließend wird sie mit entionisiertem Wasser gespült.

In einem nächsten Schritt wurde von den hergestellten Katalysatoren die photokatalytische Aktivität bestimmt. Die in Abbildung 23 grafisch dargestellten Ergebnisse zeigen, dass mit der Photoabscheidung und der Tauchbeschichtung die besten Wasserstoffausbeuten erzielt werden können. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Verfahren ist, dass die Reduktion der adsorbierten Metallkationen bei der Photoabscheidung in einem vorgeschalteten Schritt und bei der Tauchbeschichtung in situ während der eigentlichen photokatalytischen Reaktion erfolgt. Daraus resultiert auch der bereits genannte, ausschlaggebende Vorteil der Photoabscheidung: Die Metallbeladung ist steuerbar und reproduzierbar.

Die elektrochemische Abscheidung und die Komplexverankerung erzielten deutlich niedrigere Aktivitäten. Auch der in einem weiteren Experiment durchgeführte Vergleich zwischen der Photoabscheidung und der Komplexverankerung bei gleicher Palladiumbeladung zeigte noch deutliche Unterschiede in der Wasserstoffbildungsrate. Mit der Photoabscheidung wurde mit einem Palladiumgehalt von 0,06 Gew.% eine Aktivität von  $5,6 \mu\text{mol}/(\text{h cm}^2)$  realisiert.

Da es Ziel der Arbeit ist, einen Photokatalysator zu identifizieren, der die größtmögliche photokatalytische Aktivität aufweist, wurde unter Berücksichtigung der oben genannten Vorteile und auf Grundlage dieser Voruntersuchungen die Photoabscheidung als Standardverfahren definiert.



**Abbildung 23: Photokatalytische Aktivität in Abhängigkeit von der Methode zur Metallabscheidung (Photoabscheidung, Tauchbeschichtung und elektrochemische Abscheidung: 0,15 ± 0,05 Gew.% Pd, bzw. Cu; Komplexverankerung: 0,06 Gew.% Pd)**

### 3.4.2.2 Die Photoabscheidung als Standardmethode zur Aufbringung von Metallen auf SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>

#### Versuchsbedingungen

Als Lichtquelle zur Photoanregung des Halbleiters dient eine 300 W Xe(Hg)-Bogenlampe der Firma LOT Oriol (Emissionsspektrum siehe Anhang A3.2). Mit ihr ist eine gleichmäßige Bestrahlung der Katalysatorfläche möglich, so dass eine relativ einheitliche Verteilung der Metallpartikel auf der Katalysatoroberfläche erreicht werden kann. Für die Photoabscheidung werden 6 mL einer Precursorlösung des Metalls und die Katalysatorschicht (4 cm x 0,8 cm) in eine als Reaktionsgefäß verwendete Glasküvette (Firma Hellma GmbH & Co. KG; Schichtdicke 13 mm; Volumen 10 mL, Glas B270 Superwite) gegeben.

Als Precursorlösungen finden eine K<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>]-Lösung (stabilisiert mit 1 mL konzentrierter HNO<sub>3</sub> in 100 mL Lösung) bzw. eine Cu[CH<sub>3</sub>COO]<sub>2</sub>-Lösung Verwendung. Aus den Absorptionsspektren der Lösungen (siehe Anhang A3.3-A3.4) wird ersichtlich, dass die Pd-Lösung in dem Wellenlängenbereich < 370 nm absorbiert. Da dieser auch für die Photoanregung genutzt wird, hat die Konzentration der Precursorlösung hier einen signifikanten Einfluss auf die Abscheiderate. Zu hohe Konzentrationen führen zu einer geringeren Metallabscheidung, weil zu wenig Licht am Katalysator ankommt. Aus diesem Grund ist die Metallkonzentration der Precursorlösung nicht

dazu geeignet, den Palladiumgehalt der Schicht zu variieren. Die Steuerung der Metallbeladungen erfolgt daher sowohl für Kupfer wie auch für Palladium über die Bestrahlungszeit. Die Lichtintensität im UV-A-Bereich wurde mit  $2,3 \text{ mW/cm}^2$  und die Konzentration mit  $0,6 \text{ mM}$  festgelegt. Zuletzt erfolgt nach Ende der Photoabscheidung das Abspülen der Schicht mit entionisiertem Wasser.

#### **Steuerung der Metallbeladung über die Bestrahlungszeit**

Einen ersten Hinweis darauf, dass die abgeschiedene Metallmenge unmittelbar von der gewählten Bestrahlungszeit abhängt, liefert die Verfärbung der SOLECTRO®-Schicht. Die durch das Palladium gegebene graue Färbung ist umso intensiver, je länger die Abscheidung dauert (vgl. Abbildung 24).



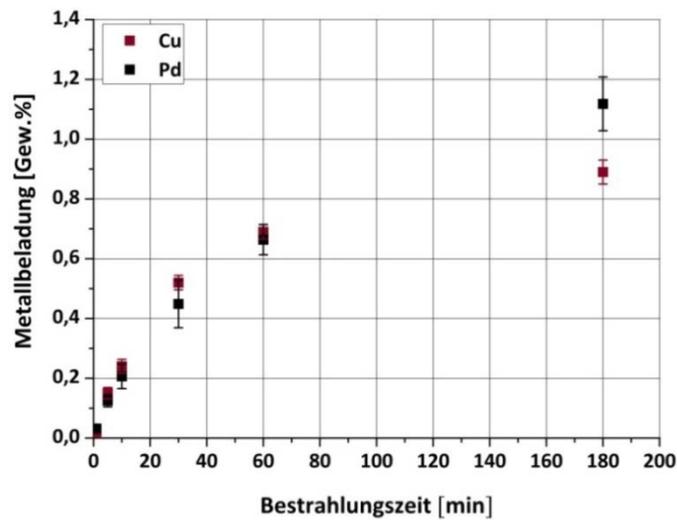
**Abbildung 24:  $\text{TiO}_2$ -Pd mit unterschiedlichen Bestrahlungszeiten (von links nach rechts: 0,5 min, 1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 20 min)**

Die Bestimmung der genauen Menge an abgeschiedenem Cokatalysator erfolgte mittels ICP-MS (inductively-coupled-plasma mass-spectrometry).<sup>iii</sup>

Abbildung 25 zeigt den Zusammenhang zwischen der Bestrahlungszeit und der aufgetragenen Metallmenge für Kupfer und Palladium. Die Angabe in Gew.% bezieht sich auf die Menge Titandioxid.

---

<sup>iii</sup> Um das Metall für die Analyse in Lösung zu bringen, wurde es mit Königswasser ( $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  im Verhältnis 3/1) aufgeschlossen. Die  $\text{TiO}_2$ -Schicht blieb dabei erhalten und konnte nach etwa 10 min und gründlichem Abspülen aus der Lösung entfernt werden. Zuletzt erfolgte die Überführung der Lösung in einen Maßkolben und das Auffüllen mit entionisiertem Wasser auf ein definiertes Volumen von 25 mL.



**Abbildung 25: Einfluss der Bestrahlungszeit auf die Photoabscheidung (Lichtintensität von  $2,3 \text{ mW/cm}^2$ , Konzentration der Precursurlösung  $0,6 \text{ mM}$ )**

Durch Wiederholung der Messungen konnte gezeigt werden, dass die abgeschiedene Metallmenge unter gleichen Bedingungen innerhalb eines Fehlerbereichs reproduzierbar ist. Weiterhin zeigte sich, dass die Cokatalysatorbeladung mit längeren Bestrahlungszeiten zunimmt und mit der Verringerung der Konzentration in der Lösung einem Plateauwert entgegen strebt. In einer  $0,6 \text{ mM}$  Palladiumlösung sind insgesamt  $366 \mu\text{g}$  Palladium enthalten und in einer  $0,6 \text{ mM}$  Cu-Lösung  $229 \mu\text{g}$  Kupfer. Maximal kann daher eine Palladiumbeladung von  $4,3 \text{ Gew.}\%$  und eine Kupferbeladung von  $2,7 \text{ Gew.}\%$  erreicht werden. Nach  $60 \text{ min}$  Bestrahlungszeit sind bereits  $55 \mu\text{g}$  des Metalls abgeschieden. Die Konzentration der Palladium-Precursurlösung hat sich demnach auf  $0,5 \text{ mM}$  und die der Kupfer-Precursurlösung auf  $0,46 \text{ mM}$  verringert. Bereits diese Verringerung der Konzentration im Verlauf der Photoabscheidung führt zu einer deutlichen Abnahme der Abscheiderate. Untersuchungen zum Einfluss der Konzentration der Precursurlösung auf die Photoreduktion zeigen, dass sich diese gerade im Bereich  $< 0,6 \text{ mmol/L}$  signifikant auf die abgeschiedene Metallmenge auswirkt (siehe Abbildung 26). Ist der Metallgehalt in der Lösung um die Hälfte reduziert, so halbiert sich auch die abgeschiedene Cokatalysatormenge.

Nicht ausgeschlossen werden kann allerdings, dass neben der Konzentrationsabnahme auch die Belegung der aktiven Zentren bei längeren Bestrahlungszeiten einen zunehmenden Einfluss auf die Abscheiderate ausübt.

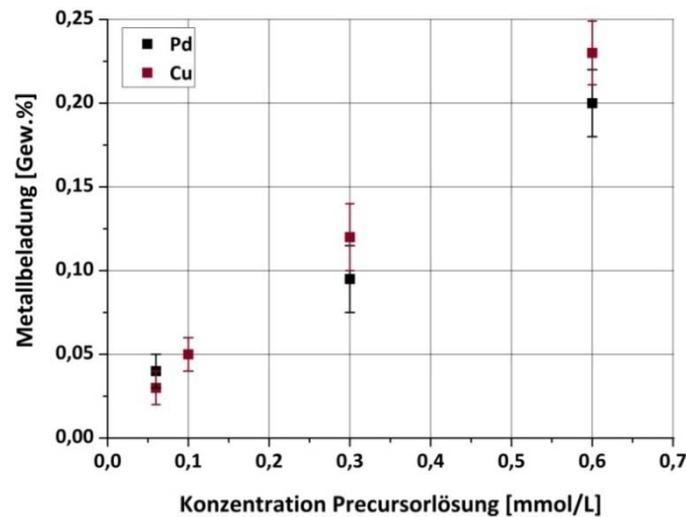


Abbildung 26: Einfluss der Konzentration der Precursurlösung auf die Photoabscheidung (Konzentrationsbereich < 0,6 mmol/L, Bestrahlungszeit: 10 min; Lichtintensität 2,3 mW/cm<sup>2</sup>)

### 3.3.3 Charakterisierung zur Metallbeladung

#### 3.3.3.1 Röntgendiffraktometrie zur Bestimmung der Metallspezies

Um ein Verständnis für die Vorgänge am Cokatalysatormetall während der Photokatalyse zu bekommen, ist es wichtig zu wissen, in welcher Verbindung das Metall nach der Photoabscheidung vorliegt. Informationen hierüber liefert die röntgenographische Phasenanalyse, deren Beschreibung in Abschnitt 3.1.2.1 zu finden ist.

Eine ausreichend hohe Beladung für diese Analyse wurde über die Photoabscheidung mit einer Bestrahlungszeit von 16 h bei 2,3 mW/cm<sup>2</sup> aus einer 1,5 mM Kupferlösung bzw. einer 0,6 mM Palladiumlösung realisiert. Die Metallbeladungen betragen damit 3,5 bis 4 Gew.%. In der anschließenden röntgenographischen Untersuchung konnte bei der TiO<sub>2</sub>-Pd Probe zweifelsfrei elementares Palladium nachgewiesen werden. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 27 zu sehen.

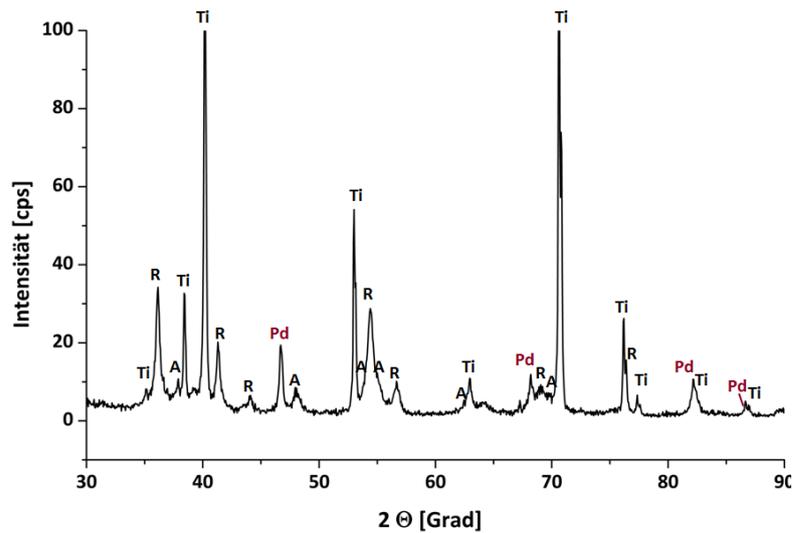


Abbildung 27: Diffraktogramm einer  $\text{TiO}_2$ -Pd Probe (Metallbeladung: 3,5 bis 4 Gew.%)

Zuordnung der Reflexe: A= Anatas, R= Rutil, Ti= Titan, Pd= Palladium(0)

Bei der Analyse der kupferbeladenen Probe gelang es,  $\text{Cu}_2\text{O}$  als Phase zu bestätigen. Einige schwach ausgeprägte Reflexe weisen zusätzlich darauf hin, dass neben dem Oxid auch elementares Kupfer vorliegen könnte. Für einen zweifelsfreien Nachweis reichen diese jedoch nicht aus. Das Diffraktogramm ist in der folgenden Abbildung 28 dargestellt.

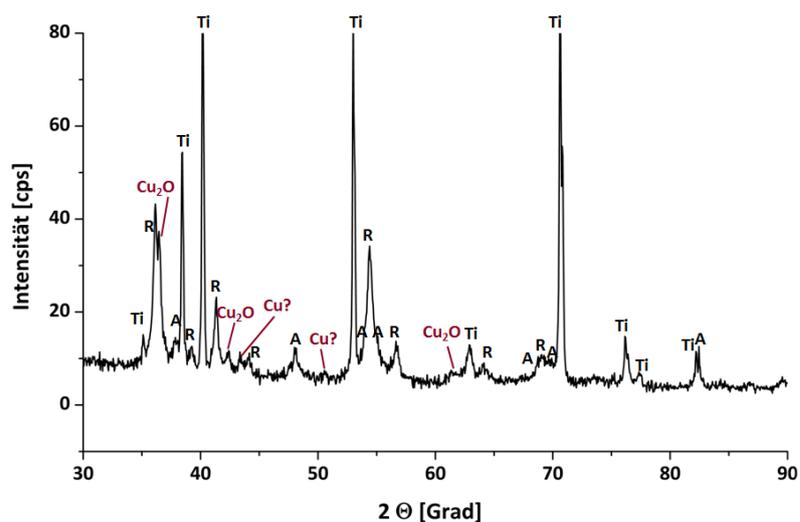
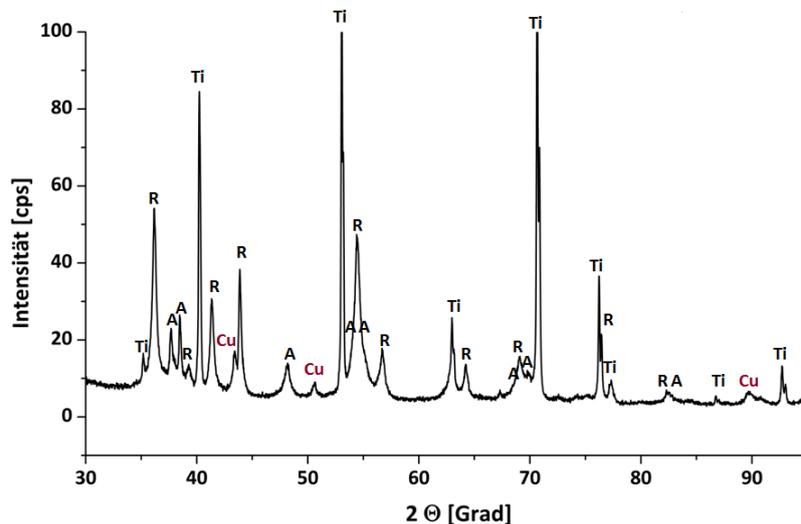


Abbildung 28: Diffraktogramm einer  $\text{TiO}_2$ -Cu Probe (Metallbeladung: 3,5 bis 4 Gew.%)

Zuordnung der Reflexe: A= Anatas, R= Rutil, Ti= Titan,  $\text{Cu}_2\text{O}$ = Kupfer(I)Oxid, Cu= Kupfer(0)

Während der photokatalytischen Wasserstoffdarstellung aus MeOH und Wasser kann man bei dem  $\text{TiO}_2$ -Cu Katalysator eine grau-schwarze Verfärbung beobachten. Kommt die Schicht anschließend in Kontakt mit Sauerstoff, entfärbt sie sich wieder. Diese Beobachtung legt nahe, dass Kupfer im Verlauf der Reaktion reduziert wird. Um diese Vermutung zu untermauern, wurde eine  $\text{TiO}_2$ -Cu Probe zwei Stunden als Photokatalysator zur Wasserstofferzeugung eingesetzt. Durch eine hohe Beladung konnte die nach der Reaktion bei Luftkontakt einsetzende Entfärbung stark verzögert werden. Mit der anschließend durchgeführten XRD-Analyse der noch verfärbten Probe gelang es,  $\text{Cu}(0)$  eindeutig nachzuweisen. Vom  $\text{Cu}_2\text{O}$  konnten hingegen keine Reflexe mehr gefunden werden (vgl. Abbildung 29).



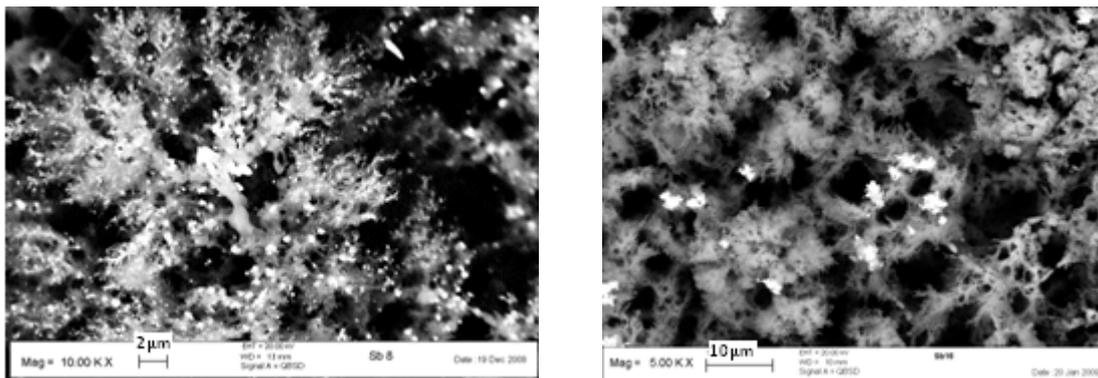
**Abbildung 29: Diffraktogramm einer verfärbten  $\text{TiO}_2$ -Cu Probe nach der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung (Metallbeladung: 3,5 bis 4 Gew.%)**

**Zuordnung der Reflexe: A= Anatas, R= Rutil, Ti= Titan, Cu= Kupfer(0)**

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass ein großer Teil des  $\text{Cu}_2\text{O}$  während der Photokatalyse reduziert wird und  $\text{Cu}(0)$  als aktive Spezies an dem photokatalytischen Prozess zur Wasserstoffherstellung beteiligt ist. Wahrscheinlich ermöglicht erst die Anwesenheit von Methanol als Opfersubstanz die Reduktion zum elementaren Metall.

### 3.3.3.2 Verteilung der Metallpartikel

Beim Einfluss der Cokatalysatormetalle auf die photokatalytische Aktivität kann die Dispersion der Partikel auf der Katalysatoroberfläche eine entscheidende Rolle spielen.<sup>101</sup> Aus diesem Grund erfolgten hierzu Untersuchungen der kupfer- und palladiumbeladenen SOLECTRO®-Schichten. Diese ergaben, dass das Palladium bei allen analysierten Proben inhomogen verteilt vorliegt und sich die Höhe der Cokatalysatorbeladung unmittelbar auf die Partikelgröße auswirkt. Dadurch war es möglich, die Dispersion bei einem Metallgehalt größer 1 Gew.% über das Rasterelektronenmikroskop zu charakterisieren. Für eine Beladung von 3,5 Gew.% Palladium bzw. Kupfer sind die Aufnahmen in Abbildung 30 zu sehen. Die Metalle werden aufgrund ihrer hohen Masse als helle Punkte abgebildet. Der Vergleich beider Proben zeigt, dass Kupfer stärker agglomeriert vorliegt als Palladium.

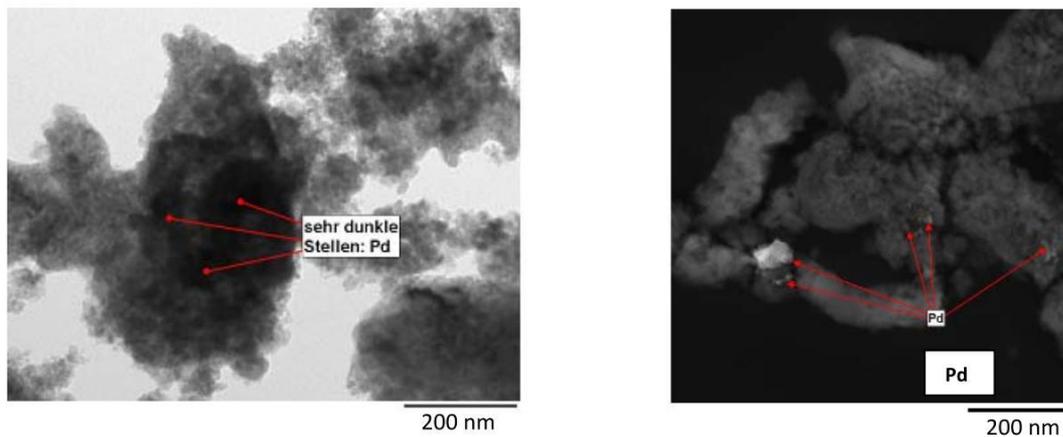


**Abbildung 30: REM-Aufnahmen von der Cokatalysatorverteilung auf SOLECTRO®-Schichten**

**links Palladium und rechts Kupfer (Metallgehalt:  $3,5 \pm 0,3$  Gew.%); Parameter der Photoabscheidung: Bestrahlungszeit= 16 h, Konzentration= 0,6 mM, Lichtintensität=  $2,3 \text{ mW/cm}^2$ )**

Um die Verteilung der Metallpartikel auch von Proben mit geringeren Beladungen zu charakterisieren, erfolgten Untersuchungen von  $\text{TiO}_2$ -Pd Proben mit dem Transmissionselektronenmikroskop. Die Titandioxidschichten wurden dafür mit Kunstharz fixiert, vom Blech abgezogen und senkrecht zur Schichtoberfläche ultradünn geschnitten.

Bei der TEM-Analyse markieren sich Metallpartikel auf dem Halbleiteroxid dunkler. Für Untersuchungen von Proben, in denen die Palladiumpartikel nur schwer vom  $\text{TiO}_2$  zu unterscheiden sind, wurden zusätzlich HAADF-STEM Aufnahmen (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy) angefertigt. Bei dieser Abbildungstechnik erscheinen vergleichsweise dichte oder schwere Probenbereiche hell (somit auch die Metallpartikel).



**Abbildung 31:** links: TEM-Aufnahme einer TiO<sub>2</sub>-Pd Schicht mit 0,13 Gew.% Pd; rechts: HAADF STEM Aufnahme einer TiO<sub>2</sub>-Pd Schicht mit 0,04 Gew.% Pd

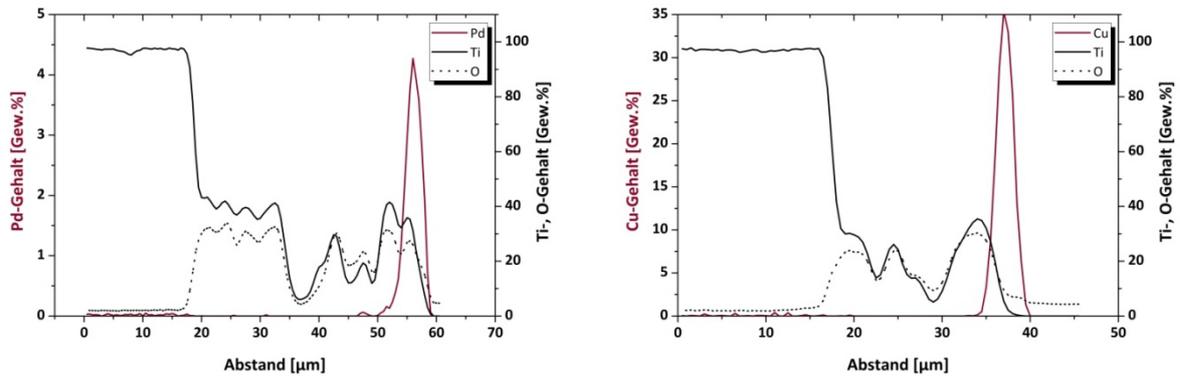
Selbst bei diesen vergleichsweise geringen Beladungen zeigt sich eine starke Agglomeration/Aggregation der Palladiumteilchen. Eine eindeutige Primärpartikelgröße lässt sich daher nicht ermitteln. Um die Proben trotzdem miteinander vergleichen zu können, wurde die Primärpartikelgröße bei unterschiedlichen Palladiumbeladungen abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Dabei zeigte sich, dass die Anzahl und Größe der Ballungszentren, an denen das Palladium stark angereichert vorliegt, mit höheren Beladungen zunimmt. Die geschätzte Primärpartikelgröße steigt dagegen etwas weniger an.

**Tabelle 10:** Größe der Palladiumpartikel mit unterschiedlicher Metallbeladung

Gew.% Pd (ICP-MS)	Geschätzte Primärpartikelgröße [nm]	Partikelgröße an Stellen großer Pd-Anreicherung [nm]	Analysen- methode
0,04	5-20	100	HAADF-STEM
0,13	5-40	200	TEM
0,2	5-40	350	TEM
1	50-150	1000	REM
3	100-200	2000	REM

Neben der Verteilung der Cokatalysatorpartikel auf der Oberfläche wurde auch die Tiefenverteilung untersucht. Für diese Analyse war es erforderlich, die Probe in Epoxidharz einzubetten. Anschließend konnte ein Querschnitt angefertigt werden. Mittels Elektronenstrahl-

Mikroanalyse (ESMA) erfolgte die Qualifizierung und Quantifizierung der Schichtzusammensetzung. In Abbildung 32 sind die so erhaltenen Konzentrationstiefenprofile für die mit Palladium und Kupfer beladenen SOLECTRO®-Schichten gezeigt.



**Abbildung 32: Konzentrationstiefenprofil der metallbeladenen SOLECTRO®-Schichten (rechts: Pd, links: Cu)**

Der Startpunkt der Messungen befindet sich im Titansubstrat, an welches sich die  $\text{TiO}_2$ -Schicht anschließt. Bedingt durch die Einbettung in Epoxidharz ist das Sauerstoff-Titan-Verhältnis teilweise zu Gunsten des Sauerstoffs verfälscht. Das Cokatalysatormetall wurde nur in den oberen 5  $\mu\text{m}$  der Schicht nachgewiesen. Man kann daraus schließen, dass es sich überwiegend an den Spitzen der  $\text{TiO}_2$ -Verästelungen abscheidet und nicht tief in die Schicht eindringt.

## 4 Zum Einfluss verschiedener Parameter auf die Aktivität

---

Die heterogene Katalyse stellt einen komplexen Vorgang aus mehreren Einzelschritten dar. Als Teil der Gesamtreaktion spielen die folgenden Vorgänge eine Rolle<sup>139</sup>:

- Diffusion der Edukte durch die äußere Grenzschicht (Filmdiffusion)
- Diffusion der Reaktanden in die Katalysatorporen zum aktiven Zentrum (Porendiffusion)
- Adsorption der Edukte an der Katalysatoroberfläche
- Reaktion zu den Produkten
- Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
- Diffusion der Produkte durch die Katalysatorporen nach außen (Porendiffusion)
- Diffusion der Produkte durch die äußere Grenzschicht (Filmdiffusion)

Betrachtet man die Photokatalyse als Spezialfall der heterogenen Katalyse, so stellt die Bildung des Elektron-Loch-Paares einen weiteren wichtigen Schritt dar. Allgemein gilt, dass die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion immer durch den langsamsten Vorgang bestimmt wird. Da in dieser Arbeit die Entwicklung des Katalysators das zentrale Thema ist, soll vor allem der Einfluss von Parametern, die sich auf die Adsorption und Desorption, sowie die Bildung des Elektron-Loch-Paares und die Reaktion an der Katalysatoroberfläche auswirken könnten, untersucht werden.<sup>IV</sup>

---

<sup>IV</sup> Untersuchungen zu den Diffusionsprozessen erfolgten im Rahmen der Dissertation von D. Keil

## 4.1 Das Substratmaterial

Zum Einfluss verschiedener Metallträger auf die Aktivität von  $\text{TiO}_2$ -Schichten existieren nur wenige veröffentlichte Ergebnisse. 2009 beschäftigte sich die Gruppe um Yao<sup>140</sup> mit der Aktivität von  $\text{TiO}_2$ -Filmen, die sowohl auf nichtmetallische wie auch auf metallische Substrate aufgebracht wurden. Für die Herstellung wurde das Trägermaterial in eine  $\text{TiO}_2$ -Suspension getaucht und nach langsamem Herausziehen folgte die Trocknung der so erzeugten Schichten. In ihrer Arbeit untersuchte die Gruppe um Yao<sup>140</sup> den Einfluss des verwendeten Substrates auf den Photoabbau von Methylorange. Nach 20 min UV-Licht-Bestrahlung konnten mit keramischem Substrat und mit Titansubstrat 60 %, bei Verwendung von Stahl- oder Aluminiumträgern ca. 50 % und mit Glas oder Glaskeramik nur 25 % bzw. 30 % der Ausgangssubstanz umgesetzt werden. Zur Erklärung dieser Unterschiede betrachteten die Autoren die elektronische Doppelschicht, die sich beim Kontakt des Titandioxids mit dem Substrat bildet. Dabei verfügen nichtmetallische Substrate wie Keramik über eine größere Bandlücke und ein niedrigeres Fermi-Niveau als  $\text{TiO}_2$ . Infolgedessen migrieren Elektronen vom Halbleiter zum Trägermaterial und es entsteht eine Verarmungszone im Randgebiet des  $\text{TiO}_2$ -Films. Diese kann während des photokatalytischen Prozesses als Elektronenfalle dienen.

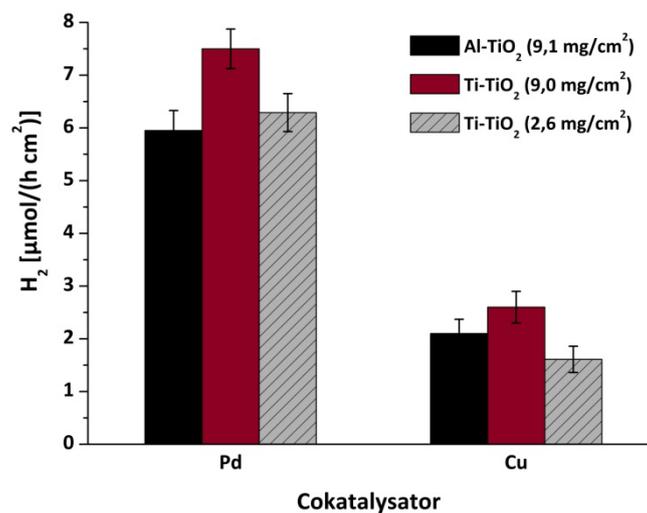
Anders verhält es sich bei den metallischen Substraten. Die Austrittsarbeit der Elektronen ist im Falle von Titan, Aluminium und Stahl kleiner als im Falle des Halbleiters. Beim Kontakt transferieren Elektronen zum Titandioxid, wo sich eine Anreicherungszone bildet. Diese kann während des Photoabbaus als Lochfalle fungieren und ist in Verbindung mit Titansubstrat, welches die niedrigste Austrittsarbeit der getesteten Metalle besitzt, am ausgeprägtesten.

Bei der photokatalytischen Wasserstoffherstellung sollten die Elektronen zu den Cokatalysatorpartikeln migrieren. Ein Substrat, welches als Lochfalle fungiert, wirkt sich daher förderlich, ein als zusätzliche Elektronenfalle funktionierendes Substrat negativ auf die Aktivität aus.

Der in dieser Arbeit verwendete SOLECTRO<sup>®</sup>-Prozess beinhaltet bereits die Fixierung des Titandioxids auf einem Metallträger. Dabei sind theoretisch alle Ventilmetalle, die über eine natürliche Oxidschicht verfügen, als Substrat geeignet. Untersuchungen zum photokatalytischen Schadstoffabbau zeigten, dass neben Titan- vor allem Aluminiumsubstrat großes Potenzial besitzt.<sup>11</sup> Aufgrund der unterschiedlichen Materialeigenschaften, wie z.B. der Leitfähigkeit, weichen die vorgegebenen Parameter für die SOLECTRO<sup>®</sup>-Beschichtung leicht voneinander ab. So ist für Aluminium eine deutlich höhere Spannung erforderlich. Für die Erzeugung von geschlossenen Schichten erfolgte der Beschichtungsprozess bei 360 V über eine Zeit von 90 s. Im Vergleich dazu wurden bei der Abscheidung auf Titan 180 V und 120 s vorgegeben. Da die auf

Aluminium erzeugten Schichten grobkörniger vorliegen, sind auch die Beladungen deutlich höher. Im Mittel wurden hier zur vollständigen Beschichtung des Substrats  $9 \pm 0,3 \text{ mg/cm}^2$  Titandioxid aufgebracht.

Um den Einfluss des Trägermaterials zu überprüfen, erfolgte die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von palladium- und kupferbeladenem SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub> auf Aluminium- bzw. Titansubstrat. Die Cokatalysatorbeladung betrug  $12,5 \pm 2 \text{ } \mu\text{g}$  ( $0,15 \pm 0,02 \text{ Gew.}\%$  bezogen auf  $2,7 \text{ mg/cm}^2 \text{ TiO}_2$ ). Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 33 gezeigt.



**Abbildung 33: Einfluss des Trägermaterials auf die photokatalytische Aktivität (Metallbeladung:  $12 \pm 2 \text{ } \mu\text{g}$ )**

Vergleicht man die Standardschichten miteinander, können etwa die gleichen Mengen Wasserstoff mit Titan- und Aluminiumsubstrat photokatalytisch gewonnen werden. Bei der gleichen Schichtstärke von  $9 \text{ mg/cm}^2 \text{ TiO}_2$  sind jedoch die Titandioxidschichten auf Aluminium mit  $6 \text{ } \mu\text{mol}/(\text{h cm}^2)$  etwas schlechter als die auf Titan mit  $7,5 \text{ } \mu\text{mol}/(\text{h cm}^2)$ . Dieses Ergebnis kann der Literatur entsprechend auf den stärkeren Einfluss des Titanmetalls auf die elektronische Struktur zurückgeführt werden.<sup>140</sup> Des Weiteren könnte aber auch die unterschiedliche Morphologie der Schichten Ursache für die geringere Wasserstoffbildung an den Schichten auf Aluminiumsubstrat sein.

Wirtschaftlich gesehen ist, trotz der kleineren Aktivität, Aluminium das interessantere Material. Im Vergleich zum Titan ist es um ein vielfaches günstiger. Die Rohstoffpreise betragen im

November 2009 für Aluminium 2000 USD/t und 4000 USD/t für Titan.<sup>141</sup> Bei diesem Unterschied fallen die Kosten für die höhere Beladung, den größeren Energieeintrag und die erforderliche effizientere Kühlleistung kaum ins Gewicht. Da aber Titansubstrat im kleinen Maßstab gerade durch die weniger aufwendige Kühlung im Labor einfacher zu handhaben ist, wurde es in dieser Arbeit standardmäßig verwendet. Für spätere Anwendungen bleibt Aluminium, gerade in Bezug auf die Optimierung der Herstellungskosten des Katalysators, als alternative Variante bestehen.

## 4.2 Die thermische Behandlung der Schichten

Direkt nach der SOLECTRO®-Abscheidung werden die Titandioxidschichten vor ihrem Einsatz als Photokatalysator unter Luftatmosphäre thermisch behandelt. Dabei kann die gewählte Temperatur Auswirkungen auf die Schichteigenschaften und damit auf die photokatalytische Aktivität haben. Um den Einfluss der Temperatur zu untersuchen, wurden die Proben jeweils bei Temperaturen von 20 ° bis 475 °C für eine Stunde thermisch behandelt. Die Aufheizzeit betrug jeweils eine halbe Stunde. Anschließend wurden  $0,15 \pm 0,2$  Gew.% Palladium als Metallbeladung über die Photoabscheidung aufgebracht und die Wasserstoffbildungsrate bestimmt.

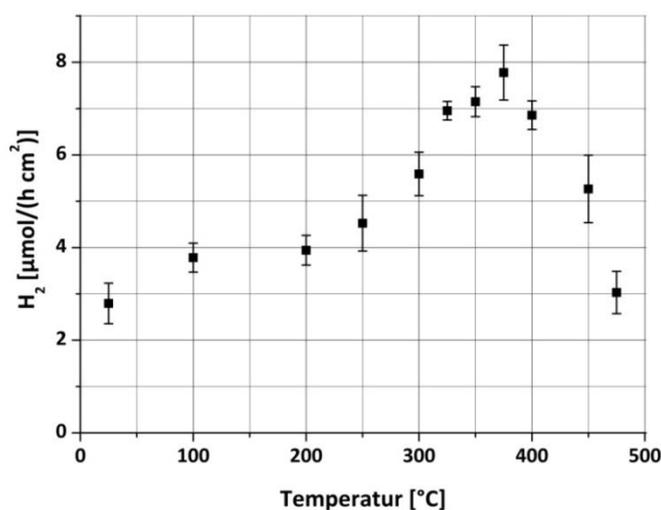
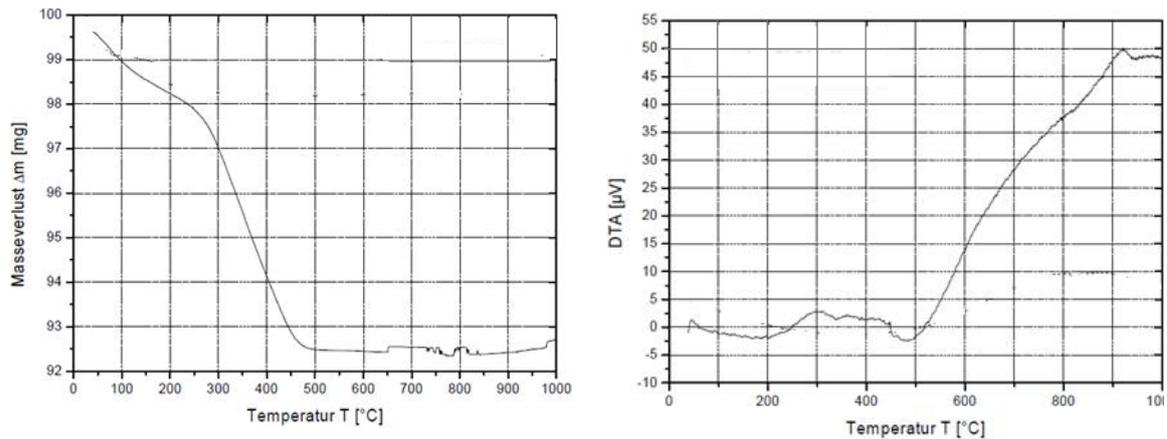


Abbildung 34: Einfluss der thermischen Behandlung auf die photokatalytische Aktivität

Die Ergebnisse in Abbildung 34 zeigen, dass mit den bei 375°C getemperten Schichten die beste photokatalytische Aktivität erzielt werden konnte. Während der thermischen Behandlung verändert sich die Farbe der Schicht von braun-grau zu fast weiß. Naheliegender ist, dass bedingt durch den Herstellungsprozess neben TiO<sub>2</sub> noch organische Reste vorhanden sind, die durch die thermische Behandlung oxidiert und in Form von CO<sub>2</sub> ausgetrieben werden. Dafür sprechen auch die Ergebnisse der Thermogravimetrie-Analyse und der Differenzthermo-Analyse, die Meyer<sup>98</sup> in ihrer Dissertation veröffentlichte (vgl. Abbildung 35). Die Messungen wurden unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt.



**Abbildung 35: Thermogravimetrie-Analyse (links) und Differenzthermo-Analyse (rechts) der SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schicht<sup>98</sup>**

Bis etwa 450 °C konnte ein Masseverlust von 7,5 % verzeichnet werden, der nach der Differenzthermo-Analyse einem exothermen Prozess, wie der Oxidation organischer Reste, zugeschrieben werden kann. Da sich diese vermutlich störend auf den photokatalytischen Prozess auswirken, zeigen sich die bei niedrigeren Temperaturen behandelten Schichten weniger aktiv.

Wählt man dagegen zu hohe Temperaturen, könnte die Abnahme der spezifischen Oberfläche ab 375°C einen signifikanten Einfluss auf die Aktivität ausüben.

Ab 500°C zeigt die Differenzthermo-Analyse einen exothermen Vorgang, der wahrscheinlich aus der Phasenumwandlung des Anatas zum thermisch stabileren Rutil resultiert. Da Anatas aufgrund seiner Bandstruktur die photokatalytisch aktivere Phase ist, kann diese Umwandlung die Aktivität ebenfalls negativ beeinflussen. Allerdings würde sich dieser Effekt erst bei höheren Temperaturen und nicht bereits im Bereich zwischen 400 und 500 °C bemerkbar machen.

### 4.3 Die Titandioxidbeladung

Gerade bei Titandioxidfilmen ist die Schichtdicke eine wesentliche Größe. Je höher die Titandioxidbeladung pro Fläche ist, desto mehr spielen die Eindringtiefe des Lichts oder die für die Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche eine Rolle.

Die Schichtdicke der SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schichten lässt sich über die Zeit der Beschichtung während des Herstellungsprozesses variieren. Um ihren Einfluss auf den photokatalytischen Prozess zu untersuchen, wurden auf diese Weise unterschiedliche Mengen an Titandioxid auf Titansubstrat in den Standardabmaßen abgeschieden. Da die Schichtdicke sehr ungleichmäßig und eine präzise Bestimmung damit nicht möglich ist, wurde an ihrer Stelle die abgeschiedene Titandioxidmasse pro Fläche eingesetzt (vgl. Abschnitt 3.1.2.2).

Untersucht wurden Titandioxidbeladungen von 0,38 mg/cm<sup>2</sup> bis 11,8 mg/cm<sup>2</sup>. Die Ergebnisse der photokatalytischen Aktivität bezogen auf die bestrahlte Fläche und auf die Masse an Titandioxid sind in Abbildung 36 dargestellt.

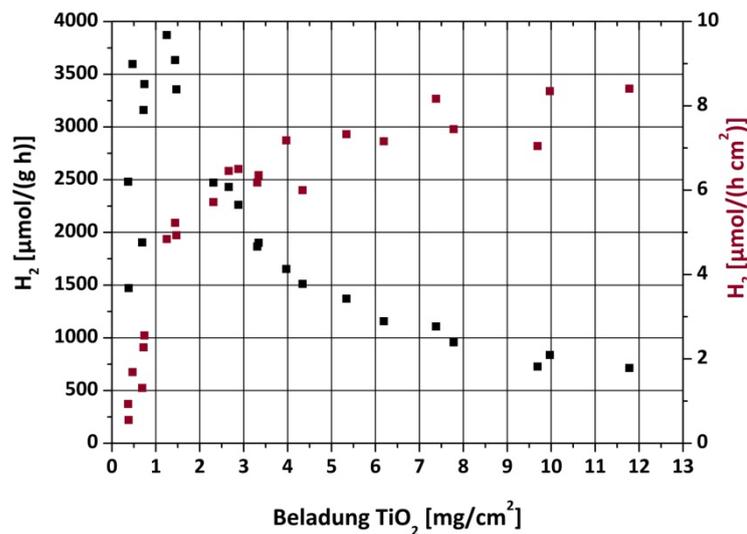


Abbildung 36: Einfluss der Titandioxidbeladung auf die photokatalytische Aktivität

Betrachtet man den Bereich  $< 1 \text{ mg/cm}^2$  steigt sowohl die flächenbezogene, wie auch die massenbezogene Aktivität des Katalysators über die Zunahme der Titandioxidbeladung stark an. Gerade bei diesen Werten kann die ungleichmäßige Beschichtung des Substrats eine Rolle spielen. Das als Lichtquelle eingesetzte Diodenarray ist auf die Schichtmitte fokussiert und zum Rand hin nimmt

die Strahlungsintensität ab. Bei geringen Mengen von abgeschiedenem Titandioxid liegt in der Mitte des Katalysators fast nur reines Substrat vor und lediglich der Rand ist mit dem Halbleiteroxid beladen. Je weiter die Fläche mit Titandioxid erschlossen wird, desto höher werden auch die Wasserstoffausbeuten.

Im Abschnitt 3.1.2.3 konnte gezeigt werden, dass die BET-Oberfläche mit zunehmenden Titandioxidbeladungen konstant bleibt oder sogar zunimmt. Das bedeutet, dass der Reaktion mit höherer Beladung mehr Oberfläche zur Verfügung steht. Zu Beginn könnte dieser Zusammenhang eine weitere Erklärung für die Aktivitätssteigerung sein.

Ab einer Titandioxidbeladung von ca.  $1,5 \text{ mg/cm}^2$  wirkt sich eine weitere Zunahme immer weniger dominant auf die photokatalytisch gewonnene Wasserstoffmenge pro Fläche aus. Bei der auf die Titandioxidmasse bezogenen Aktivität wird dieses noch deutlicher. Ab einer Titandioxidbeladung von ca.  $1 \text{ mg/cm}^2$  verringert sich hier die Aktivität pro Gramm Katalysator. Möglicherweise nimmt mit zunehmender Schichtdicke die Eindringtiefe des Lichts ab. Indem das Licht die Schicht nicht mehr vollständig durchdringt, kann nur noch ein Teil der Titandioxidmasse für die Absorption und die anschließende Generierung des Elektron-Loch-Paares genutzt werden. Des Weiteren zeigen Untersuchungen in Abschnitt 5.3.2, dass es durch die Zunahme der Schichtdicke zu einer Veränderung der Bandstruktur kommt, die ebenfalls Einfluss auf die Aktivität ausüben könnte.

#### 4.4 Die Metallbeladung

Ergebnisse aus der Literatur zeigen, dass in der Regel eine optimale Metallbeladung existiert, mit der die höchste photokatalytische Aktivität erzielt werden kann.<sup>100, 101, 103, 114, 117, 142</sup> Dabei wird der Wert für die optimale Beladung offenbar durch weitere Parameter beeinflusst, so dass je nach verwendetem Katalysator unterschiedliche Resultate erhalten werden. Mit Palladium als Cokatalysator konnten Bowker *et al.*<sup>101</sup> bei einer Beladung von 0,5 Gew.% und Sreethawong *et al.*<sup>100</sup> bei 1 Gew.% die besten Wasserstoffausbeuten realisieren. Untersuchungen zu der Abhängigkeit der Wasserstoffbildungsrate von der Kupferbeladung ergaben optimale Beladungen von 1,5 Gew.%<sup>100</sup> bzw. 7 Gew.% Kupfer<sup>87, 114</sup>. Diese Ergebnisse verdeutlichen noch einmal, dass die erhaltenen Werte meistens nur für den einen speziellen Fall gelten.

Der Anstieg der photokatalytischen Aktivität lässt sich mit der Zunahme der aktiven Oberfläche der Metallzentren erklären. Im Zusammenhang mit der optimalen Metallbeladung ist daher insbesondere die Aktivitätsabnahme mit höheren Metallgehalten ein viel diskutiertes Thema. Mögliche Ursachen dafür sind:

- die Agglomeration der Partikel führt zu einer geringeren Gesamtoberfläche der Metallpartikel<sup>101</sup>,
- durch zu hohe Beladungen gelangt zu wenig Licht an die Halbleiteroberfläche<sup>142</sup>,
- die Oxidationszentren am Halbleiter werden blockiert<sup>142</sup>,
- die räumliche Trennung der Ladungsträger wird verschlechtert, da die Reaktionszentren zu nah beieinander liegen<sup>100</sup>.

Um den Einfluss der Metallbeladung auf die photokatalytische Aktivität der SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schichten zu untersuchen, wurden mittels Photoabscheidung Proben mit unterschiedlichem Palladium- bzw. Kupfergehalt präpariert. Die Resultate der anschließend durchgeführten Umsetzung von Wasser und Methanol zu Wasserstoff sind in der Abbildung 37 dargestellt.

Im Gegensatz zu den publizierten Ergebnissen konnte in dem untersuchten Bereich keine Abnahme der Aktivität bei hohen Beladungen beobachtet werden. Zu Beginn steigt die Wasserstoffausbeute mit höheren Metallbeladungen an, bis sie schließlich ab ca. 0,15 Gew.% unter Berücksichtigung des Fehlerbereichs konstant bleibt.

Nach diesen Untersuchungen ergibt sich für die abgeschiedene Cokatalysatormenge ein optimaler Wert von 0,15 Gew.%. Ein größerer Metallgehalt würde die Kosten der Katalysatorherstellung erhöhen und zu keiner weiteren Aktivitätssteigerung führen.

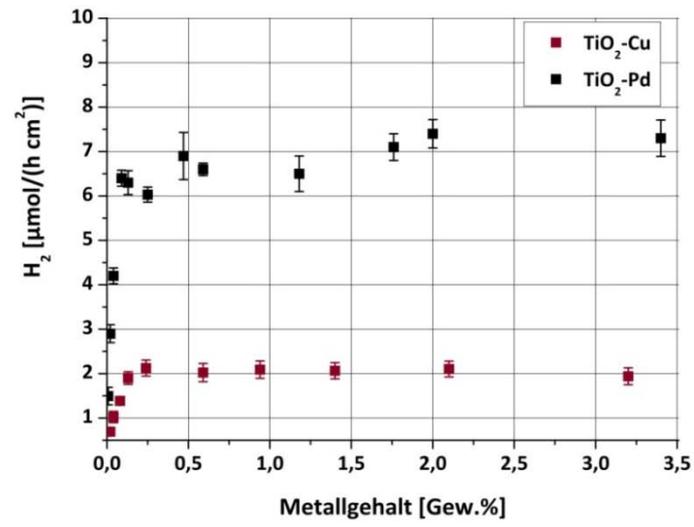


Abbildung 37: Einfluss der Metallbeladung auf die photokatalytische Aktivität

#### 4.5 Die photonische Effizienz in Abhängigkeit von der Lichtintensität

Bei photoinduzierten Prozessen, wie der Photokatalyse, ist der Energieaufwand meist eine beachtliche Größe. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die Lichtausnutzung zu optimieren. Eine Größe, um diese zu bestimmen, ist die Quantenausbeute. Sie berechnet sich nach Gleichung 15 aus dem Verhältnis der Zahl umgesetzter Moleküle zu der Zahl absorbierter Photonen bzw. der absorbierten Lichtintensität. Die Zahl der umgesetzten Moleküle entspricht der Abbaurrate.

$$\phi = \frac{n_s}{n_{ph}} = \frac{\frac{\Delta c}{\Delta t}}{I_{absorb}} \quad \text{Gleichung 15}$$

( $\Phi$  = Quantenausbeute;  $n$ = umgesetzte Moleküle;  $n_{ph}$ = absorbierte Photonen;  $c$ = Konzentration;  $t$ = Zeit;  
 $I_{absorb}$ = absorbierte Lichtenergie)

Da es an der Katalysatoroberfläche neben der Absorption von Licht auch zu Streuprozessen kommt, ist es schwer, die absorbierte Lichtintensität zu bestimmen. An ihrer Stelle wird daher häufig die photonische Effizienz verwendet, bei der die absolute Lichtintensität eingesetzt wird (vgl. Gleichung 16).<sup>143, 144</sup>

$$\zeta = \frac{\frac{\Delta n}{\Delta t}}{I_{abs}} \quad \text{Gleichung 16}$$

( $\zeta$ = photonische Effizienz;  $\Delta n/\Delta t$ = Abbaurrate;  $I_{abs}$ = absolute Lichtintensität)

Die absolute Lichtintensität berechnet sich nach Gleichung 17 aus der eingestrahelten Lichtintensität. Diese kann mittels UV-Meter bestimmt werden.

$$I_{abs} = \frac{I_w \cdot A}{N_A \cdot E_{ph}} \quad \text{Gleichung 17}$$

( $I_{abs}$ = absolute Lichtintensität;  $I_w$ = flächenbezogene Lichtintensität;  $A$ = bestrahlte Fläche;  $N_A$ = Avogadrokonstante;  
 $E_{ph}$ = Energie eines Photons)

Für die Bestimmung der exakten Lichtintensität und damit auch der photonischen Effizienz ist die Verwendung von monochromatischem Licht Voraussetzung. Um die photonische Effizienz der

SOLECTRO®-Katalysatoren zu berechnen, wurde mit UV-LEDs der Firma Nichia gearbeitet. Diese emittieren annähernd monochromatisches Licht bei  $365 \pm 5$  nm (vgl. Abbildung 38).

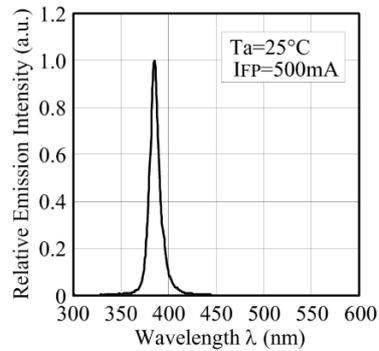


Abbildung 38: Emissionsspektrum der UV-LEDs (NSCU033AT der Firma Nichia)

Zunächst wurde die photokatalytisch erzeugte Wasserstoffmenge der Standardkatalysatoren bei unterschiedlichen Lichtintensitäten bestimmt. Die Einstellung der Intensitäten erfolgte über den Abstand zu den als Lichtquelle genutzten Dioden. Das Ergebnis ist in Abbildung 39 dargestellt und zeigt eine Steigerung der photokatalytischen Aktivität mit zunehmender Lichtintensität.

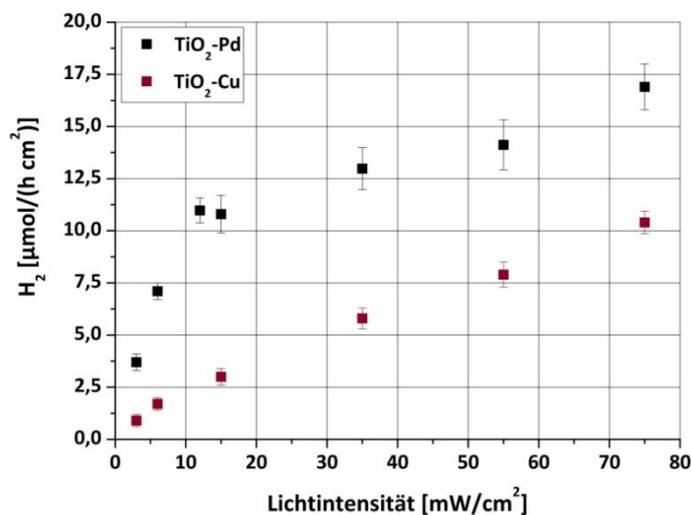
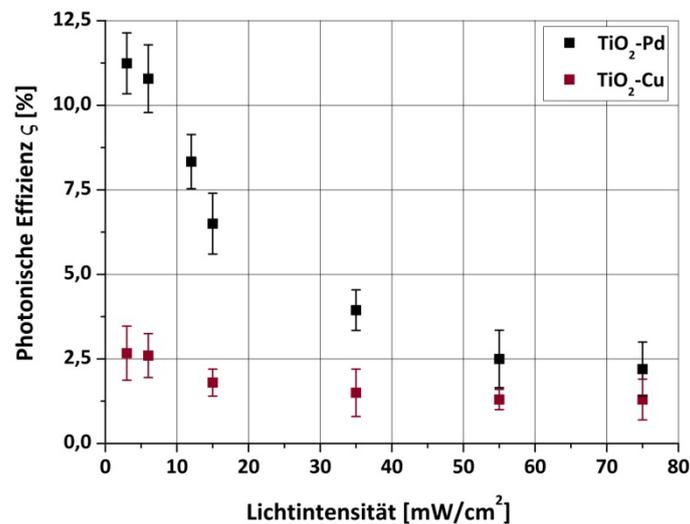


Abbildung 39: Die photokatalytische Aktivität in Abhängigkeit von der Lichtintensität (Metallbeladung  $0,15 \pm 0,02$  Gew.%)

Für die Berechnung der photonischen Effizienz wurde an Stelle der Abbaurate die Wasserstoffbildungsrate eingesetzt. Abbildung 40 zeigt die Ergebnisse. Daraus ist zu entnehmen, dass die Lichtenergie bei geringen Intensitäten besser genutzt werden kann als bei höheren. Bei einer Intensität von  $3 \text{ mW/cm}^2$  konnte so eine beachtliche photonische Effizienz von 11,2 % ermittelt werden. In der Literatur wurden in Bezug auf die Wasserstoffbildungsrate bisher keine Ergebnisse veröffentlicht. Für den Abbau von Methanol zu Formaldehyd, der dem ersten Teilschritt der an den SOLECTRO®-Schichten ablaufenden Reaktion entspricht, konnten photonische Effizienzen von 0,48-5,7 %<sup>145</sup> für reines Titandioxid und von 6,2-10,2 %<sup>146</sup> für metallbeladenes Titandioxid ermittelt werden.



**Abbildung 40: Die photonische Effizienz in Abhängigkeit von der Lichtintensität (Metallbeladung  $0,15 \pm 0,02 \text{ Gew.}\%$ )**

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass mit steigender Lichtintensität der Anteil, der für die Bildung des Wasserstoffs genutzt werden kann, abnimmt. Ursachen sind die Zunahme der Streu- und Reflexionsprozesse am Katalysator sowie die vermehrt stattfindenden Rekombinationsprozesse. Auch hier spielt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine wesentliche Rolle. Elektronen und Löcher können nur in der Anzahl für die Redoxprozesse genutzt werden, in der auch Reaktanden an der Katalysatoroberfläche adsorbiert vorliegen. Die Diffusions- und Sorptionsprozesse könnten hier die entscheidenden Faktoren sein.

## 5 Die Langzeitaktivität des Katalysators

### 5.1. Versuchsbeschreibung

Für die Langzeitversuche wurden SOLECTRO®-Schichten mit 16,5 mg  $\text{TiO}_2$  auf Titansubstrat in den Abmaßen 1,5 cm x 6,5 cm als Katalysatoren verwendet. Die Cokatalysatorbeladung betrug 0,2 Gew.%. Zusammen mit der Reaktionslösung wurden der Katalysator und 13 mL der Reaktionslösung  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  (1:1 v/v) in das Reaktionsgefäß - ein 34,3 mL Reagenzglas aus Borosilikat - gegeben. Die Bestimmung der Langzeitaktivität erfolgte zum einen mit den Diodenarrays der Firma Innotas, welche auch in den Kurzzeitexperimenten eingesetzt wurden und zum anderen mit der Sonne als Lichtquelle. Die Versuchsaufbauten sind in Abbildung 41 dargestellt.



a) Versuchsaufbau mit dem Diodenarray der Firma Innotas als Lichtquelle (Dioden: NSCU033AT der Firma Nichia)



b) Versuchsaufbau mit Sonnenenergie als Lichtquelle

Abbildung 41: Versuchsaufbauten zur Bestimmung der Langzeitaktivität

Um konstante Bedingungen zu gewährleisten, erfolgte die Bestrahlung mit dem Diodenarray bei einer definierten Lichtintensität von  $15 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . Der Abstand zwischen dem Diodenarray und der Katalysatorschicht betrug 1,3 cm. Die Bestrahlung erfolgte durchgängig über den gesamten Zeitraum. Vor der jeweiligen Bestimmung der photokatalytischen Aktivität wurde die Reaktion kurz unterbrochen und 5 Minuten lang Argon durch die Reaktionslösung geleitet, um gelöste Gase

zu entfernen. Die Zeit der anschließenden Messung betrug 2 Stunden, wobei stündlich die Entnahme einer 250  $\mu\text{L}$  Probe erfolgte. Zur Auswertung wurde jeweils die gemessene Aktivität, mit Ausnahme der nach 20 Minuten ermittelten Anfangsaktivität, nach 2 Stunden aufgetragen. Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte nach jeder Messung.

Bei Verwendung der Sonne als Lichtquelle wurde der Versuch nachts und am Wochenende unterbrochen. Vor einer neuen Messung der photokatalytischen Aktivität erfolgte über einen Zeitraum von 5 Minuten das Durchleiten von Argon. Da die Lichtintensität im Tagesverlauf natürlichen Schwankungen unterworfen ist, wurde diese während des Experiments stündlich im UV-A-Bereich (320 nm-400 nm), der für die Photoanregung genutzt werden kann, bestimmt.

## 5.2 Das Diodenarray als Lichtquelle

Mit den verwendeten palladiumbeladenen Standardkatalysatoren wurde die Langzeitaktivität über einen Zeitraum von mehreren Monaten untersucht. In Abbildung 42 ist der Aktivitätsverlauf über die Laufzeit von 2800 h (ca. 117 Tage) dargestellt.

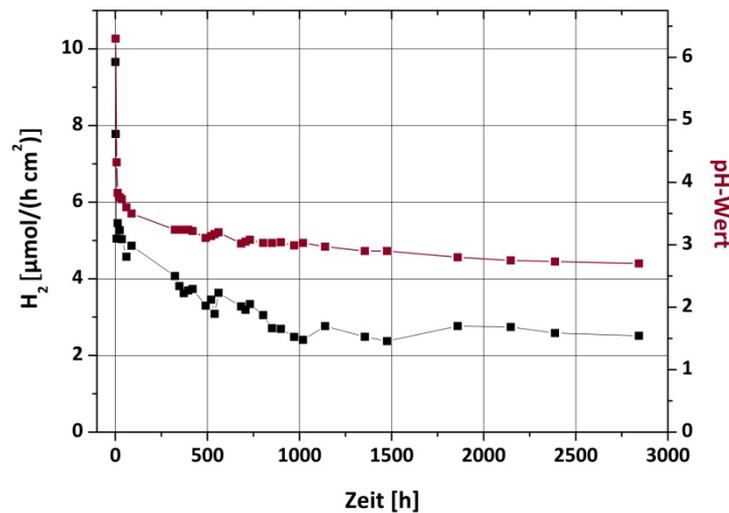
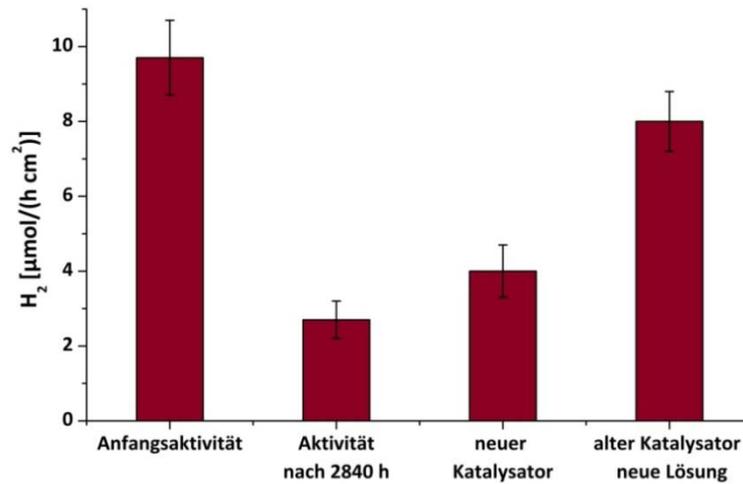


Abbildung 42: Langzeitaktivität des Pd-TiO<sub>2</sub>-Katalysators über einen Zeitraum von 2800 h

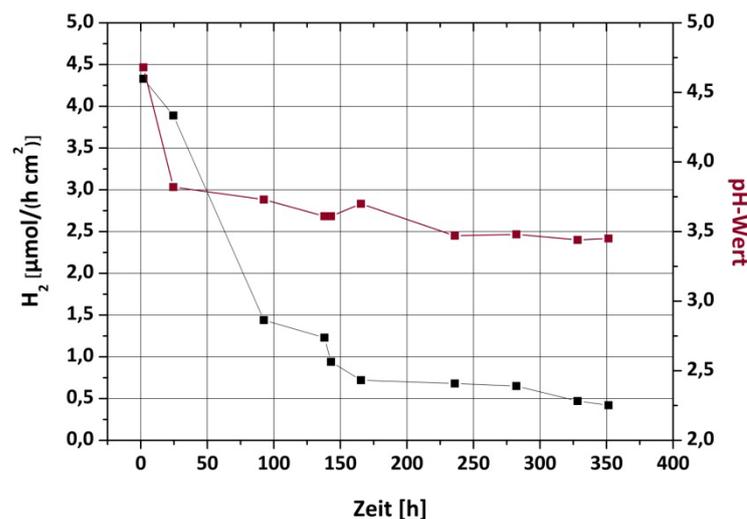
In den ersten 12 h ist ein starker Abfall der Aktivität von anfangs 9,7 µmol/(h cm<sup>2</sup>) auf 5,5 µmol/(h cm<sup>2</sup>) zu beobachten. Nach 80 h ist die Wasserstoffproduktion auf 5 µmol/(h cm<sup>2</sup>) gesunken. Im weiteren Verlauf der Messung fällt sie nur noch leicht ab und pendelt sich schließlich nach 850 h bei ca. 2,7 µmol/(h cm<sup>2</sup>) ein. Interessant ist, dass die Veränderung des pH-Wertes einen ähnlichen zeitlichen Verlauf zeigt. Für einen Zusammenhang zwischen der Abnahme der Wasserstoffausbeute und der Veränderung der Reaktionslösung sprechen auch die in Abbildung 43 gezeigten Ergebnisse.

Die photokatalytische Aktivität wurde in einer zweistündigen Messung zum einen nach der Auswechslung des Katalysators und zum anderen mit dem alten Katalysator und einer neuen Lösung bestimmt. Dabei konnte nach der Auswechslung der Lösung mit einer Wasserstoffausbeute von 8 µmol/(h cm<sup>2</sup>) eine zur Anfangsaktivität vergleichbare Ausbeute erreicht werden. Die Verwendung eines neuen Katalysators brachte im Vergleich dazu eine geringere Aktivitätssteigerung.



**Abbildung 43: Die photokatalytische Aktivität des TiO<sub>2</sub>-Pd-Katalysators nach Auswechslung des Katalysators bzw. der Reaktionslösung im Anschluss an das Langzeitexperiment**

Mit den kupferbeladenen SOLECTRO®-Schichten erfolgte eine analoge Messung über einen kürzeren Zeitraum von 350 h (vgl. Abbildung 44). Diese weist einen ähnlichen Verlauf der photokatalytischen Aktivität auf, wie er mit den palladiumbeladenen Proben bestimmt wurde. Auch hier konnte durch die Auswechslung der Lösung eine Aktivität von 4,0 μmol/(h cm<sup>2</sup>) erreicht werden, die in der gleichen Größenordnung wie die Anfangsaktivität liegt.



**Abbildung 44: Verlauf der photokatalytischen Aktivität des Cu-TiO<sub>2</sub>-Katalysators über einen Zeitraum von 350 h**

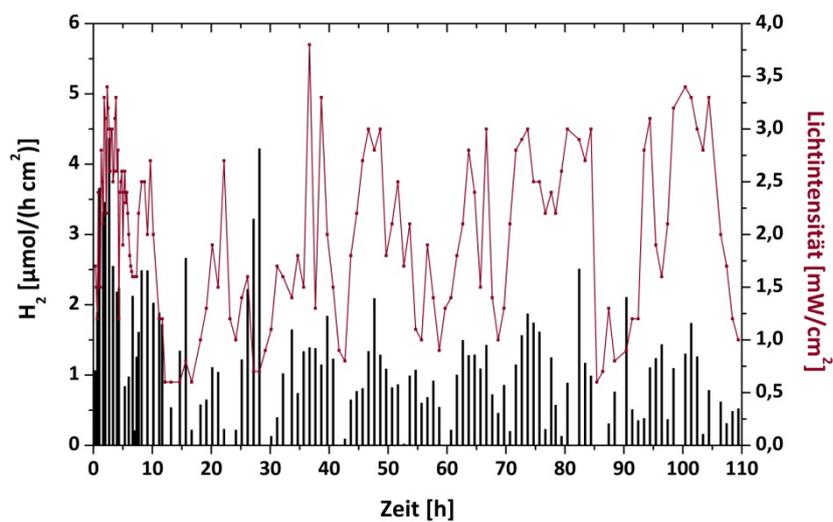
Um zu überprüfen, ob es über den Zeitraum der Messung zu einem Auswaschen der Cokatalysatorpartikel kommt, wurde nach Ende des Experiments der Metallgehalt ermittelt. Das Ergebnis zeigt, dass der Kupfer- bzw. der Palladiumgehalt der Katalysatoren mit den Werten von Vergleichsproben übereinstimmte, bei denen die Analyse direkt nach der Photoabscheidung erfolgte (vgl. Tabelle 11). Ein Auswaschen, als mögliche Ursache für Aktivitätsverluste, kann demnach ausgeschlossen werden. Erst ab Werten unter 0,15 Gew.% spielt die Cokatalysatorbeladung eine Rolle (vgl. Abschnitt 4.4).

**Tabelle 11: Cokatalysatorgehalt nach Ende der Langzeitversuche im Vergleich zu Proben vor der Photokatalyse**

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Pd [µg]</b>	<b>Pd [Gew.%]</b>	<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Cu [µg]</b>	<b>Cu [Gew.%]</b>
<b>Vergleichsprobe 1</b>	31	0,19	<b>Vergleichsprobe 1</b>	29	0,18
<b>Vergleichsprobe 2</b>	37	0,22	<b>Vergleichsprobe 2</b>	38	0,23
<b>Vergleichsprobe 3</b>	35	0,21	<b>Vergleichsprobe 3</b>	33	0,2
<b>Probe nach Langzeitversuch</b>	32	0,19	<b>Probe nach Langzeitversuch</b>	34	0,2
<b>Mittelwert</b>	33,8±2,8	0,20±0,02	<b>Mittelwert</b>	33,5±3,7	0,20±0,02

### 5.3 Die Sonne als Lichtquelle

Da zum Betreiben des Diodenarrays 31,7 kJ/h benötigt werden, ist es insbesondere für die Verwendung von Wasserstoff als Energieträger sinnvoll, Sonnenenergie für die Photoanregung zu nutzen. Über einen Zeitraum von 100 h erfolgten daher Untersuchungen mit der Sonne als Lichtquelle. Dabei konnten an sonnigen Tagen im UV-A-Bereich Lichtintensitäten von  $3 \text{ mW/cm}^2$  erreicht werden. Abbildung 45 zeigt das Ergebnis des Experiments.



**Abbildung 45: Langzeitaktivität des  $\text{TiO}_2$ -Pd Katalysators mit der Sonne als Lichtquelle**

Bei Intensitäten von  $2,5\text{-}3 \text{ mW/cm}^2$  konnten zu Beginn bis zu  $4 \text{ µmol/(h cm}^2)$  Wasserstoff produziert werden, nach 80 h noch etwa  $2 \text{ µmol/(h cm}^2)$ . Diese Aktivität entspricht 43 % der zum selben Zeitpunkt mit dem Diodenarray erreichten Aktivität von  $4,6 \text{ µmol/(h cm}^2)$ . In der folgenden Abbildung 46 werden die Wasserstoffbildungsraten zu ausgewählten Zeitpunkten, an denen die Lichtintensität der Sonne zwischen  $2,5$  und  $3 \text{ mW/cm}^2$  betrug, vergleichend dargestellt.

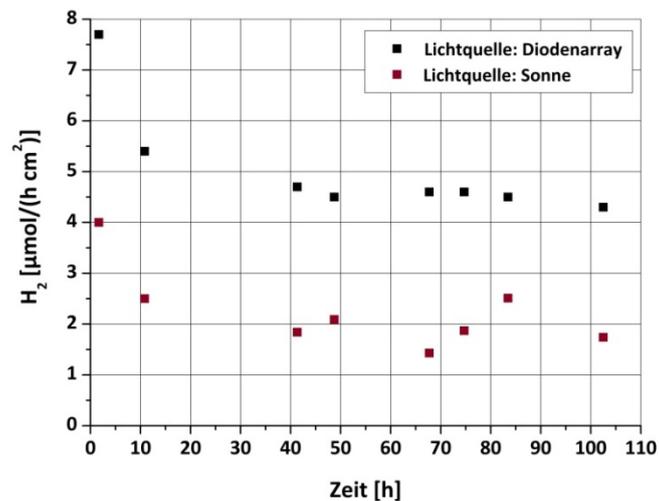


Abbildung 46: Vergleich zwischen dem Diodenarray und der Sonne als Lichtquelle

Da die Reaktionen zu den Zeitpunkten unterschiedlich weit fortgeschritten waren, wurde für einen direkten Vergleich beider Experimente nach Abbruch des Versuchs das UV-A-Diodenarray (mit  $15 \text{ mW/cm}^2$ ) als Lichtquelle eingesetzt. Die restlichen Reaktionsbedingungen blieben unverändert. Dabei konnte eine Aktivität von  $6,5 \text{ } \mu\text{mol}/(\text{h cm}^2)$  erreicht werden, die 3,25 fache Menge der mit Sonnenenergie produzierten Wasserstoffmenge.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass selbst mit der geringen Strahlung im UV-A-Bereich die photokatalytische Wasserstoffgewinnung mit Sonnenlicht realisiert werden kann. Verwendet man an Stelle des Reagenzglases einen Quarzglasreaktor, wie für die übrigen Kurzzeitexperimente, kann die photokatalytische Anfangsaktivität mit Sonnenlicht an SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Pd sogar auf  $6 \text{ } \mu\text{mol}/(\text{h cm}^2)$ <sup>v</sup> gesteigert werden. Um diese Aktivität mit den Diodenarrays zu realisieren, wird eine Lichtintensität von  $6 \text{ mW/cm}^2$  benötigt. Der Unterschied resultiert daraus, dass die Schichten mit Sonnenlicht gleichmäßiger ausgeleuchtet werden, wohingegen bei der Verwendung von Dioden der Rand der Schichten weniger stark bestrahlt wird.

---

<sup>v</sup> bei einer Lichtintensität von  $3 \text{ mW/cm}^2$  im UV-A-Bereich

## 6 Die Lage der Energiebänder

---

Um ein Verständnis für die ablaufenden photokatalytischen Prozesse zu entwickeln, ist es entscheidend, die Bandstruktur des Photohalbleiters zu kennen. Für die photokatalytische Wasserstoffdarstellung ist es erforderlich, dass das Leitungsband über dem Redoxpotenzial des Wasserstoffs liegt und das Valenzband unter dem Redoxpotenzial des Sauerstoffs. Die Größe der Bandlücke gibt an, wie viel Energie in Form von Licht für die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares notwendig ist.

Bei einem n-Halbleiter wie  $\text{TiO}_2$  entspricht das Flachbandpotenzial näherungsweise der unteren Kante des Leitungsbandes. Bei diesem speziellen Potenzial ist das elektrostatische Potenzial innerhalb des ganzen Halbleiters konstant und die Bänder liegen unverbogen, also flach, vor. Es kommt dem Potenzial des Ladungsnullpunktes bei Metallen gleich.

Zur Bestimmung des Flachbandpotenzials werden derzeit hauptsächlich zwei Methoden verwendet: zum einen die Mott-Schottky-Methode<sup>147</sup> und zum anderen die Suspensionsmethode nach Roy *et al.*<sup>148,149</sup>, bei der die Photospannung in Abhängigkeit vom pH-Wert in Anwesenheit eines Elektronenakzeptors bestimmt wird. Insgesamt ist die Bestimmung des Flachbandpotenzials, insbesondere von porösen und mischkristallinen Oberflächen, ein durchaus komplexer und fehlerbehafteter Prozess. Dieses wird auch durch die inhomogene Datenlage in der Literatur belegt. Neben dem zu bestimmenden Material und der Methode selbst spielen der pH-Wert und eine Reihe von messtechnischen Parametern eine große Rolle für den Erfolg der jeweiligen Methode.

Eine weitere wichtige Information zur Bestimmung der Lage der Energiebänder liefert die Größe der Bandlücke. Sie kann aus dem diffusen Reflexionsspektrum des Halbleiters ermittelt werden. Zuletzt ergibt sich aus der Summe der unteren Kante des Leitungsbandes und der Bandlückenenergie die Lage der oberen Valenzbandkante.

In den folgenden Abschnitten sollen die hier genannten Methoden ausführlicher beschrieben werden.

## 6.1 Methoden zur Bestimmung des Flachbandpotenzials

### 6.1.1 Mott-Schottky-Methode

#### 6.1.1.1 Theoretische Grundlagen

Bei der Mott-Schottky-Methode handelt es sich um Kapazitätsmessungen, welche mit Hilfe der Mott-Schottky-Gleichung (siehe Gleichung 19) ausgewertet werden. Dabei spielen die Vorgänge an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolytlösung eine entscheidende Rolle. Tritt eine Halbleiterelektrode mit einer Elektrolytlösung in Wechselwirkung, entsteht an der Grenzschicht eine Potenzialdifferenz, die durch den Transfer von Ladung ausgeglichen wird. Die Potenzialänderung geschieht dabei fast ausschließlich in der Grenzschicht des Halbleiters, da hier die Dichte freier Ladungsträger in der Regel deutlich unter der der Elektrolytlösung liegt (siehe Abbildung 47).<sup>20</sup>

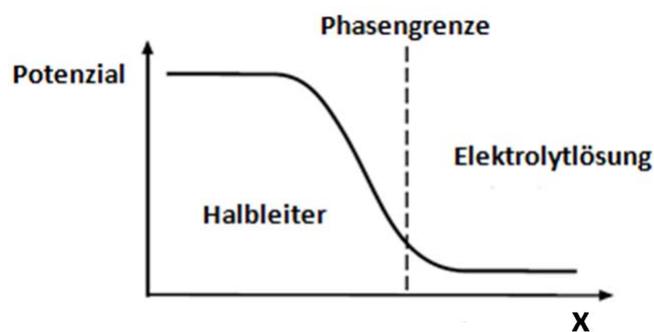


Abbildung 47: Schematischer Potenzialverlauf an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt<sup>20</sup>

In der Randschicht eines n-Halbleiters können in diesem Zusammenhang 3 typische Zustände auftreten, die in Abbildung 48 zusammengefasst sind.

Ist die Grenzfläche eines Halbleiters frei von Überschussladung, tritt der Fall des Nullladungspotenzials (Flachbandpotenzial) ein.<sup>20, 150</sup> Dieses ist der Fall, wenn das Potenzial der Elektrolytlösung mit dem des Halbleiters übereinstimmt.

Von einem anodischen Potenzial spricht man, wenn das Fermi-Niveau des Elektrolyten niedriger als das des Halbleiters ist und sich durch den Elektronentransfer an der Halbleiteroberfläche eine positive Überschussladung ausbildet (Verarmungsschicht). Diese wird an der Grenzfläche durch negative Elektronen aus der Elektrolytlösung ausgeglichen. Aufgrund der Verarmung an

Leitungsbandelektronen in der Randschicht verbiegen sich die Bänder mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche hin zu niedrigeren Energien.<sup>150, 151</sup>

Im Gegensatz dazu herrscht bei einem kathodischen Potenzial ein Elektronenüberschuss in der Grenzschicht des Halbleiters. Diese Schicht wird auch als Anreicherungsschicht bezeichnet. Die Ausdehnung der Bandverbiegung ist kleiner als bei der Verarmungsschicht und nimmt mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche an Energie zu.<sup>150, 152</sup>

Was hier für einen n-Halbleiter ausführlich beschrieben wurde, gilt analog bei Umkehrung der angelegten Spannung auch für einen p-Halbleiter.<sup>20</sup>

Bezeichnung	Verteilung der Ladungsträger	Bandverbiegung im Halbleiter	Potenzialverlauf im Halbleiter
Flachband-potenzial			
Anodisches Potenzial			
Kathodisches Potenzial			

Abbildung 48: Grenzschichten eines n-Halbleiters bei Kontakt mit einer Elektrolytlösung ( $E_{LB}$ : Energie Leitungsband,  $E_F$ : Energie Fermi-Niveau,  $E_{VB}$ : Energie Valenzband)<sup>150, 20</sup>

In der Randschicht eines Halbleiters entsteht durch den Ladungstransfer eine Raumladungszone, die als Kondensator betrachtet werden kann. Die Gesamtkapazität setzt sich aus der in Reihe geschalteten Kapazität  $C_{HL}$  des Halbleiters und der Kapazität  $C_{LM}$  der Elektrolytlösung an der Phasengrenze (Helmholtzschicht) zusammen (siehe Gleichung 18). Die Kapazität der diffusen Doppelschicht wird hier vernachlässigt (Modell nach Gouy, Chapman und Stern).

$$\frac{1}{C_{gesamt}} = \frac{1}{C_{HL}} + \frac{1}{C_{LM}}$$

Gleichung 18

*( $C_{HL}$ : Kapazität des Halbleiters;  $C_{LM}$ : Kapazität der Elektrolytlösung an der Grenzfläche (Helmholtzschicht))*

Da die Leitfähigkeit eines Halbleiters und damit seine Raumladungskapazität sehr viel niedriger ist als die Kapazität der Lösung, dominiert sie das gesamte kapazitive Verhalten. Unter Verarmungsbedingungen gilt für  $1/C^2$  die Mott-Schottky-Gleichung (Gleichung 19).

$$\frac{1}{C^2} = \left( \frac{2}{e_0 N_D \epsilon \epsilon_0} \right) \left( -\Delta\Phi - \frac{k_B T}{e_0} \right); \Delta\Phi = E - E_{FB}$$

Gleichung 19

*( $\epsilon$ : Dielektrizitätskonstante;  $\epsilon_0$ : elektrische Feldkonstante;  $e_0$ : Elementarladung;  $N_D$ : Donordichte;  $E$ : angelegtes Potenzial;  $E_{FB}$ : Flachbandpotenzial;  $k_B$ : Boltzmann-Konstante;  $T$ : Temperatur)*

Für die Bestimmung des Flachbandpotenzials bestimmt man  $1/C^2$  in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Diese legt das Potenzial und damit das Fermi-Niveau der Elektrolytlösung fest. Zu Beginn der Messung wird ein kathodisches Potenzial angelegt. Infolgedessen gleicht sich das Fermi-Niveau des Halbleiters an das veränderte Potenzial des Elektrolyten an und es kommt zur kathodischen Verbiegung der Energiebänder.<sup>vi</sup> An der Grenzfläche sind diese nach unten verbogen, so dass die Elektronen zur Oberfläche hin beschleunigt werden und sich dort anreichern (vgl. Abbildung 49). Zwischen dem Halbleiter und dem Elektrolyten kann ein Ladungsaustausch stattfinden (Strom kann fließen). Man spricht daher bei einem kathodischen Potenzial von der Durchlassrichtung. Eine Kapazität ist in diesem Fall nicht messbar.

---

<sup>vi</sup> Sobald der Photohalbleiter in die Elektrolytlösung eintaucht gleicht sich das Fermi-Niveau des Halbleiters an das des Elektrolyten an. Verändert sich das Potenzial des Elektrolyten, wirkt sich dieses unmittelbar auf die Lage des Fermi-Niveaus des Halbleiters aus.

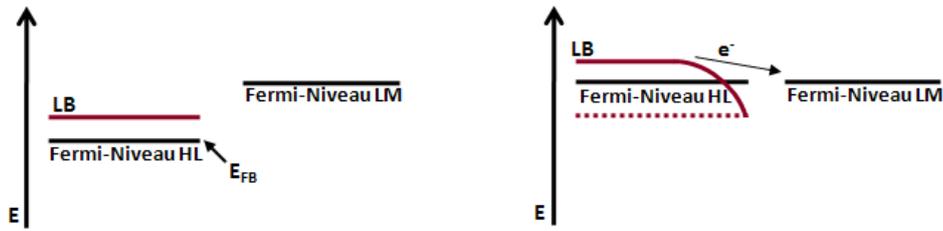


Abbildung 49: Anlegen eines kathodischen Potentials (links), Fermi-Niveaus vorm Kontakt des Halbleiters mit der Elektrolytlösung (rechts), Bandverbiegung nach dem Angleichen beider Fermi-Niveaus ( $E_{FB}$ =Flachbandpotential; LB=Leitungsband)

Die angelegte Spannung wird im weiteren Verlauf der Messung sukzessive erhöht. Sobald das Flachbandpotential, bei dem das angelegte Potential dem Fermi-Niveau des Halbleiters entspricht, durchschritten wird, kommt es zur anodischen Verbiegung der Energiebänder. Die Oberfläche verarmt an Ladungsträgern, da die Energiebänder zur Oberfläche nach oben verbogen sind. Die Grenzfläche sperrt. Die Elektronen können die Potenzialbarriere nicht überwinden (vgl. Abbildung 50). Mit zunehmendem anodischen Potenzial wächst auch die Verarmungszone. Da diese dem Abstand  $d$  eines Plattenkondensators gleichzusetzen ist, nimmt die Kapazität ab und  $1/C^2$  zu.

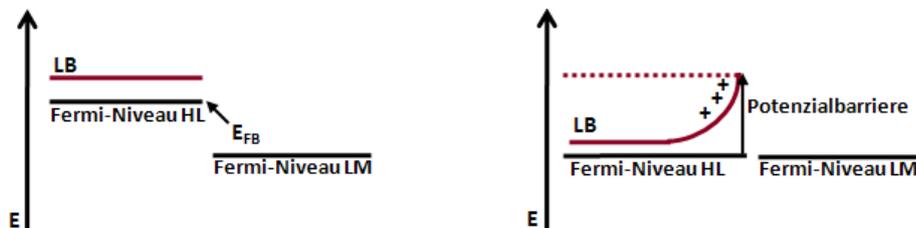


Abbildung 50: Anlegen eines anodischen Potentials (links) Fermi-Niveaus vorm Kontakt des Halbleiters mit der Elektrolytlösung (rechts) Ausbildung der Potenzialbarriere nach dem Angleichen beider Fermi-Niveaus ( $E_{FB}$ =Flachbandpotential; LB=Leitungsband)

Durch Auftragung von  $1/C^2$  über dem angelegten Potenzial erhält man den sogenannten Mott-Schottky-Plot. Für einen perfekten n-Halbleiter, einen Einkristall mit einem einzelnen Donorlevel, erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen der reziproken Raumladungskapazität  $C^{-2}$  und dem angelegten Potenzial  $V$  über den Bereich, in dem aufgrund der Verarmungsbedingungen die Mott-Schottky-Beziehung gilt.<sup>153</sup> Das Flachbandpotential kann aus  $E_0$ , welches durch Extrapolation

der Geraden aus dem Abzissenabschnitt der x Achse erhältlich ist, berechnet werden (siehe Gleichung 20).<sup>147</sup>

$$E_{FB} = E_0 - \frac{k_B T}{e_0} \quad \text{Gleichung 20}$$

*( $E_{FB}$ : Flachbandpotenzial;  $E$ : angelegtes Potenzial;  $k_B$ : Boltzmann-Konstante;  $T$ : Temperatur;  $e_0$ : Elementarladung)*

Sobald jedoch amorphe oder polykristalline Titandioxidfilme vorliegen, findet man nur in einem ersten Abschnitt beginnend bei  $C^{-2} = 0$  einen linearen Zusammenhang. Danach fällt der Anstieg mit steigendem Potenzial ab. Ursache hierfür kann die Anzahl mehrerer Donorlevel<sup>154</sup> sein oder ein durch die Schichtdicke limitiertes Wachstum der Raumladungszone.<sup>155</sup> Die Bestimmung des Flachbandpotenzials erfolgt in diesem Fall durch Extrapolation des linearen Bereiches.<sup>156</sup>

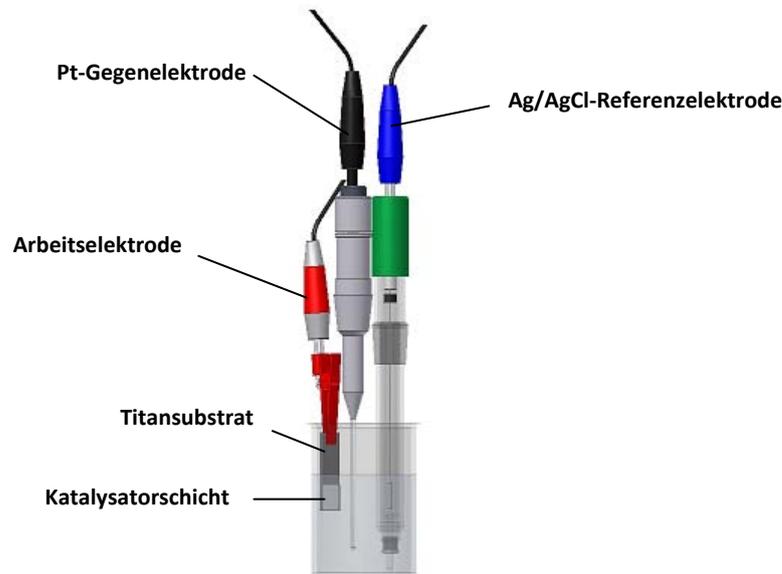
Bedingt durch eine hohe Konzentration an Donorleveln und Oberflächenzuständen kann es zu einer Frequenzabhängigkeit der Raumladungskapazität kommen. Um dieses zu überprüfen, sollten Mott-Schottky-Plots immer bei unterschiedlichen Frequenzen aufgenommen werden.

### 6.1.1.2 Versuchsdurchführung

Bei der Bestimmung des Flachbandpotenzials nach Mott-Schottky werden Kapazitätsmessungen mit Hilfe der Mott-Schottky-Gleichung ausgewertet. Die Halbleiterelektrode dient dabei als Arbeitselektrode. Kriek<sup>157</sup> konnte in seinen Arbeiten erstmals zeigen, dass die SOLECTRO®-Schichten aufgrund ihrer mechanischen Stabilität sowie ihrer elektrochemischen und physikalischen Eigenschaften - trotz ihrer Porosität - als Elektrodenmaterial geeignet sind. Für diese Messungen wird daher die auf Metall fixierte SOLECTRO®-Schicht (1 cm x 1 cm TiO<sub>2</sub>-Schicht auf 3 cm x 1 cm Titansubstrat) direkt als Arbeitselektrode betrieben. Weitere Bestandteile des Versuchsaufbaus sind eine Pt-Gegenelektrode und eine Ag/AgCl- Referenzelektrode (3 M KCl). Als Elektrolyt dienen 40 mL einer 1 M KCl Lösung in einem 100 mL Becherglas. Die Elektroden werden in den Elektrolyten eingetaucht, wobei sich die Arbeitselektrode nur mit dem TiO<sub>2</sub>-beschichteten Drittel in der Lösung befinden sollte. Der Versuchsaufbau ist in der Abbildung 51 dargestellt.

Für die Bestimmung des Flachbandpotenzials nach Mott-Schottky wird die Kapazität mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie an einem Elektrochemiestand mit PGSTAT20 (Potentiostat/Galvanostat) der Firma Autolab® (eco chemie) bestimmt. Die Messungen können

mit Hilfe der Software FRA Version 2.1 (Frequency Response Analysis) direkt in die Mott-Schottky-Plots umgewandelt werden.



**Abbildung 51: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Flachbandpotenzials nach Mott-Schottky**

## 6.1.2 Suspensionsmethode

### 6.1.2.1 Theoretische Grundlagen

Die Suspensionsmethode zur Bestimmung des Flachbandpotenzials wurde erstmals 1983 von Bard *et al.*<sup>158</sup> veröffentlicht und 1994 von Roy *et al.*<sup>148</sup> weiter modifiziert. Sie basiert auf der Messung der Photospannung in Abhängigkeit vom pH-Wert und in Anwesenheit eines Elektronenakzeptors, beispielsweise Methylviologen oder 1,1'-Bis( $\beta$ -hydroxyethyl)-4,4'-bipyridinium-dihexafluorophosphat. Dabei sollte der Elektronenakzeptor ein pH-unabhängiges Redoxpotenzial besitzen. Um das Fermi-Niveau des Halbleiters zu variieren, wird die pH-Abhängigkeit des Flachbandpotenzials von oxidischen Halbleitern wie Titandioxid genutzt. Sobald das Fermi-Niveau des Titandioxids höher als das Redoxpotenzial des Indikators (I) liegt, ist ein photogenerierte Elektron in der Lage  $I^{2+}$  zu einem farbigem  $I^{+\bullet}$ -Radikalkation zu reduzieren. Am Umschlagspunkt entspricht das Redoxpotenzial des Indikators dem Flachbandpotenzial.

Die pH-Abhängigkeit oxidischer Halbleiter wurde bereits in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben.<sup>159, 160, 161</sup> Die Oberfläche des Titandioxids hat amphoterer Charakter, so dass sich

sowohl Protonen wie auch Hydroxidionen anlagern können. Beim Kontakt mit einem protischen Lösungsmittel wie Wasser kommt es durch die starke Wechselwirkung zur pH-Wert-Abhängigkeit der Energiebänder und des Flachbandpotenzials. Verschiebt sich der pH-Wert ins Saure, trägt die Oberfläche des Halbleiters positive Ladung und das Potenzial in der Grenzschicht wird verringert. Dieses führt zu einer anodischen Verschiebung der Energiebänder und damit zu einer Erniedrigung des Flachbandpotenzials. Liegt der pH-Wert dagegen oberhalb des isoelektrischen Punktes, wird das Potenzial des Halbleiters durch die Anlagerung von negativen Hydroxidionen erhöht. Es kommt zu einer kathodischen Verschiebung des Flachbandpotenzials.<sup>162</sup> Allgemein lässt sich die pH-Wert-Abhängigkeit mit folgender Gleichung 21 beschreiben.

$$E_{FB}(pH = x) = E_{FB}(pH = 0) - kx \quad \text{Gleichung 21}$$

( $E_{FB}(pH=x)$ : Flachbandpotenzial bei  $pH=x$ ;  $E_{FB}(pH=0)$ : Flachbandpotenzial bei  $pH=0$ )

Die Energiebänder des Titandioxids werden bei der hier vorgestellten Methode über den pH-Wert der Suspension so lange kathodisch verschoben, bis das Fermi-Niveau und das Redoxpotenzial des Elektronenakzeptors die gleiche Energie haben. In Folge der Migration der Elektronen zum Indikator kommt es zum sprunghaften Anstieg der Photospannung sowie zum Farbumschlag. Ein typischer Kurvenverlauf der Photospannung in Abhängigkeit vom pH-Wert ist in Abbildung 52 in idealisierter Form dargestellt.

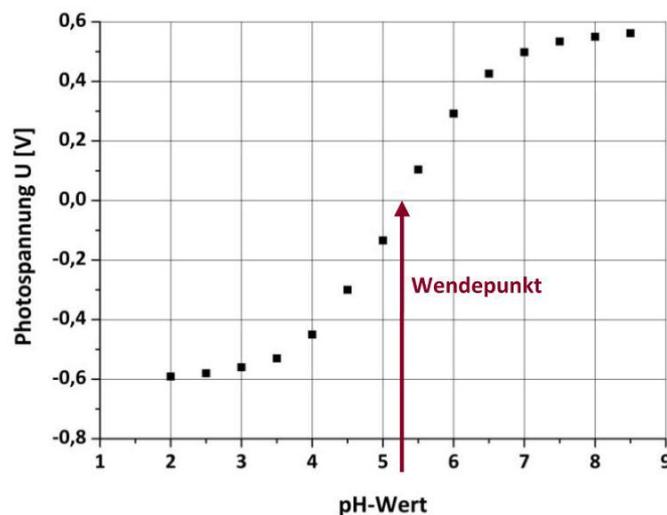


Abbildung 52: Idealisierter Verlauf der Photospannung in Abhängigkeit vom pH-Wert

Das Flachbandpotenzial für den pH-Wert am Umschlagspunkt kann anschließend aus dem Wendepunkt der Photospannung-pH-Wert-Kurve abgeschätzt werden. Es entspricht an diesem Punkt dem Redoxpotenzial des Indikators. Setzt man diesen Wert in Gleichung 14 ein, erhält man die folgende Gleichung 22, mit deren Hilfe sich das Flachbandpotenzial für weitere pH-Werte kalkulieren lässt.

$$E_{FB}(pH = x) = E_{I^{2+/+}}^0 + k(pH_{WP} - x) \quad \text{Gleichung 22}$$

*( $E_{FB}(pH=x)$ : Flachbandpotenzial bei  $pH=x$ ;  $E_{I^{2+/+}}^0$ : Redoxpotenzial des Indikators;  $k$ : Konstante;  $pH_{WP}$ : pH-Wert, bei dem der Potentialsprung erfolgt)*

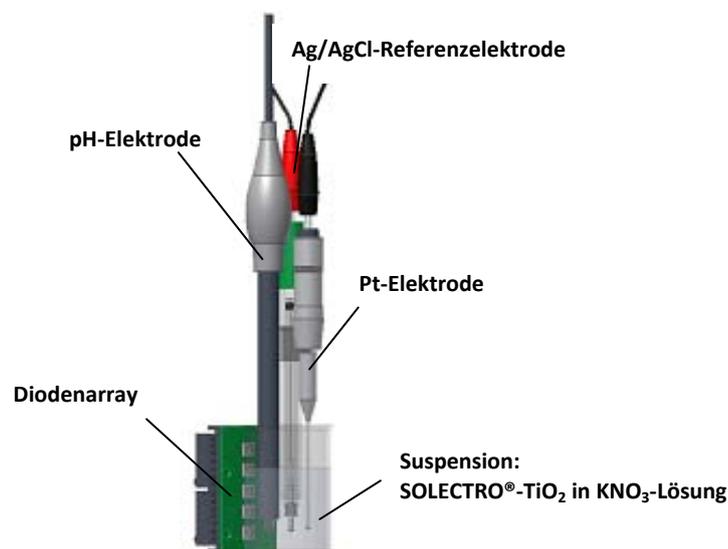
Für diese Berechnung muss der Faktor  $k$  bekannt sein, wobei in vielen Fällen der in der Literatur beschriebene Wert von 0,059 V verwendbar ist. Um  $k$  experimentell zu bestimmen, sind verschiedene Möglichkeiten publiziert worden. Nach Roy *et al.*<sup>148</sup> kann dafür der Anstieg des Strom-Spannungs-Graphen oberhalb des Wendepunktes genutzt werden. Des Weiteren ist es möglich, den Photostrom gegen den pH-Wert zu messen und  $k$  aus dem beginnenden Anstieg zu berechnen.<sup>158</sup> Eine andere Möglichkeit wurde von Kisch *et al.*<sup>163</sup> veröffentlicht. Sie ermittelten  $k$  durch Variation des Elektronenakzeptors aus dem linearen Zusammenhang zwischen dem pH-Wert des Wendepunktes und dem Redoxpotenzial des Elektronenakzeptors. In dieser Arbeit erfolgt die Bestimmung von  $k$  für die SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schichten über die Messung des Flachbandpotenzials bei verschiedenen pH-Werten nach der Mott-Schottky-Methode.

### 6.1.2.2 Versuchsdurchführung

Die Titandioxidprobe (50 mg bis 100 mg) wird zusammen mit 15 mg des Elektronenakzeptors (Methylviologen für P25 bzw. 1,1'-Bis(β-hydroxyethyl)-4,4'-bipyridinium-dihexafluorophosphat für SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>) in 50 ml 0,1 M KNO<sub>3</sub>-Lösung gegeben, eine Minute mit Ultraschall behandelt und unter Rühren 30 min mit Ar begast. Für die Messung werden eine Ag/AgCl-Referenzelektrode, eine Pt-Gegenelektrode, ein Voltmeter sowie ein pH-Meter benötigt, die in die Suspension eintauchen. Auch während der Messung wird weiterhin Argon über die Suspension geleitet. Zu Beginn erfolgt die Zugabe einer HCl-Lösung, um einen pH-Wert von ca. 2 einzustellen. Als Lichtquelle für die Bestrahlung der Suspension dient ein Diodenarray (Firma Innotas; Dioden der Firma Nichia: 365 nm ± 5 nm). Die Lichtintensität im Becherglas wurde mit einem UV-Meter

direkt an der inneren Glaswand gemessen und konnte mit  $75 \text{ mW/cm}^2$  bestimmt werden. In Abbildung 53 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Nach Beginn der Bestrahlung und nachdem sich die entsprechende Photospannung eingestellt hat, wird das Potenzial abgelesen und notiert. Die pH-Wert-Erhöhung erfolgt schrittweise zunächst unter Verwendung einer  $0,1 \text{ M NaOH}$ -Lösung und später mit einer schwächer konzentrierten Lösung um jeweils  $0,5 \text{ pH-Einheiten}$ . Zu den pH-Werten werden die entsprechenden Potentiale abgelesen.

An einem bestimmten Punkt treten mit der Erhöhung des pH-Wertes eine Färbung der Lösung und ein deutlicher Potentialsprung auf. Nach diesem wird noch mindestens 3 Messpunkte weiter titriert. Zuletzt erfolgt aus dem erhaltenen Kurvenverlauf die Bestimmung des Wendepunktes mit Hilfe von *Mathcad*.



**Abbildung 53: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Flachbandpotenzials nach der Suspensionsmethode**

### 6.1.3 Vergleich beider Methoden

Ein großer Vorteil der Mott-Schottky-Methode gegenüber der Suspensionsmethode ist die relativ kurze Messzeit. Man benötigt für die Bestimmung des Flachbandpotenzials etwa 15 Minuten pro Probe, wohingegen die Messung der Photospannung in Abhängigkeit vom pH-Wert ca. 2 Stunden in Anspruch nimmt. Zudem ist es bei der Suspensionsmethode teilweise schwierig, den Farbumschlag zu erkennen, vor allem bei den eher gräulich gefärbten SOLECTRO®-Proben.

Da in der photokatalytischen Wasserstofferzeugung überwiegend pulverförmige Katalysatoren eingesetzt werden, eignet sich die Suspensionsmethode zum Vergleich von beispielsweise P25  $\text{TiO}_2$  mit SOLECTRO<sup>®</sup>- $\text{TiO}_2$ . Allerdings ist die Gewinnung von pulverförmigem SOLECTRO<sup>®</sup>- $\text{TiO}_2$  in ausreichenden Mengen für diese Messung sehr aufwendig. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass es durch das mechanische Abkratzen des Titandioxids zu Veränderungen kommt.

Da trägerfixierte Schichten bei der Mott-Schottky-Methode direkt gemessen werden können, ist diese für die Untersuchung des SOLECTRO<sup>®</sup>- $\text{TiO}_2$ -Katalysators besser geeignet. Der Versuchsaufbau ist jedoch kostenaufwendiger als bei der Suspensionsmethode.

## 6.2 Diffuse Reflexionsspektroskopie als Methode zur Bestimmung der Bandlückenenergie

Ursprünglich wurde die diffuse Reflexionsspektroskopie genutzt, um den so genannten Weißgehalt von Deckfarben, Papier- oder Textilproben zu ermitteln.<sup>164</sup> Mittlerweile gilt diese Methode als Standardtechnik zur Bestimmung der Absorptionseigenschaften von Materialien. Die diffuse Reflexion ist als Teil der Gesamtreflexion des Lichts von der regulären Reflexion zu unterscheiden. Reguläre Reflexion tritt bei spiegelnden Oberflächen auf und kann durch die geometrischen Reflexionsgesetze beschrieben werden. Dagegen lässt sich die Eigenschaft eines undurchsichtigen Körpers, für das menschliche Auge farbig zu erscheinen, auf seine wellenlängenabhängige, diffuse Rückstrahlung zurückführen. Dabei erscheint der Körper, je nachdem welche Lichtfrequenzen absorbiert oder reflektiert werden, in einer anderen Farbe. Die Strahlung dringt in die Schicht ein, wird zum Teil absorbiert und gelangt nach mehrfacher Streuung zurück an die Oberfläche, wo sie detektiert werden kann.<sup>98</sup>

Um aus einer Reflexionsmessung das diffuse Reflexionsspektrum zu ermitteln, muss der Anteil an regulärer Reflexion so gering sein, dass er vernachlässigt werden kann. Eine Photometerkugel ist nicht nur in der Lage, die reflektierte Strahlung zu verstärken, sondern trennt auch den regulären Anteil vom diffusen Anteil.

Abbildung 54 zeigt den schematischen Aufbau eines Spektrometers mit Photometerkugel.

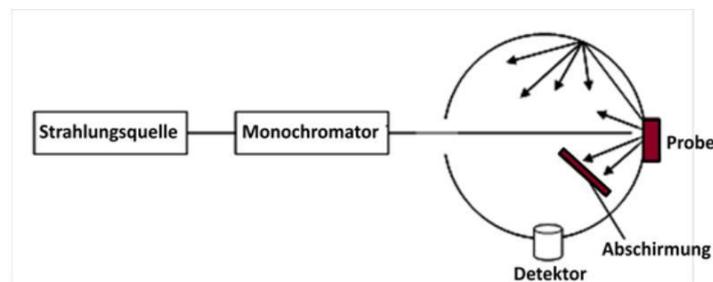


Abbildung 54: Aufbau eines Spektrometers mit Photometerkugel

Die Photometerkugel besteht aus Metall und ist innen mit einer hoch reflektierenden, weißen Farbe, einem Puder wie Bariumsulfat oder mit weißer Thermoplastik beschichtet. Bei der Reflexionsmessung ist die Probe ein Teil der Kugel und wird mit einem gerichteten Lichtstrahl unter einem festen Winkel zu ihrer Flächennormalen bestrahlt. Von der Probenoberfläche wird

die Strahlung reflektiert, in der Photometerkugel gebündelt und fällt diffus auf den Detektor. Als Referenzwert dient ein Weiß-Standard, der zu Beginn an Stelle der Probe gemessen wird.

Aus dem diffusen Reflexionsspektrum der gemessenen Probe kann man erkennen, welche Wellenlängen reflektiert und welche absorbiert werden. Der Wert ab dem die Strahlung nicht mehr vollständig absorbiert wird und die Reflexion einsetzt, entspricht der Grenzwellenlänge. Um diese zu erhalten, legt man eine Ausgleichsgerade durch den beginnenden Anstieg der Reflexionskurve und berechnet den Schnittpunkt mit der Basislinie.<sup>[165]</sup>

Bereits 1900 befasste sich Max Planck mit der Strahlungsverteilung schwarzer Körper. Aus seinen Untersuchungen konnte er schlussfolgern, dass die Emission und Absorption von Strahlung nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft in so genannten Quanten erfolgen. Die Energie eines solchen Quants ist dabei proportional zu seiner Frequenz  $\nu$  (siehe Gleichung 23). Kurzwelliges Licht ist somit energiereicher als länger welliges Licht.

$$E = h \nu$$

Gleichung 23

Nutzt man den Zusammenhang zwischen Frequenz und Wellenlänge, ergibt sich die Gleichung 24. Aus dieser kann die zur Grenzwellenlänge der Probe zugehörige Bandlückenenergie berechnet werden.

$$E = \frac{h c}{\lambda}$$

Gleichung 24

## 6.3 Energiebänder des Katalysators

### 6.3.1 SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>

Im Folgenden sollen die Ergebnisse zum Flachbandpotenzial in Abhängigkeit vom pH-Wert für die reinen SOLECTRO®-Schichten (TiO<sub>2</sub>-Beladung 2,5 mg/cm<sup>2</sup>) vorgestellt werden. Die Bandlücke wird nicht vom pH-Wert beeinflusst, so dass sie unabhängig davon über die diffuse Reflexion der Probe ermittelt werden konnte.

Die Bestimmung des Flachbandpotenzials bei verschiedenen pH-Werten erfolgte nach der Mott-Schottky-Methode. Um die als Elektrolyt verwendete KCl-Lösung auf den entsprechenden pH-Wert einzustellen, wurde HCl bzw. KOH zugegeben. Für pH 4,7 und 12 sind die entsprechenden Mott-Schottky-Plots in Abbildung 55 dargestellt.

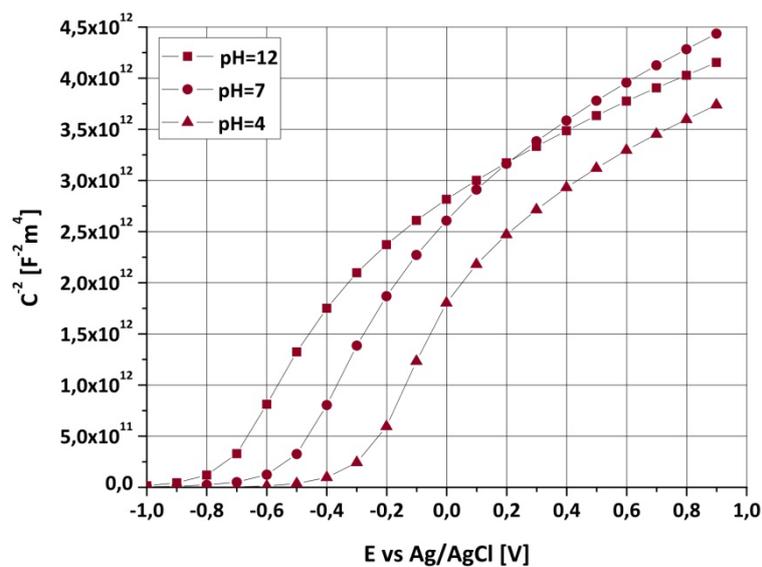
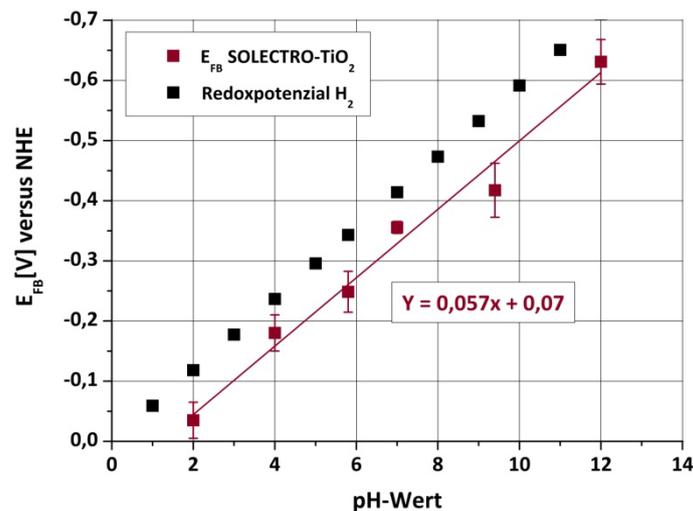


Abbildung 55: Mott-Schottky-Plots der SOLECTRO®-Schichten bei verschiedenen pH-Werten.

Die Auswertung dieser Mott-Schottky-Plots ergab die in Abbildung 56 dargestellte pH-Wert-Abhängigkeit des Flachbandpotenzials. Es wurden nur die Messungen bei 1000 Hz berücksichtigt, da hier die wenigsten Fehlmessungen auftraten.<sup>VII</sup> Für den Faktor  $k$  konnte so ein Wert von

<sup>VII</sup> Im Rahmen des Messfehlers stimmen die bei unterschiedlichen Frequenzen ermittelten Ergebnisse gut überein. Im Anhang A3.5 sind die Mott-Schottky-Plots bei 1000, 100 und 10 Hz an einer Beispielmessung gezeigt.

0,057 V erhalten werden. Der Unterschied zu dem theoretischen Wert von 0,059 V wird größtenteils auf Messungenauigkeiten zurückgeführt. Andererseits müssen aber auch Einflüsse der Oberflächenladungen berücksichtigt werden. Ist zum Beispiel ein hoher Überschuss an negativen bzw. positiven Ladungsträgern vorhanden, kann es zu Abweichungen vom Nernst'schen Verhalten kommen.<sup>159</sup>



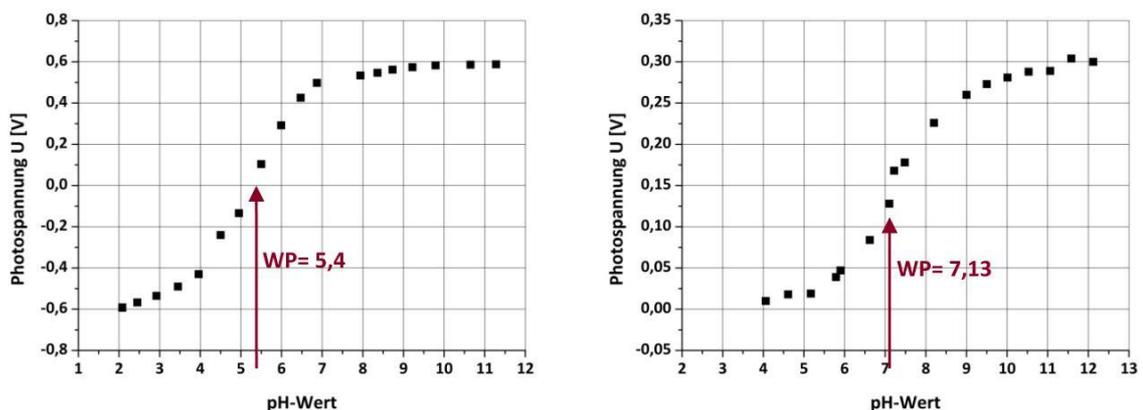
**Abbildung 56: Redoxpotenzial des Wasserstoffs und das Flachbandpotenzial der SOLECTRO®-Schichten bei verschiedenen pH-Werten**

Für die photokatalytische Erzeugung von Wasserstoff ist es notwendig, dass das Leitungsbandpotenzial energetisch über dem Redoxpotenzial des Wasserstoffs liegt. Da sich das Flachbandpotenzial und somit die untere Leitungsbandkante der reinen SOLECTRO®-Titandioxidschicht um 0,112 V unter dem Redoxpotenzial des Wasserstoffs befindet, ist diese Bedingung nach den experimentellen Befunden in Abbildung 56 nicht erfüllt.<sup>viii</sup> Dennoch konnte in Untersuchungen zur photokatalytischen Wasserstoffgewinnung eine geringe Aktivität von 0,24  $\mu\text{mol}/(\text{h cm}^2)$  nachgewiesen werden. Ein Grund hierfür kann sein, dass es sich bei dem Leitungsbandpotenzial um keinen diskreten Energiezustand handelt, sondern um mehrere Energieniveaus. Diese können zusammen als eine Art Band angesehen werden, in welchem auch oberhalb der unteren Leitungsbandkante erlaubte Energiezustände existieren.

<sup>viii</sup> Das Redoxpotenzial des Wasserstoffs wurde für die einzelnen pH-Werte nach der Nernst'schen Gleichung berechnet.

Eine weitere Erklärung für die Aktivität der unbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schichten ist, dass die elektrochemischen Messungen keine absoluten Ergebnisse liefern. Vielmehr geben sie einen Anhaltspunkt über die Höhe des Flachbandpotenzials und ermöglichen unter gleichen Messbedingungen den Vergleich von verschiedenen Proben.

Zur Bestätigung der nach der Mott-Schottky-Methode erhaltenen Ergebnisse erfolgten mit der von Roy *et al.* entwickelten Suspensionsmethode zusätzliche Untersuchungen. Mit diesem Verfahren wurde auch das Flachbandpotenzial von P25 Titandioxid der Firma Degussa bestimmt, um die Vergleichsmöglichkeit zu einem viel verwendeten Material zu erhalten. Als Redoxindikator diente für die Messungen von P25 Methylviologen (MV), welches sich bei den SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten jedoch als ungeeignet erwies, da mit ihm kein Umschlagpunkt ermittelt werden konnte. Dieses Resultat lieferte einen Hinweis darauf, dass das Redoxpotenzial von Methylviologen (-0,455 V) selbst bei hohen pH-Werten über dem Flachbandpotenzial des SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxids liegt. Aus diesem Grund wurde mit einem anderen Indikator dem 1,1'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-4,4'-bipyridinium-dihexafluorophosphat gearbeitet, dessen Potenzial -0,399 V beträgt. (Die Synthesevorschrift für diesen Indikator ist im Anhang A2.3 zu finden). Ein typischer Verlauf der Photospannung über dem pH-Wert ist für beide Proben in Abbildung 57 zu finden.



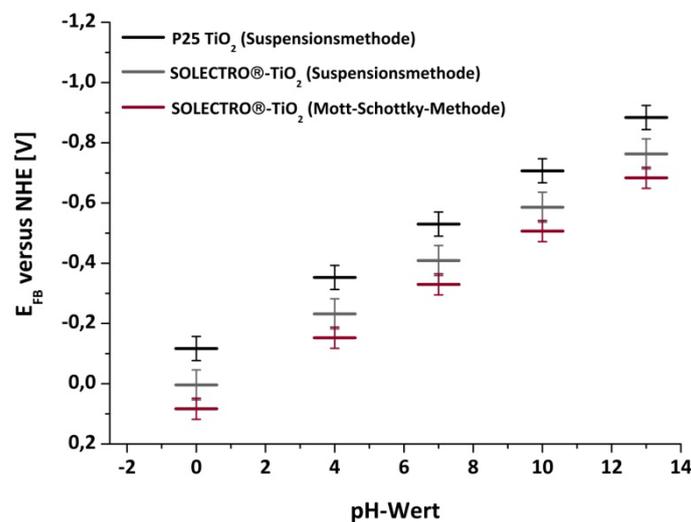
**Abbildung 57: Verlauf der Photospannung über dem pH-Wert:**

links: P25 mit MV als Indikator; rechts: SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub> mit 1,1'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-4,4'-bipyridinium-dihexafluorophosphat

Die aus den Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse zum Flachbandpotenzial sind in der Abbildung 58 zusammengefasst. Für die unterschiedlichen pH-Werte wurde für k der theoretische Wert von

0,059 V angenommen. Als Flachbandpotenzial ergab sich für das unbeladene Titandioxid bei pH 7 nach der Mott-Schottky-Methode ein Wert von -0,356 V und nach der Suspensions-Methode von -0,409 V. Trotz der elektrochemischen Messungen nach unterschiedlichen Verfahren stimmen diese Ergebnisse in sehr guter Näherung überein.

Vergleicht man die nach der Suspensionsmethode erhaltenen Ergebnisse von P25 Titandioxid (-0,53 V) und SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub> (-0,41 V) miteinander, so liegt letzteres 0,12 V niedriger. Dieses Resultat kann wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Rutil-Anatas-Verhältnisse der Proben zurückgeführt werden.



**Abbildung 58: Flachbandpotenzial des SOLECTRO®-Titandioxids und des P25 Titandioxids bei verschiedenen pH-Werten**

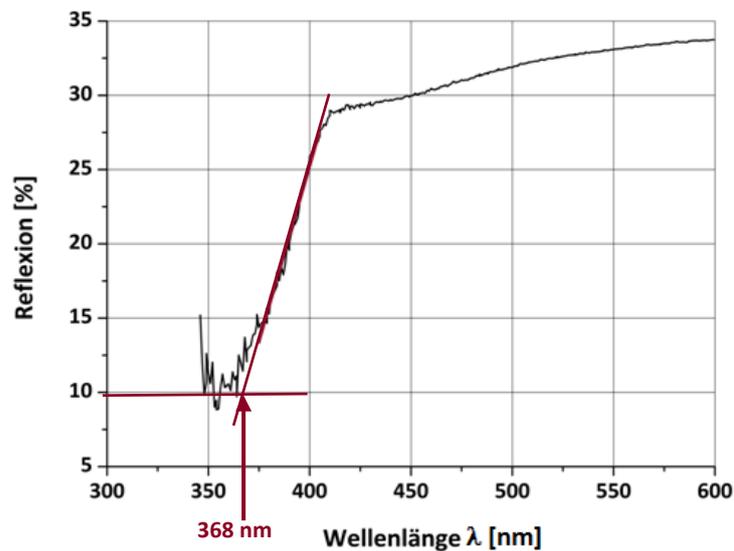
Insgesamt liegt der Wert für P25 bei einem pH-Wert von 7 in guter Näherung zu dem von Kisch *et al.* mit der Suspensionsmethode ermittelten Wert von -0,580 V.<sup>163</sup>

In der Regel zeigt die Literatur eine eher inhomogene Datenlage und damit die Sensibilität der Verfahren, aber auch der Thematik. Je nach Veröffentlichung schwankt das Flachbandpotenzial bei pH 7 von P25 TiO<sub>2</sub> zwischen -0,255 V und -0,58 V. Diese Datenlage verdeutlicht noch einmal, dass es nur möglich ist, Trends für ein Material und nie absolute Werte zu ermitteln. Voraussetzung dafür ist die Verwendung eines Verfahrens und einer sehr präzisen Durchführung. In der Tabelle 12 sind die veröffentlichten Ergebnisse für das Flachbandpotenzial des P25 Titandioxids zusammengefasst. Um den Wert für pH 7 zu berechnen, wurde auch an dieser Stelle für  $k$  ein Wert von 0,059 V angenommen.

Tabelle 12: Veröffentlichte Ergebnisse für das Flachbandpotenzial von P25 TiO<sub>2</sub> (Degussa)

Methode	E <sub>FB</sub> [V]	pH-Wert	Referenzelektrode	E <sub>FB</sub> [V] vs. NHE pH 7	Referenz
Mott-Schottky-Methode	-0,42	3	SCE	-0,412	166
Suspensions-Methode	-0,58	7	NHE	-0,58	163
Mott-Schottky-Methode	-0,18	6	SCE	-0,255	167
Mott-Schottky-Methode	-0,6	7,5	Ag/AgCl Elektrode	-0,372	168

Die Bandlücke der reinen SOLECTRO<sup>®</sup>-Schichten (Titandioxidbeladung von  $2,7 \pm 0,2 \text{ mg/cm}^2$ ) wurde in weiteren Untersuchungen mittels diffuser Reflexion bestimmt. Für reines Rutil wird allgemein eine Bandlückenenergie von 3,0 bzw. 3,12 eV angegeben und für reines Anatas 3,2 bzw. 3,46 eV.<sup>169, 170</sup> Da Rutil- und Anatas-Anteile im SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid nebeneinander vorliegen, sollte die Bandlückenenergie zwischen diesen Werten liegen. Wie die Untersuchung zeigt, wurde anhand des Reflexionsspektrums (Abbildung 59) eine Grenzwellenlänge von 368 nm ermittelt, die einer Bandlückenenergie von 3,37 eV entspricht.

Abbildung 59: Reflexionsspektrum einer SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schicht mit eingezeichnetem Schnittpunkt der ausgleichenden Geraden mit der Basislinie.

Die vorgestellten Ergebnisse zum Flachbandpotenzial und zur Bandlücke wurden zur Bestimmung der Bandstruktur des SOLECTRO-Titandioxids genutzt. In der Abbildung 60 ist diese grafisch dargestellt. Die obere Valenzbandkante wurde aus der Summe des Flachbandpotenzials und der Bandlückenergie berechnet. Sie liegt bei einem pH-Wert von 7 für die mit  $2,5 \text{ mg/cm}^2$   $\text{TiO}_2$  beladenen Schichten bei  $3,01 \text{ V}$ . (Für das Flachbandpotenzial wurde der nach Mott-Schottky ermittelte Wert von  $-0,36 \text{ V}$  angenommen)

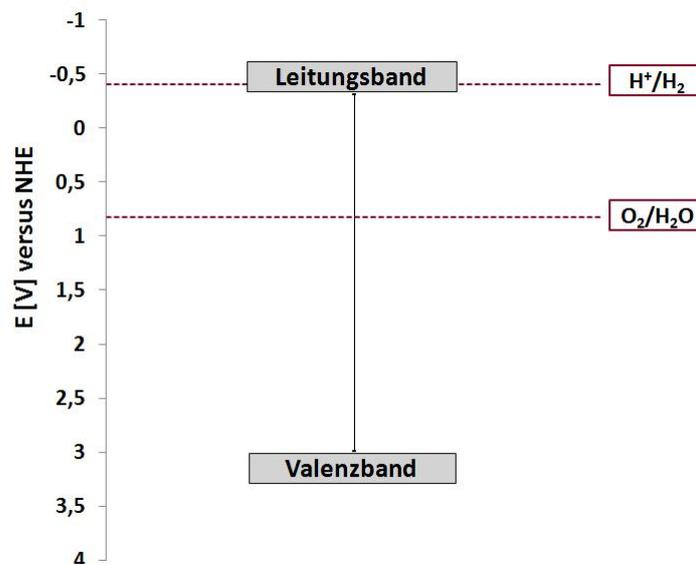
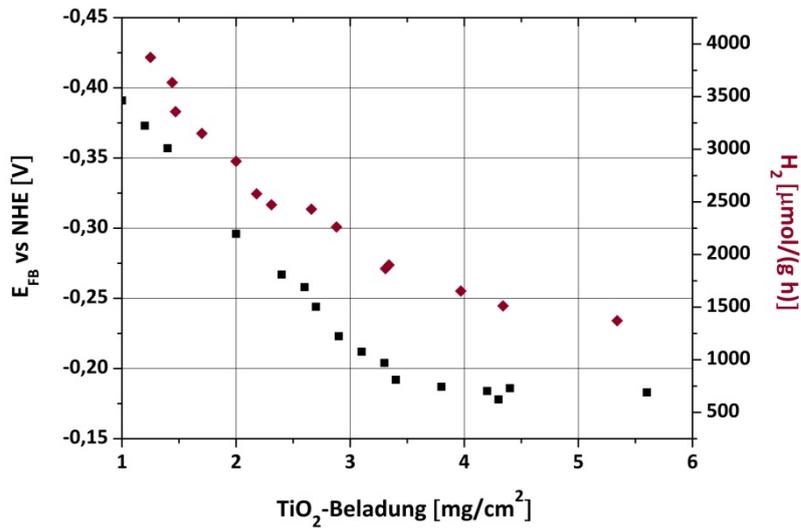


Abbildung 60: Lage der Energiebänder des SOLECTRO®-Titandioxids bei pH=7

### 6.3.2 Einfluss der Titandioxidbeladung

Bei der Abhängigkeit des Flachbandpotenzials von der Titandioxidbeladung hat sich der in Abbildung 61 dargestellte Zusammenhang ergeben. Die Messungen erfolgten nach der Mott-Schottky-Methode bei einem pH-Wert von 5,8 (im Anhang A3.6 sind die zugehörigen Mott-Schottky-Plots für einige ausgewählte Proben dargestellt). Zu Beginn ist eine lineare Abnahme des Flachbandpotenzials mit steigender Titandioxidbeladung zu beobachten. Ab einem Wert von ca.  $3,5 \text{ mg/cm}^2$  verringert sich der Anstieg der Kurve. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem Verlauf der massenbezogenen photokatalytischen Aktivität bei zunehmender Titandioxidbeladung, so zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung (vgl. Abbildung 61). Möglicherweise kann diese auf den energiereicheren Zustand des photogenerierten Elektrons, der aus der Erhöhung des Flachbandpotenzials resultiert, zurückgeführt werden.

Die Messungen zur photokatalytischen Aktivität wurden mit 0,15 Gew.% Palladium als Cokatalysator durchgeführt, da die Wasserstoffbildungsraten an unbeladenen Schichten sehr gering und die Messfehler dadurch vergleichsweise hoch sind.



**Abbildung 61: Lage des Flachbandpotenzials und die photokatalytische Aktivität in Abhängigkeit von der Titandioxidbeladung**

In weiteren Untersuchungen konnte anhand der diffusen Reflexion gezeigt werden, dass mit zunehmender Titandioxidbeladung eine bathochrome Verschiebung der Grenzwellenlänge einhergeht. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 62 dargestellt.

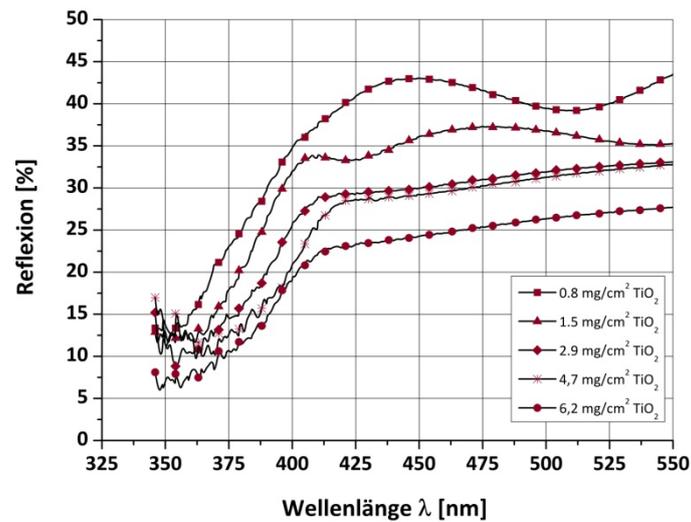


Abbildung 62: Reflexionsspektren der SOLECTRO®-Schichten bei unterschiedlicher Titandioxidbeladung

Die folgende Tabelle 13 fasst die aus den Spektren ermittelten Grenzwellenlängen sowie die zugehörigen Bandlückenenergien zusammen. Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Flachbandpotenzial und zur Bandlücke wurden für die Berechnung der oberen Valenzbandkante genutzt.

Tabelle 13: Lage der Energiebänder von SOLECTRO®-Schichten mit unterschiedlicher Titandioxidbeladung bei pH=7

Titandioxidbeladung	0,8	1,5	2,9	5,0	6,2
Flachbandpotenzial [V] vs. NHE	-0,471	-0,418	-0,302	-0,256	-0,256
Grenzwellenlänge [nm]	355	361	372	373	373
Bandlückenenergie [eV]	3,492	3,435	3,333	3,324	3,324
Valenzbandkante [V] vs. NHE	3,021	3,016	3,031	3,068	3,068

Die Resultate zeigen, dass eine Zunahme der Titandioxidbeladung die Verschiebung des Flachbandpotenzials zu niedrigeren Energien und eine Verkleinerung der Bandlücke bewirkt. Die Lage des Valenzbands bleibt dabei nahezu unverändert bei  $3,04 \text{ V} \pm 0,03 \text{ V}$ .

### 6.3.3 Einfluss der Metallbeladung

Der in dieser Arbeit verwendete Standardkatalysator besteht neben dem Photokatalysator SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub> aus einem Cokatalysatormetall. Dieses kann vor Beginn der Messung auch in oxidischer Form vorliegen. Da die Cokatalysatorpartikel an der Halbleiteroberfläche adsorbiert sind, ist ein Einfluss auf die energetischen Zustände des Halbleiters und damit auf die photokatalytische Aktivität naheliegend. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurde zunächst das Flachbandpotenzial von cokatalsatorbeladenen Titandioxidproben nach der Mott-Schottky-Methode bestimmt. Wie in 3.4.2.2 beschrieben, werden die aktivitätssteigernden Cokatalsatoren, bevorzugt Platin und Palladium, aber auch Kupfer und Gold, mittels Photoabscheidung auf den Titandioxidträger aufgebracht (Bestrahlungszeit 10 min, Konzentration 0,6 mM).

Weiterhin sollte der Einfluss der photokatalytisch nicht aktiven Metalle Silber, Cobalt und Nickel (siehe Abschnitt 3.3.1) auf die Lage des Flachbandpotenzials untersucht werden. Die Abscheidung von Silber erfolgte ebenfalls mittels Photoabscheidung, während die Reduktion von Cobalt und Nickel aufgrund ihrer Redoxpotenziale an den SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schichten nicht erfolgen kann. Diese Metalle wurden mit der Methode der Tauchbeschichtung aus einer 3 mM Lösung aufgebracht.

Als Precursoren wurden für beide Methoden die in Abschnitt 3.3.1 verwendeten Verbindungen gewählt. Die erhaltenen Mott-Schottky-Plots sowie die daraus ermittelten Flachbandpotenziale sind in Abbildung 63 dargestellt.

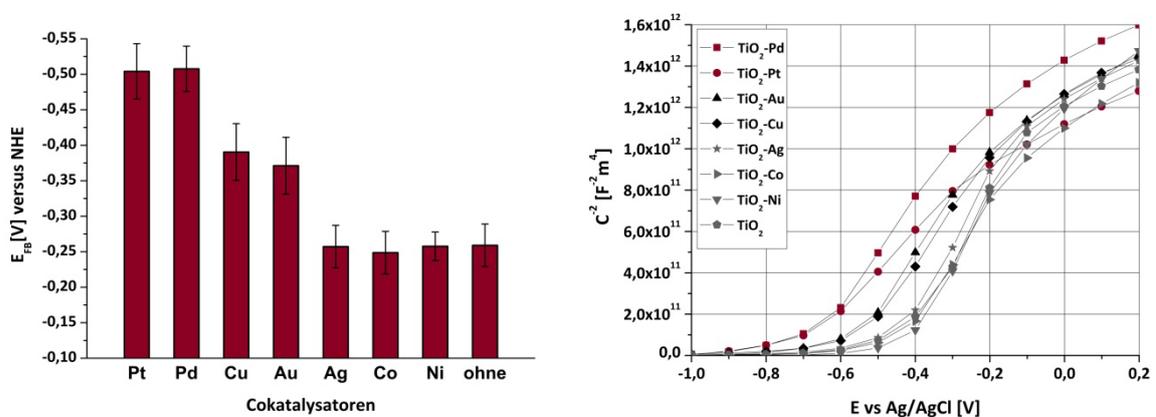


Abbildung 63: links: Flachbandpotenziale der SOLECTRO®-Schichten mit unterschiedlichen Cokatalsatoren

rechts: Mott-Schottky-Plots der SOLECTRO®-Schichten mit unterschiedlichen Cokatalsatoren

Die Ergebnisse zeigen, dass bestimmte Metallpartikel auf der Halbleiteroberfläche eine Verschiebung des Flachbandpotenzials zu höheren Energien bewirken. Interessant ist, dass dieser Effekt genau bei den Cokatalysatoren, die auch zu einer Steigerung der photokatalytischen Aktivität führen, zu beobachten ist. Bei Palladium und Platin ist er am höchsten ausgeprägt und bei Kupfer und Gold etwas schwächer. Die Metalle Gold, Cobalt und Nickel hingegen bewirken keine Verschiebung des Flachbandpotenzials in energetisch höhere Bereiche.

Die aufgenommenen Reflexionsspektren der mit Palladium, Platin, Gold und Kupfer beladenen Proben weisen im Unterschied zum Flachbandpotenzial keine Unterschiede zu dem des reinen SOLECTRO®-Titandioxids auf. Sie sind in der folgenden Abbildung 64 dargestellt.

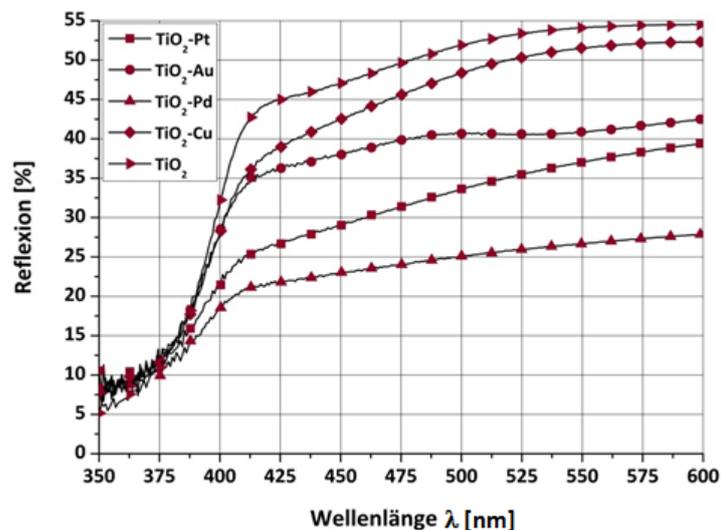


Abbildung 64: Reflexionsspektren der SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schichten mit verschiedenen Metallbeladungen

Die Bandlücke bleibt demnach unverändert. Da die Lage der oberen Valenzbandkante der Summe des Flachbandpotenzials und der Bandlückenenergie entspricht, wird sie im gleichen Maße wie die untere Leitungsbandkante zu höheren Energien verschoben.

## 7 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

### 7.1 Zum Katalysator

#### 7.1.1 Photohalbleiter: SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>

Ein Ziel dieser Arbeit war es, möglichst hohe Wasserstoffausbeuten mit SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schichten als Photohalbleiter zu realisieren. In einem ersten Teil erfolgten analytische Untersuchungen zur Charakterisierung dieses Basismaterials. Tabelle 14 fasst die Ergebnisse für die Standard-SOLECTRO®-Schichten zusammen.

**Tabelle 14: Eigenschaften der Standard-SOLECTRO®-Schicht**

Eigenschaften	
Beladung TiO <sub>2</sub>	2,7±0,2 mg/cm <sup>2</sup>
Schichtdicke	~21-38 µm
Phasenverhältnis Rutil : Anatas	70:30
Spezifische Oberfläche	S <sub>BET</sub> = 48,5 ± 10 m <sup>2</sup> /g
Durchschnittlicher Porendurchmesser	37Å (nach BJH Methode)

Die Charakterisierung der SOLECTRO®-Schichten zeigte, dass durch die Steuerung der Titandioxidbeladung und damit auch der Schichtdicke, die für die Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche erhöht werden kann. Allerdings ergaben die Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität, dass besonders leichte und damit dünne Schichten deutlich aktiver sind.<sup>ix</sup> Dieses kann vor allem auf die Eindringtiefe des Lichts und auf die Änderung der Bandstruktur zurückgeführt werden. Das Zusammenwirken aller Effekte liefert eine mögliche Erklärung für die beobachtete Beziehung zwischen der photokatalytischen Aktivität und der Titandioxidbeladung. Um die Fläche und das Licht optimal auszunutzen, sollte die Beladung zwischen 2,5 und 3 mg/cm<sup>2</sup> liegen, da die flächenbezogene Aktivität für die Anwendung von stärkerer Bedeutung ist.

Im Anschluss an den SOLECTRO®-Prozess erfolgt die thermische Behandlung der Schichten. Dabei sollen organische Reste durch die Oxidation zu CO<sub>2</sub> entfernt werden. Untersuchungen belegen, dass mit einer Temperatur von 375°C die besten Wasserstoffbildungsraten erzielt werden können.

<sup>ix</sup> bezogen auf die Titandioxidmasse

Bei höheren Temperaturen führt vermutlich die Abnahme der spezifischen Oberfläche zu geringeren photokatalytischen Aktivitäten.

### 7.1.2 Die Metallbeladung

Über die Beladung der Halbleiteroberfläche mit den Metallen Palladium bzw. Kupfer ist es gelungen, die photokatalytische Aktivität der SOLECTRO®-Schichten maßgeblich zu verbessern. Aufgrund der erzielten Wasserstoffausbeuten und der Möglichkeit, die Cokatalysatorbeladung reproduzierbar aufbringen und steuern zu können, kristallisierte sich dabei die Photoabscheidung als bestmögliche Methode heraus.

Während Palladium nach der Photoabscheidung als elementares Metall vorliegt, liefert die farbliche Veränderung der Schicht von weiß nach grau-schwarz im Verlauf der photokatalytischen Wasserstofferzeugung an kupfermodifizierten Schichten einen ersten Hinweis auf einen Wechsel des Oxidationszustandes. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zeigten, dass Kupfer nach der Photoabscheidung aus einer wässrigen Lösung überwiegend als  $\text{Cu}_2\text{O}$  vorliegt. Das zur Wasserstofferzeugung als Elektronendonator zugesetzte Methanol führt dazu, dass ein großer Teil des Oxids zum elementaren Metall reduziert wird. Im Diffraktogramm konnte daher  $\text{Cu}(0)$  zweifelsfrei nachgewiesen, wohingegen die Reflexe des Kupfer(I)-Oxids nicht mehr auftraten.

Dieser Zusammenhang konnte auch in der Literatur beobachtet werden. Aus einer reinen wässrigen Lösung findet die Photoreduktion des Kupfers zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  und nicht zum elementaren Metall statt.<sup>171</sup> Erst durch den Zusatz von Elektronendonatoren wird die vollständige Reduktion erreicht.<sup>115</sup> Senevirathna *et al.*<sup>116</sup> gehen sogar davon aus, dass auch im Verlauf der photokatalytischen Umsetzung von Methanol und Wasser kein elementares Kupfer entsteht. Ihre Thesen beruhen auf den Halbleitereigenschaften des  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Da das Leitungsband und das Valenzband dieses Oxids höher als beim Titandioxid liegen, finden während des photokatalytischen Prozesses die folgenden Reaktionen am  $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ -Katalysator statt (siehe Gleichungen 25-27).



Gleichung 25



Durch die Photoanregung kommt es bei geeigneter Wellenlänge sowohl im Kristallgitter des Titandioxids als auch in dem des Kupfer(I)-Oxids zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren. Aufgrund der Bandstruktur wird die im Valenzband des Titandioxids entstandene positive Ladung durch Valenzelektronen des Kupfers ausgeglichen (Gleichung 25). Ebenso migrieren die im Kupfer(I)-Oxid generierten Leitungsbandelektronen in das des Titandioxids (Gleichung 26). Damit befindet sich das Zentrum für die Reduktion der Protonen zu Wasserstoff am Titandioxid und das Oxidationszentrum für den Methanolabbau am Kupfer(I)-Oxid (Gleichung 27).

Da die Elektronen nicht im Leitungsband des  $\text{Cu}_2\text{O}$  verbleiben, kann laut der Autoren die Reduktion zum elementaren Kupfer nach Gleichung 28 nicht erfolgen. Ebenso ist die Oxidation (Gleichung 29) aufgrund des schnellen Verbrauchs der Löcher unwahrscheinlich.



Die Autoren Wu und Lee<sup>100</sup> belegen dagegen, dass die Oxidationsstufe der an der Photokatalyse beteiligten Kupferspezies im Durchschnitt zwischen 0 und 1 liegt. Des Weiteren gehen auch Choi und Kang<sup>172</sup> davon aus, dass  $\text{Cu}^{2+}$  im Verlauf der Photokatalyse bis zum elementaren Metall reduziert werden kann.

Betrachtet man die Redoxpotenziale von Kupfer(I)-Oxid und Wasserstoff, so müsste entgegen der Theorie von Senevirathna *et al.*<sup>116</sup> die Reduktion beider Spezies möglich sein. Experimentell konnte zumindest an SOLECTRO®-Titandioxid die Bildung von elementarem Kupfer während der Photokatalyse nachgewiesen werden. Nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein Teil des Kupfers auch als Oxid vorliegt, der aber aufgrund der Nachweisgrenze der Röntgendiffraktometrie nicht bestimmt werden konnte.

In weiteren Analysen konnte die Verteilung der Metallpartikel aufgeklärt werden. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigten, dass Palladium und Kupfer inhomogen und stellenweise

stark agglomeriert vorliegen. Bei Kupfer ist diese Agglomeration im Vergleich stärker ausgeprägt. Eventuell spielt hierbei eine Rolle, dass es sich als Oxid anders an das Titandioxid anlagert als das elementare Palladium. Ausführlichere Untersuchungen bewiesen weiterhin einen Zusammenhang zwischen der Partikelgröße des Palladiums und der Metallbeladung.

Neben der Dispersion auf der Oberfläche erfolgte die Aufnahme eines Konzentrations-tiefenprofils. Die Metallpartikel konnten dabei nur in den oberen 5 µm der Schicht nachgewiesen werden. Sie scheiden sich an den äußeren Verästelungen ab und dringen nicht bis in die tiefere Schicht ein. Das Cokatalysatormetall stellt während der Photokatalyse das Reduktionszentrum dar. Davon ausgehend, dass Ladungsrekombinationen der photokatalytischen Aktivität entgegenwirken, könnte diese Tiefenstruktur der Schicht durchaus von Vorteil sein. Im Idealfall wäre es möglich, dass sie die räumliche Trennung der Elektron-Loch-Paare unterstützt, indem die Elektronen zu den Metallpartikeln an den äußeren Verästelungen migrieren und die Löcher in den tieferen Poren verbleiben. Die Reduktions- und Oxidationszentren würden dadurch relativ weit voneinander entfernt vorliegen.

Die Beladung der Katalysatoroberfläche mit Metallen wurde bereits in der Literatur ausführlich untersucht. Dabei zeigte sich, dass es mit Metallen wie Palladium und Kupfer in Bezug auf die photokatalytische Aktivität einen optimalen Metallgehalt gibt, der sich allerdings je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen unterscheidet.<sup>100, 102, 117</sup>

Bei den SOLECTRO®-Titandioxidschichten konnte bis zu einer Palladium- bzw. Kupferbeladung von 0,15 Gew.% eine Zunahme beobachtet werden. Ab diesem Wert blieb die Aktivität mit höheren Beladungen konstant. Eine einfache Begründung für die Diskrepanz zwischen diesem und dem in Veröffentlichungen beschriebenen Zusammenhang lässt sich prinzipiell nicht finden. Diese würde lineare Zusammenhänge zwischen den vielen Einflüssen, die sich auf die photokatalytische Aktivität auswirken können und zum Teil durch die Metallbeladung selbst ausgelöst werden (siehe Abschnitt 4.4), voraussetzen. Die komplexen wechselseitigen Effekte der Reaktionsparameter und der verwendeten Katalysatoren führen zu den nicht nur in Bezug auf die optimale Beladung teilweise widersprüchlichen Ergebnissen in der Literatur.

Die katalytische Reaktion wird durch mehrere Teilschritte bestimmt. Die Tatsache, dass ein anderer Schritt, wie zum Beispiel die Diffusion der Reaktanden zu den Reaktionszentren, geschwindigkeitslimitierend ist, könnte den in dieser Arbeit beobachteten Zusammenhang erklären. Ab dem Wert, ab dem die Metallbeladung nicht mehr der langsamste Teilschritt ist, würde die weitere Zunahme der Aktivität bis zu einem Optimum verhindert werden. Eine Abnahme der Aktivität würde erst eintreten, wenn eine zu hohe Metallbeladung durch einen der

in Abschnitt 4.4. beschriebenen Effekte als langsamster Teilschritt die Reaktionsgeschwindigkeit vorgibt.

### 7.1.3 Die photonische Effizienz

In der Literatur wird die photonische Effizienz der photokatalytischen Wasserstofferzeugung nur selten betrachtet. Meistens wird sie im Zusammenhang mit den Abbauraten von organischen Komponenten wie Phenol, 4-Chlorphenol oder Methylenblau bestimmt.<sup>173</sup> Für die Bildung von Formaldehyd aus Methanol an P25 Titandioxid ermittelten Wang *et al.*<sup>145</sup> 2002 eine photonische Effizienz von 5,7 %, die im Vergleich zu den anderen von ihnen getesteten Titandioxiden sehr hoch lag. In späteren Arbeiten untersuchte die Forschungsgruppe um Ismail<sup>146</sup> die photonische Effizienz von goldbeladenem Titandioxid ebenfalls für die Methanoxidation zu Formaldehyd. Sie erreichten als besten Wert 10,2 %.

Mit den in dieser Arbeit entwickelten palladiumbeladenen SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schichten gelang es in Bezug auf die Wasserstoffbildungsrate photonische Effizienzen bis 11,2 % zu realisieren. Dieses Ergebnis steht jedoch in unmittelbarem Zusammenhang mit der Lichtintensität. Allgemein gilt in der Photokatalyse, dass je mehr Licht eingestrahlt wird, desto geringer ist der Anteil, der genutzt werden kann. Die Anregung mit strombetriebenen Lichtquellen rechnet sich aus diesem Grund meistens nicht.

Da es durch den Wirkungsgrad der Lampe, der Reaktion und der Brennstoffzelle in der Energiebilanz zu Verlusten kommt, kann die zum Betreiben der Lichtquelle eingesetzte Energie nie vollständig zurückgewonnen werden. Unter dem Gesichtspunkt der Energiegewinnung ist es daher unabdingbar, Sonnenenergie für die photokatalytische Wasserstofferzeugung zu nutzen.

## 7.2 Die Langzeitaktivität

Gerade in Hinblick auf spätere Anwendungen ist die Langzeitaktivität des Katalysators von elementarer Bedeutung. Mit den SOLECTRO®-Schichten erfolgten daher Experimente über einen Zeitraum von 2800 h (117 Tagen) unter Verwendung eines Diodenarrays<sup>x</sup>.

Des Weiteren konnte in Experimenten mit der Sonne als Lichtquelle über einen Zeitraum von 100 h gezeigt werden, dass der SOLECTRO®-Katalysator sonnenlichtaktiv ist und bei einer Lichtintensität von 3 mW/cm<sup>2</sup> Anfangsaktivitäten von 6 μmol/(h cm<sup>2</sup>) erzielt werden können.

Für die Bewertung der Langzeitaktivität des Katalysators soll im Folgenden der Reaktionsverlauf betrachtet werden, bei dem durch den Einsatz des Diodenarrays konstante Bedingungen gewährleistet wurden. Die Messung zeigte zunächst einen starken Abfall der Aktivität, die sich schließlich nach 850 h bei einem konstanten Wert von ca. 2,7 μmol/(h cm<sup>2</sup>) einpendelte. Nach dem Auswechseln der Reaktionslösung lag die photokatalytische Aktivität wieder in der Größenordnung der Anfangsaktivität. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass es durch Veränderungen der Reaktionslösung im Verlauf des Langzeitexperiments zu den Aktivitätsverlusten kommt.

Während des Versuches zeigte die pH-Wert Abnahme einen ähnlichen Verlauf wie die Aktivitätskurve. Die Änderung des pH-Wertes wird während der Reaktion durch die Bildung der Ameisensäure als Zwischenprodukt hervorgerufen. Daher deutet diese Korrelation darauf hin, dass die Aktivitätsabnahme des Katalysators unmittelbar mit der gebildeten Säure zusammenhängt. Über die Carboxylatgruppen könnte die Ameisensäure chemisorptiv an die Titandioxidoberfläche binden und damit Adsorptionsplätze blockieren. Als weitere Ursache käme aber auch die pH-Wert-Abhängigkeit der Reaktion an sich in Frage.

D. Keil führte im Rahmen ihrer Dissertation Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionsparameter auf die photokatalytische Aktivität durch. Dabei verwendete sie Ameisensäure und Formaldehyd als Elektronendonatoren, die in der Gesamtreaktion als Zwischenprodukte gebildet werden. Die Experimente zeigten, dass die photokatalytische Aktivität in der Reihenfolge Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure deutlich abnimmt. Man kann daraus schließen, dass gerade bei Langzeituntersuchungen die Bildung dieser Zwischenprodukte Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf hat. Einen Hinweis darauf, dass Adsorptions- und Desorptionsprozesse eine Rolle spielen, lieferten Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen. Ebenso zeigte aber auch die Erniedrigung des pH-Wertes durch Zugabe einer anorganischen Säure negativen Einfluss auf die Wasserstoffbildung an den palladiumbeladenen SOLECTRO®-Titandioxidkatalysatoren.

---

<sup>x</sup> Für Langzeitexperimente ist insbesondere die lange Laufzeit der Dioden ein entscheidender Vorteil gegenüber herkömmlichen Lichtquellen. Laut Hersteller beträgt sie 10000 h. Die Laufzeit einer 300 W Xe-Bogenlampe beträgt dagegen nur etwa 3000 h.

Ausführlicher wird der Einfluss der Reaktionsbedingungen in der Dissertation von D. Keil diskutiert<sup>174</sup> (relevante Ergebnisse zu den Reaktionsbedingungen sind im Anhang A3.7-9 grafisch dargestellt). Die in der hier vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse zeigen die Notwendigkeit, solche verfahrenstechnischen Untersuchungen mit zu integrieren.

Im Gesamtbild zeigen die Resultate zur Langzeitstabilität erstmals, dass der Katalysator über einen Zeitraum von 117 Tagen stabil bleibt. Vermutlich könnte die Aktivität durch gleichbleibende Reaktionsbedingungen sogar konstant gehalten werden. In der Literatur wurden keine Daten von vergleichbaren Messungen gefunden. In der Regel wird die photokatalytische Aktivität nicht länger als über einen Zeitraum von 6 h bestimmt.

### 7.3 Die Lage der Energiebänder

Die Aufklärung der Bandstruktur des Standard-SOLECTRO®-Titandioxids erfolgte über die Bestimmung des Flachbandpotenzials und des Reflexionsspektrums. Als Flachbandpotenzial wurde für unbeladenes Titandioxid bei pH 7 nach der Mott-Schottky-Methode ein Wert von -0,319 V ermittelt. Zusammen mit der Bandlückenenergie von 3,37 eV ergab sich daraus für die obere Valenzbandkante ein Wert von 3,04 V.

In weiteren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Titandioxidbeladung einen Einfluss auf die Lage der Energiebänder hat. Hohe Beladungen führten zu einer bathochromen Verschiebung der Grenzwellenlänge und zu einer Erniedrigung des Flachbandpotenzials.

Lee *et al.*<sup>167</sup> konnten bereits eine negative Verschiebung des  $E_{FB}$  mit abnehmender Partikelgröße beobachten. Bei dem SOLECTRO®-Prozess wäre es denkbar, dass die Partikelgröße simultan mit der Schichtdicke wächst und so ein ähnlicher Effekt auftritt. Ebenfalls möglich wäre, dass eine höhere Titandioxidbeladung zu einem geringeren Anteil an Anatas führt. Mit der Röntgendiffraktometrie konnte diese Vermutung bei einem Fehlerbereich von 10 % jedoch nicht bestätigt werden.

Für die photokatalytische Reduktion von Wasserstoff sollte das Flachbandpotenzial des Titandioxids möglichst über dessen Redoxpotenzial liegen. Es gilt, je energiereicher der Zustand des angeregten Elektrons ist, desto größer ist auch der Antrieb für diese Reaktion. Aus diesem Grund müssten die Schichten mit geringer Titandioxidbeladung aktiver sein als Schichten mit hoher Beladung. Neben der Eindringtiefe des Lichts kann damit ein weiterer möglicher Faktor aufgezeigt werden, der zu der Abnahme der massenbezogenen Wasserstoffbildungsrate mit zunehmender Titandioxidbeladung führt.

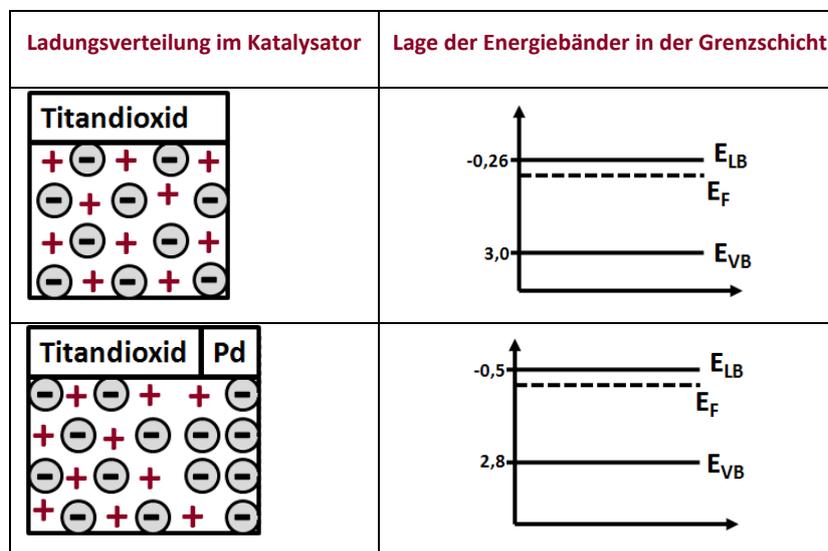
Auf der anderen Seite ist eine kleine Bandlücke von Vorteil, wenn es um die Nutzung von Sonnenlicht als Energiequelle geht. Hier könnten eine hohe Titandioxidbeladung und die daraus resultierende bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums durchaus von Vorteil sein. Insgesamt ermöglichen die Resultate dieser Untersuchungen eine gezielte Steuerung des Flachbandpotenzials und der Bandlücke über die Höhe der Titandioxidbeladung.<sup>XI</sup>

Ebenfalls nachgewiesen werden konnte ein Einfluss der Cokatalysatormetalle auf die Bandstruktur. Dabei führten genau die Metalle zu einer Verschiebung des Flachbandpotenzials, die auch eine Aktivitätssteigerung der SOLECTRO®-Schichten bewirkten. Dieses Ergebnis ist in so

---

<sup>XI</sup> Für die Bestimmung des Flachbandpotenzials bei unterschiedlichen Titandioxidbeladungen wurden die SOLECTRO®- Schichten ohne zusätzlichen Cokatalysator verwendet.

fern erstaunlich, da die Fermi-Niveaus dieser Metalle niedriger als das des Titandioxids liegen. Durch das Angleichen der Niveaus müssten die Bänder des Halbleiters an der Grenzfläche zum Metall nach unten verbogen werden. An dieser Stelle scheint es jedoch erforderlich zu sein, den Katalysator - bestehend aus dem Halbleiter und dem Metall - als eine Einheit zu betrachten. Die entscheidende Grenzfläche befindet sich demnach nicht zwischen dem Titandioxid und dem Palladium sondern zwischen dem gesamten Katalysator und dem Elektrolyten. Aufgrund der Fermi-Niveaus migrieren die Elektronen zu den Metallpartikeln an der Titandioxidoberfläche. Die daraus resultierende Ladungsverteilung sowie die Lage der Energiebänder in der Grenzschicht ist in der Abbildung 65 veranschaulicht.



**Abbildung 65: Ladungsverteilung im palladiumbeladenen SOLECTRO®-Katalysator und Lage der Energiebänder in der Grenzschicht bei pH=5,8 ( $E_{LB}$ : Energie Leitungsband,  $E_F$ : Energie Fermi-Niveau,  $E_{VB}$ : Energie Valenzband)**

Ähnlich wie die Adsorption der Hydroxidionen an der Titandioxidoberfläche könnte die negative Ladung, die sich aufgrund der Metallpartikel an der Katalysatoroberfläche befindet, zu einer Erhöhung des Potentials in der Grenzschicht des Katalysators und somit zu einer kathodischen Verschiebung der Bänder führen.

Eine hohe energetische Lage des Leitungsbands wirkt sich positiv auf die Reduktion des Wasserstoffs aus, so dass sich nach dieser Theorie vor allem die Metalle als Cokatalysatoren eignen würden, die zu einer deutlichen Verschiebung des Flachbandpotenzials führen. Der Einfluss des Metalls auf die Bandstruktur steht dabei vermutlich in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Fermi-Niveau, wobei der Gesamtvorgang noch weitaus komplexer zu sein scheint. Die Austrittsarbeit (Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Fermi-

Niveau ins Vakuum zu transportieren) von Palladium und Gold unterscheidet sich nur minimal ebenso wie die von Palladium und Platin. Dennoch liegt das Flachbandpotenzial des  $\text{TiO}_2$ -Au-Katalysators deutlich niedriger als das von  $\text{TiO}_2$ -Pt und  $\text{TiO}_2$ -Pd. Ähnlich verhält es sich mit Silber und Kupfer. Auch hier liegen die Fermi-Niveaus in der gleichen Größenordnung. Im Unterschied zum Silber konnte mit Kupfer aber ein Effekt auf die Lage des Flachbandpotenzials sowie eine Aktivitätssteigerung nachgewiesen werden. Diese Resultate belegen, dass die tabellierten Fermi-Niveaus nur erste Anhaltspunkte geben können, ob ein Metall als Cokatalysator zur Erhöhung der photokatalytischen Aktivität in Frage kommt. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass die Bestimmung des Flachbandpotenzials, zum Beispiel nach Mott-Schottky, eine geeignete Screening-Methode darstellt, anhand derer die Wirkung der Metalle abgeschätzt werden kann.

Da die Metallbeladungen keine nachweisbare Änderung der Grenzwellenlänge bewirken, bleibt die Größe der Bandlücke nach den in Abschnitt 6.3.3 vorgestellten Ergebnissen unverändert. Das Valenzbandpotenzial wird demnach im gleichen Maße wie das Leitungsbandpotenzial erhöht. Auch mit Kupfer, welches zunächst in oxidischer Form vorliegt, bleibt die Grenzwellenlänge unverändert zum unbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>- $\text{TiO}_2$ . Eine Wechselwirkung zwischen den beiden Halbleitern  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$ , die eine Anregung mit sichtbarem Licht zulassen würde, kann demnach ausgeschlossen werden. Wie die Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie belegen, wird das Kupfer(I)-Oxid während der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung reduziert. Die aktive Spezies ist daher das elementare Kupfer, welches keinen Einfluss auf die Größe der Bandlücke ausübt.

## 8 Bewertung des Katalysators

### 8.1 Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur

In dieser Arbeit wurden verschiedene Katalysatoren auf Basis der SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schichten für die photokatalytische Wasserstoffproduktion getestet. Die besten Resultate konnten mit dem in Tabelle 15 beschriebenen Katalysator erzielt werden.

**Tabelle 15: Beschreibung des im Hinblick auf die untersuchten Parameter optimalen Katalysators**

Parameter	
Substrat	Titan
Titandioxidbeladung	2,5 mg/cm <sup>2</sup>
Thermische Behandlung	375°C
Metall-Cokatalysator	Pd
Cokatalysatorbeladung	0,15 Gew.%

In Tabelle 16 sind die photokatalytischen Aktivitäten, die an diesen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid-Schichten unter Verwendung der Diodenarrays bei Lichtintensitäten von 6 mW/cm<sup>2</sup> und 75 mW/cm<sup>2</sup> erzielt wurden, zusammengefasst. Dabei beträgt die Titandioxidbeladung 2,5 mg/cm<sup>2</sup>, so dass für ein Gramm Katalysator eine Vergrößerung der Katalysatorfläche auf 4 dm<sup>2</sup> notwendig ist.

**Tabelle 16: Überblick über die an SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub> realisierten Wasserstoffausbeuten**

TiO <sub>2</sub> -Beladung [mg/cm <sup>2</sup> ]	Lichtintensität [mW/cm <sup>2</sup> ]	TiO <sub>2</sub> -Pd	TiO <sub>2</sub> -Pd	TiO <sub>2</sub> -Cu	TiO <sub>2</sub> -Cu
		H <sub>2</sub> [μmol/(h cm <sup>2</sup> )]	H <sub>2</sub> [μmol/(g h)]	H <sub>2</sub> [μmol/(h cm <sup>2</sup> )]	H <sub>2</sub> [μmol/(g h)]
2,5	6	6,5	2600	2,1	840
2,5	75	16,9	6760	10,4	4160

Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigten, steht die photokatalytisch realisierbare Wasserstoffausbeute immer im Zusammenhang mit den Reaktionsbedingungen.

Korrespondierende verfahrenstechnische Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur, des pH-Wertes sowie des Elektronendonators waren Schwerpunkt der Dissertation von D. Keil.<sup>174</sup> Die Resultate ihrer Arbeit zeigen, dass die besten Wasserstoffausbeuten mit Methanol als Opfersubstanz bei einem pH-Wert von 6 realisiert werden können. Zudem belegen die Ergebnisse, dass die Erhöhung der Temperatur bei allen drei Teilschritten der Reaktion zu einer Aktivitätssteigerung führt. Bei 59,5 °C konnten so mit einer Lichtintensität von 6 mW/cm<sup>2</sup> 10 µmol/(h cm<sup>2</sup>) bzw. 4000 µmol/(g h) Wasserstoff gewonnen werden. Gerade im Hinblick auf die Verwendung von Sonnenlicht ist dieses Resultat vielversprechend. So könnte beispielsweise das längerwellige Sonnenlicht zu Erwärmung der Reaktionslösung genutzt werden.

Eine Einordnung dieser Ergebnisse in Bezug zu den Literaturdaten oder der Vergleich von Literaturdaten untereinander kann immer nur unter Vorbehalt erfolgen. Zum einen ist der Katalysator selbst in jedem Einzelfall ein komplexes System und zum anderen spielen die jeweiligen Reaktionsbedingungen eine wesentliche Rolle. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Parameter wie die Schichtdicke, das Cokatalysatormetall, die Methode zur Abscheidung des Cokatalysators, die Cokatalysatorbeladung und das Substratmaterial entscheidenden Einfluss auf die Aktivität haben. Ebenso ist die photokatalytische Aktivität von der eingesetzten Katalysatormenge, den Elektronendonatoren, der Konzentration des Elektronendonators und der verwendeten Lichtquelle abhängig. Da die Effekte wechselseitig aufeinander wirken, kann die Änderung eines Parameters alle anderen Resultate mit beeinflussen. Aus diesem Grund können Ergebnisse aus der Literatur widersprüchlich sein. So findet man beispielsweise für TiO<sub>2</sub>-Pd oder TiO<sub>2</sub>-Cu Katalysatoren voneinander abweichende optimale Metallbeladungen.<sup>100, 101, 114, 87</sup> Des Weiteren konnten Galińska und Walendziewski<sup>175</sup> mit Platin als Cokatalysatormetall (1 Gew%) und P25 Titandioxid der Firma Degussa als Photokatalysator Ausbeuten bis zu 25,6 mmol/(g h) Wasserstoff realisieren. Die Ergebnisse von Sreethawong und Yoshikawa<sup>176</sup>, die Pt-P25-TiO<sub>2</sub> (0,4 Gew.%) als Referenzmaterial zu ihrem Katalysator einsetzen, weichen deutlich davon ab. Sie erreichten eine Wasserstoffbildungsrate von 2,9 mmol/(g h). Diese Resultate verdeutlichen noch einmal die Inhomogenität der Daten.

In Tabelle 17 sind ausgewählte Katalysatoren aus der Literatur, die vergleichsweise hohe photokatalytische Aktivitäten erzielten, zusammengefasst. Im Unterschied zu dieser Arbeit wurden in der Regel leistungsstarke 300 W-500 W Hg-Hochdruck oder Xe-Bogenlampen für die Wasserstofferzeugung eingesetzt, die zu höheren Aktivitäten führen. Auf der anderen Seite lag die Methanolkonzentration meistens unter 50 Vol.%. Vermutlich würde die photokatalytische Aktivität der SOLECTRO®-Schichten bei gleichen Versuchsbedingungen zumindest in der

Größenordnung der hier aufgeführten Katalysatoren liegen. Sie könnte demnach als relativ hoch eingeschätzt werden.

**Tabelle 17: Literaturwerte zur photokatalytischen Wasserstofferzeugung**

Katalysator	Opfersubstanz	Lichtquelle	H <sub>2</sub>		Referenz
			[mmol/h]	[mmol/(g h)]	
<b>0,2 g TiO<sub>2</sub>-Pt (0,5 Gew.%)</b>	MeOH (10 Vol.%)	300 W Hochdruck Hg-Lampe	1,21	6	176
<b>0,5 g TiO<sub>2</sub>-Pt (0,5 Gew.%)</b>	MeOH (75 Vol.%)	300 W Hochdruck Hg-Lampe	4,28	8,56	113
<b>0,04 g TiO<sub>2</sub>-Pt (1 Gew.%)</b>	MeOH (10 Vol%)	500 W Hochdruck Hg-Lampe	0,24	6	85
<b>0,2 g TiO<sub>2</sub>-Au (2 Gew.%)</b>	MeOH (10 Vol.%)	300 W Hochdruck Hg-Lampe	0,557	2,79	100
<b>0,3 g TiO<sub>2</sub>-Pt (1 Gew.%)</b>	MeOH (2,5 Vol.%)	450 W Hochdruck Hg-Lampe	7,67	25,57	175
<b>0,2 g TiO<sub>2</sub>-Pd (1 Gew.%)</b>	MeOH (10 Vol.%)	300 W Hochdruck Hg-Lampe	0,42	2,1	100
<b>0,63 g TiO<sub>2</sub>-Cu (1,3 Gew.%)</b>	MeOH (58 Vol.%)	UV Lampen (300 nm)	3,25	5,16	102

## 8.2 Vergleich mit der H<sub>2</sub>-Gewinnung aus Solarstrom

Eine alternative Möglichkeit, Wasserstoff aus erneuerbaren Energien zu gewinnen, bietet die elektrolytische Spaltung von Wasser. Die dafür notwendige Elektrizität kann zum Beispiel aus Solarenergie, Wind- oder Wasserkraft gewonnen werden. In direkter Konkurrenz zur photokatalytischen Wasserstofferzeugung steht dabei die Nutzung von Solarenergie.

Die Leistung einer ein Quadratmeter großen, kristallinen Silizium-Solarzelle beträgt unter optimalen Bedingungen etwa 130 Wh.<sup>177</sup> Dieser Wert entspricht 468000 VAs. Für die elektrolytische Spaltung von Wasser wird eine Spannung von 1,9 V benötigt. Die elektrische Ladung in As oder C ergibt sich aus dem Quotienten der Leistung und der Spannung und beträgt 246316 C. Der Zusammenhang zwischen Ladung und Stofftransport wird durch das erste Faraday'sche Gesetz beschrieben (siehe Gleichung 30).

$$n = \frac{Q}{z F}$$

Gleichung 30

(F (Faradaykonstante) = 96485 As/mol; z (Ladungszahl)=2)

Demnach kann unter optimalen Bedingungen in einer Stunde eine Wasserstoffmenge von 1,3 mol produziert werden. Da jedoch nicht immer geeignete Wetterbedingungen herrschen, wird die Leistung einer Solarzelle pro Jahr mit 120 kWh angegeben.<sup>177</sup> Pro Tag entspräche das durchschnittlich 329 Wh und nach der obigen Gleichung einer Wasserstoffmenge von 3,2 mol.

Im Vergleich können mit der Photokatalyse an Pd-SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub> mit der Sonne als Lichtquelle zu Beginn 0,06 mol/h Wasserstoff pro Quadratmeter gewonnen werden, derzeit also etwa 20-mal weniger als mit Solarstrom.

Insgesamt liegen die mit der Photokatalyse erzielbaren Wasserstoffbildungsraten auch in der Literatur deutlich unter den elektrolytisch über Solarenergie realisierbaren. Allerdings ist die Energiegewinnung mit Solarzellen ein bereits etabliertes Verfahren, das weltweit eingesetzt wird. Die photokatalytische Wasserstoffgewinnung befindet sich dagegen noch im Stadium der Grundlagenforschung. Sicher ist es bis zu einer wirklichen Anwendung noch ein großer Schritt, aber dennoch ist das Potenzial der zahlreichen Forschungsergebnisse vielversprechend. In der Zukunft könnte der verbreitete Einsatz eines Standardtestsystems zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität helfen, den Überblick über die Ergebnisse aus den zahlreichen Veröffentlichungen zu behalten. Anhand eines solchen Testsystems könnte das Potenzial der einzelnen Katalysatoren besser abgeschätzt werden.

### 8.3 Ausblick

Das eigentliche Ziel der Photokatalyse-Forschung stellt die vollständige Spaltung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff dar. In der hier vorliegenden Arbeit wurde durch die Zugabe von Methanol als Elektronendonator die Photoreduktion separat untersucht. Die dabei gesammelten Erfahrungen könnten die Grundlage für weiterführende Forschungsarbeiten sein mit dem Ziel, die vollständige Zersetzung des Wassers zu realisieren. Dabei stellt die Oxidation des Wassers - aufgrund des notwendigen 4-Elektronen-Schritts - eine der wesentlichen Herausforderungen in Bezug auf die Weiterentwicklung des Katalysators dar. Bisher beschäftigen sich im Vergleich zur Wasserreduktion nur wenige Forschungsgruppen mit diesem Thema. In der heterogenen Katalyse werden für separate Untersuchungen der Oxidationsreaktion Elektronenakzeptoren wie  $\text{Ag}^+$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  zur Reaktionslösung gegeben.<sup>178</sup> Des Weiteren können Metalloxidpartikel wie  $\text{RuO}_2$  als Reaktionszentrum für die Oxidation auf die Halbleiteroberfläche aufgebracht werden.<sup>21</sup> In den letzten Jahren gelang es auch in der homogenen Katalyse durch die Entwicklung definierter Moleküle, die Oxidation des Wassers zu Sauerstoff immer effizienter auszuführen. Vor allem Komplexe auf der Basis von Ruthenium oder Iridium, deren Liganden gegenüber Photooxidationsprozessen stabil sind, erwiesen sich dabei als geeignet.<sup>179</sup>

Um den in dieser Arbeit entwickelten SOLECTRO®-Titandioxidkatalysator effizient für die Oxidationsreaktion des Wassers zu gestalten, bietet die Verankerung solcher Komplexe auf der Halbleiteroberfläche eine vielversprechende Möglichkeit.

Da die Rückreaktion bei der simultanen Wasserstoff- und Sauerstofferzeugung ein entscheidender Nachteil ist, sollte zudem die Reaktion in zwei getrennten Zellen, wie sie Fujishima und Honda durchführten, in Betracht gezogen werden. Kitano *et al.*<sup>68</sup> entwickelten nach diesem Prinzip den in Abbildung 66 gezeigten Versuchsaufbau.

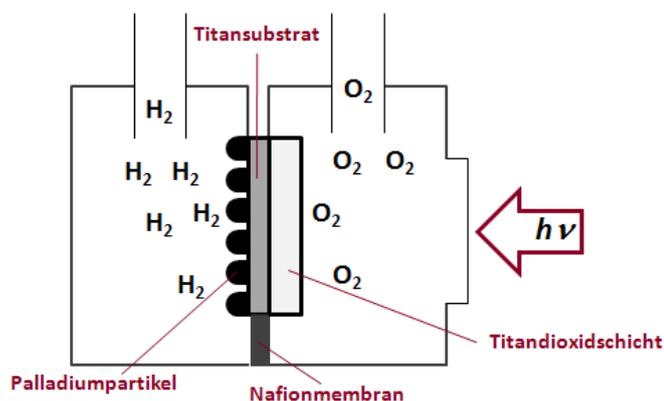


Abbildung 66: Versuchsaufbau zur Photolyse des Wassers unter Verwendung einer Titandioxid-Halbleiterelektrode<sup>68</sup>

Mit diesem könnte auf einen äußeren Stromkreis verzichtet werden und es bestünde die Möglichkeit, das Potenzial der SOLECTRO®-Halbleiterelektrode effektiv zu nutzen. Voraussetzung dafür wäre die Abscheidung der Palladiumpartikel auf der Rückseite des Titansubstrats. Zusätzlich wäre es denkbar, die Titandioxidschicht durch das Aufbringen von geeigneten Metallkomplexen oder Metalloxiden zu modifizieren. Dabei könnte durch geeignete Komplexverbindungen - ähnlich wie bei der Farbstoffsensibilisierung - sogar die Absorption im sichtbaren Bereich des Lichts realisiert werden, welche ein weiteres wesentliches Ziel der photokatalytischen Wasserspaltung darstellt.

Neben der Chemie ist dabei die Verfahrenstechnik ein gleichwertiges Feld, was auch bei zukünftigen Arbeiten helfen kann, die ablaufenden Prozesse zu verstehen und zu verbessern.

## 9 Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> M. Ni, M.K.H. Leung, K. Sumathy, D.Y.C. Leung; Proceeding of the International Hydrogen Energy Forum 1 (2004) 475
- <sup>2</sup> A. Fujishima, K. Honda, Nature , 32, (1972), 238
- <sup>3</sup> A. J. Esswein, D. G. Nocera; Chemical Reviews 197 (2007) 4022
- <sup>4</sup> M. Ashokkumar; International Journal of Hydrogen Energy 23(6) (1998) 427
- <sup>5</sup> T. Kawai, T. Sakata; Journal of Chemical Society-Chemical Communications (1980) 694
- <sup>6</sup> A. Dickinson, D. James, N. Perkins, T. Cassidy, M. Bowker; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 146 (1999) 211
- <sup>7</sup> M.K.I. Senevirathna, P.K.D.D.P. Pitigala, K. Tennakone; Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 2918
- <sup>8</sup> Y.Z. Yang, C.-H. Chang, H. Idriss; Applied Catalysis B: Environmental 67 (2006) 217
- <sup>9</sup> C. Graf: „Photokatalyse in der Gasphase an SOLECTRO®-Schichten“; Diplomarbeit (2004) Friedrich-Schiller-Universität Jena
- <sup>10</sup> K. Zimmermann: „Photokatalyse in der Flüssigphase an SOLECTRO®-Schichten“; Diplomarbeit (2004) Friedrich-Schiller-Universität Jena
- <sup>11</sup> A. Kirsch: “Heterogene photokatalytische Degradation von VOCs an trägerfixiertem Titandioxid: Konstruktion und Design eines Photoreaktors zur Umluftaufbereitung“; Dissertation (2008) Friedrich-Schiller-Universität Jena
- <sup>12</sup> S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, Electrochim.Acta 49 (2004) 3319
- <sup>13</sup> S. Meyer, R. Gorges, G. Kreisel, Thin Solid Films 450 (2004) 276
- <sup>14</sup> <http://www.hydrogeit.de/wasserstoff.htm> (07.12.2009)
- <sup>15</sup> P. Gruss, F. Schüth „Die Zukunft der Energie“, Verlag C. H. Beck, München, 2008, 264
- <sup>16</sup> U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth; Angewandte Chemie 121 (2009) 6732
- <sup>17</sup> <http://www.diebrennstoffzelle.de/zelltypen/pemfc/index.shtml> (20.08.2009)
- <sup>18</sup> S. Geitmann “Wasserstoff & Brennstoffzellen –Die Technik von morgen“, Hydrogeit Verlag, Kremmen, 2004, 142-153
- <sup>19</sup> Winnacker-Küchler: „Chemische Technik- Prozesse und Produkte Bd. 1\_05: Methodische Grundlagen-Katalyse“, herausgegeben von R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, Wiley VCH, Weinheim, 2004, 63
- <sup>20</sup> W. Schmickler „Grundlagen der Elektrochemie“, Vieweg, Braunschweig; 1996, 86
- <sup>21</sup> A. L. Linsebigler, L. Guangquan, J. T. Yates; Chemical Reviews 95 (1995) 735
- <sup>22</sup> K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima; Japanese Journal of Applied Physics 44(12) (2005) 8269
- <sup>23</sup> A. J. Bard; Journal of Photochemistry 10 (1979) 59
- <sup>24</sup> A. J. Bard Science 207 (1980) 4427
- <sup>25</sup> T.Kawai, T. Sakata; Nature 282 (1979) 283
- <sup>26</sup> T. Kawai, T. Sakata; Nature 286 (1980) 474
- <sup>27</sup> T. Kawai, T. Sakata; Chemical Physics Letters 80 (1981) 341
- <sup>28</sup> K. Domen, S. Naito, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru; Journal of Chemical Society-Chemical Communications (1980) 543
- <sup>29</sup> A. V. Bulatov, M. L. Khidekel; Bulletin of the Academy of Science of the USSR Division of Chemical Science 25 (8) (1976) 1794
- <sup>30</sup> F. T. Wagner, S. Ferrer, G. A. Somorjai; Surface Science 101 (1980) 462
- <sup>31</sup> K. Sayama, H. Arakawa; Journal of the Chemical Society-Chemical Communications (1992) 150
- <sup>32</sup> K. Domen, A. Kudo, M. Shibata, A. Tanaka, K. Maruya, T. Onshi; Journal of Chemical Society-Chemical Communications (1986) 1706
- <sup>33</sup> A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, K. Aika, T. Onshi; Journal of Catalysis 111 (1988) 67

- 
- <sup>34</sup> A. Kudo, K. Sayama, A. Tanaka, K. Asakura, K. Domen, K. Maruya, T. Onshi *Journal of Catalysis* 120 (1989) 337
- <sup>35</sup> K. Sayama, H. Arakawa; *Journal of Physical Chemistry* 97(3) (1993) 531
- <sup>36</sup> A. Kudo, M. Sekizawa; *chemical Communications* (2000)1371
- <sup>37</sup> H. Kato and A. Kudo *Catalysis Letters* 58 (1999) 153
- <sup>38</sup> H. Kato, A. Kudo; *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 4285
- <sup>39</sup> H. Kato, A. Kudo; *Chemical Physical Letters* 295 (1998) 487
- <sup>40</sup> K. Sayama, H. Arakawa; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 77 (1994) 243
- <sup>41</sup> Y. Inoue, T. Niiyama, Y. Asai, K. Sato; *Journal of Chemical Society-Chemical Communications* (1992) 579
- <sup>42</sup> A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa; *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 571
- <sup>43</sup> H. Kato, A. Kudo; *Catalysis Today* 78 (2003) 561
- <sup>44</sup> Y. Kim, S. J. Atherton, E. S. Brigham, T. E. Mallouk; *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 11802
- <sup>45</sup> T. Takata, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen; *Catalysis Today* 44 (1998) 17
- <sup>46</sup> H. Kato, A. Kudo *Chemistry Letters* (1999) 1207
- <sup>47</sup> M. Ashokkumar; *International Journal of Hydrogen Energy* 23(6) (1998) 427
- <sup>48</sup> S.-C. Moon, Y. Matsumura, M. Kitano, M. Matsuoka, M. Anpo; *Research on Chemical Intermediates* 29 (3) (2003) 233
- <sup>49</sup> [http://www.univie.ac.at/pph/ecophys/photobio/terr\\_strahlung.html](http://www.univie.ac.at/pph/ecophys/photobio/terr_strahlung.html) (24.09.2009)
- <sup>50</sup> W. Y. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann; *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 13669
- <sup>51</sup> A. W. Gu, Y. Gao, H. Q. Liu; *Journal of Catalysis* 207 (2002) 151
- <sup>52</sup> M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K.Sumathy; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 401
- <sup>53</sup> A. Kudo; *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2673
- <sup>54</sup> A. Kudo; *Pure and Applied Chemistry* 79 (11) (2007) 1917
- <sup>55</sup> K. E. Karakitsou, X. E. Verykios; *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 1184
- <sup>56</sup> D. Jing, Y. Zhang, L. Guo; *Chemical Physica Letters* 415 (2005) 74
- <sup>57</sup> S. Peng, Y. Li, F. Jiang, G. Lu, S. Li; *Chemical Physics Letters* 398 (2004) 235
- <sup>58</sup> M. Zalas, M. Laniecki; *Solar Energy Materials & Solar Cells* 89 (2005) 287
- <sup>59</sup> R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga; *Science* 293 (2001) 269
- <sup>60</sup> J. Yuan, M. Cheng, J. Shi, W. Shangguan; *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1326
- <sup>61</sup> K.B. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Anandan, P. Maruthamuthu; *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 669
- <sup>62</sup> T. Peng, K. Dai, H. Yi, D. Ke, P. Cai, L. Zan; *Chemical Physics Letters* 460 (2008) 216
- <sup>63</sup> K. Hashimoto, T. Kawai, T. Sakata; *Chemistry Letters* (1983) 709
- <sup>64</sup> H. Hagiwara, N. Ono, T. Inoue, H. Matsumoto, T. Ishihara; *Angewandte Chemie- Internationale Edition* 45 (2006) 1420-1422
- <sup>65</sup> R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 166 (2004) 115
- <sup>66</sup> R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa; *Chemical Physics Letters* 362 (2002) 441
- <sup>67</sup> R. Abe, K. Hara; K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 137 (2000) 63
- <sup>68</sup> M. Kitano, K. Tsujimaru, M. Anpo; *Topics in Catalysis* 49 (2008) 4
- <sup>69</sup> W.W. So, K.J. Kim, S.J. Moon; *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 229
- <sup>70</sup> K. Gurunathan, P. Maruthamuthu, V. C. Sastri; *International Journal of Hydrogen Energy* 22(1) (1997) 57
- <sup>71</sup> G.C. De, A.M. Roy; S.S. Bhattacharya; *International Journal of Hydrogen Energy* 21(1) (1996) 19
- <sup>72</sup> K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa; *Chemical Communications* (2001) 2416
- <sup>73</sup> R. Abe, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa; *Chemical Physics Letters* 344 (2001) 339

- <sup>74</sup> K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa; *Journal of Photobiology and Photochemistry A: Chemistry* 148 (2002) 71
- <sup>75</sup> E. A. Kozlova, T. P. Korobkina, A. V. Vorontsov; *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 138
- <sup>76</sup> Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato, A. Kudo; *Journal of Catalysis* 259 (2008) 133
- <sup>77</sup> K. Fujihara, T. Ohno, m. Matsumura; *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 94 (1998) 3705
- <sup>78</sup> R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, K. Domen; *Chemical Communications* (2005) 3829
- <sup>79</sup> L. Pauling, „Natur der Chemischen Bindungen“, Verlag Chemie Weinheim, 1968
- <sup>80</sup> S. de Buhr, Dissertation (2005) Universität Hannover
- <sup>81</sup> A. F. Hollemann, E. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 101. Auflage, (1995) 1310-1313
- <sup>82</sup> G. N. Schrauzer, T. D. Guth; *Journal of the American Chemical Society* 99 (1977) 7189
- <sup>83</sup> S. Sato, J. M. White; *Journal of of the American Chemical Society* 85 (1981) 592
- <sup>84</sup> R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa; *Chemical Physical Letters* 371 (2003) 360
- <sup>85</sup> H. Yi, T. Peng, D. Ke, D. Ke, L. Zan, C. Yan; *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 672
- <sup>86</sup> J. Chen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens, H. Brunning; *Water Research* 33(3) (1999) 669
- <sup>87</sup> S. Xu, D.D. Sun; *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 6096
- <sup>88</sup> L. S. Al-Mazroai, M. Bowker, P. Davies, A. Dickinson, J. Greaves, D. James, L. Millard; *Catalysis Today* 122 (2007) 46
- <sup>89</sup> W. Cui, L. Feng, C. Xu, S. Lü, F. Qiu; *Catalysis Communications* 5 (2004) 533
- <sup>90</sup> T. Sreethawong, T. Puangpetch, S. Chavadej, S. Yoshikawa; *Journal of Power Sources* 165 (2007) 861
- <sup>91</sup> I. Hennig: "Chemische Modifizierung von PLASMOCER-Schichten unter Berücksichtigung der Steigerung ihrer photochemischen Aktivität"; Diplomarbeit (1995) Friedrich-Schiller-Universität Jena
- <sup>92</sup> J. Käßbohrer: „Entwicklung eines Schnelltests zur Charakterisierung der photochemischen Aktivität von PLASMOCER-Schichten“; Diplomarbeit (1997) Friedrich-Schiller-Universität Jena
- <sup>93</sup> I. Hennig: "Untersuchungen zum Einfluß von Substrat, Elektrolyt und elektrischen Beschichtungsparametern auf die photochemische Aktivität und die Struktur von PLASMOCER<sup>®</sup>-Schichten"; Dissertation (2000) Friedrich-Schiller-Universität Jena
- <sup>94</sup> N.P. Sluginov; *Journal of the Russian Physical and Chemical Society* 12 (1880) 193
- <sup>95</sup> N.P. Sluginov, *Zhurnal Russkogo Fiziko-Khimicheskogo Obshchestva* 15 (1883) 232
- <sup>96</sup> K.-H. Dittrich, W. Krysmann, P. Kurze, H.G. Schneider; *Crystal Research & Technology* 19; 1 (1984) 93
- <sup>97</sup> K.-H. Dittrich, W. Krysmann, P. Kurze, H.G. Schneider; *Crystal Research & Technology* 19; 7 (1984) 973
- <sup>98</sup> S. Meyer: „Plasmachemische Beschichtung: Eine Methode zur Herstellung substratunabhängiger photokatalytisch aktiver TiO<sub>2</sub>-Schichten“; Dissertation (2003) Friedrich-Schiller-Universität Jena
- <sup>99</sup> C. Graf: „Modifizierung funktioneller Schichten auf Grundlage plasmaelektrochemischer Prozesse“; Dissertation (2007) Friedrich-Schiller-Universität Jena
- <sup>100</sup> T. Sreethawong, S. Yoshikawa; *Catalysis Communications* 6 (2005) 661
- <sup>101</sup> M. Bowker, D. James, P. Stone, R. Bennett, N. Perkins, L. Millard, J. Greaves, A. Dickinson; *Journal of Catalysis* 217 (2003) 427
- <sup>102</sup> Nae-Lih Wu, Min-Shuei Lee; *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 1601
- <sup>103</sup> S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan; *Water Research* 38 (2004) 3001
- <sup>104</sup> F. B. Li, X.Z. Li, *Chemosphere* 48 (2002) 1103
- <sup>105</sup> E. Szabo-Bardos, H. Czili, A. Horvath; *Catalysis Today* 93-95 (2004) 877

- 
- <sup>106</sup> Y.W. Tai, J.S. Chen, C.C. Yang, B.Z. Wan; *Catalysis Today* 97 (2004) 95
- <sup>107</sup> M. Anpo, M. Takeuchi; *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 505-516
- <sup>108</sup> W. Cui, L.R. Feng, C.H. Xu, S.J. Lu, F. Qiu; *Catalysis Communications* 5 (2004) 533
- <sup>109</sup> L. Millard, M. Bowker; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 91
- <sup>110</sup> M. Anpo; *Catalysis Surveys from Japan*; 1 (1997) 169-179
- <sup>111</sup> M. K. I. Senevirathna, P.K.D.D.P. Pitigala, K. Tennakone; *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2918
- <sup>112</sup> Y. Li, Y. Xie, S. Peng, G. Lu, S. Li; *Chemosphere* 63 (2006) 1312
- <sup>113</sup> J. J. Zou, C. J. Liu, K. L. Yu, D. G. Cheng, Y. P. Zhang, F. He, H. Y. Du, L. Cui; *Chemical Physics Letters* 400 (4-6) (2004) 520-523
- <sup>114</sup> J. Bandara, C. P. K. Udawatta, C.S.K. Rajapakse; *Photochemistry and Photobiology Science* 4 (2005) 857-861
- <sup>115</sup> A. Sobczynski; *Monatshefte für Chemie* 122 (1991) 645-652
- <sup>116</sup> M. K. I. Senevirathna, P. K. D. D. P. Pitigala, K. Tennakone; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 171 (2005) 257-259
- <sup>117</sup> M. Bowker, L. Millard, J. Greaves, D. James, J. Soares; *Gold Bulletin* 37 (3-4) (2004) 170
- <sup>118</sup> D. Behar, J. Rabani; *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 8750
- <sup>119</sup> F.-W. Chang, H.-Y. Yu, L.S. Roselin, H.-C. Yang; *Applied Catalysis A: General* 290 (2005) 138
- <sup>120</sup> F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Iadkiew; *Catalysis Today* 75 (2002) 169
- <sup>121</sup> T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa; *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1053
- <sup>122</sup> Y. Wu, G. Lu, S. Li; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181 (2006) 263
- <sup>123</sup> L. Huang, F. Peng, H. Yu, H. Wang; *Solid State Science* 11 (2009) 129
- <sup>124</sup> Y. Wu, G. Lu, S. Li; *Catalysis Letters* 133 (2009) 97
- <sup>125</sup> S. Meyer, S. Saborowski, B. Schäfer; *CHemPhysCHem* 7 (3) (2006) 572
- <sup>126</sup> A. J. Brad, B. Kraeutler, *Journal of the American Chemical Society* (1978) 4317
- <sup>127</sup> C. Graf, G. Kreisel, Verfahren zur Abscheidung, vorzugsweise Edelmetallen auf haftfesten Metalloxid- und Mischmetalloxidschichten, Patent DE 10 2005 050 075 A1, Anmeldetag 13.10.2005, Offenlegungstag 19.04.2007
- <sup>128</sup> D. Reinhardt, S. Kriek, S. Meyer, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 825
- <sup>129</sup> F. Schlott: „Elektrochemische Abscheidung von Edelmetallen auf SOLECTRO®-Titandioxid am Beispiel von Gold“; Diplomarbeit (2007) Friedrich-Schiller-Universität Jena
- <sup>130</sup> R. Gorges: "Funktionelle Beschichtung von Mikrostrukturen und Entwicklung eines photokatalytisch arbeitenden Mikroreaktors"; Dissertation (2004) Friedrich-Schiller-Universität Jena
- <sup>131</sup> S. Sepeur „Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen“ Vincentz Network, Hannover (2008) 68
- <sup>132</sup> M. Otto „Analytische Chemie“, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2. Auflage (2000) 222-223
- <sup>133</sup> DIN 66 131 „Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption“ nach Brunauer, Emmett und Teller (1993)
- <sup>134</sup> <http://www.aerosil.com/aerosil/de/solutions/productgroups/fumedmetaloxides> (4.11.2009)
- <sup>135</sup> E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda; *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1951) 373
- <sup>136</sup> M.-S. Park, M. Kang; *Materials Letters* 62 (2008) 183
- <sup>137</sup> D. R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, Inc, Florida, 73. Auflage (1992-1993) 12-108-12-09
- <sup>138</sup> G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 89 (1995) 177
- <sup>139</sup> K. Schwister: „Taschenbuch der Verfahrenstechnik“; Carl Hanser Verlag, München (2007) 305
- <sup>140</sup> M. Yao, J. Chen, C. Zhao, Y. Chen; *Thin Solid Films* 517 (2009) 5994

- <sup>141</sup> <http://www.metal-pages.com/metalprices> (5.11.2009)
- <sup>142</sup> A. V. Korzhak, N. I. Ermokhina, A. L. Stroyuk, V. K. Bukhtiyarov, A. E. Raevskaya, V. I. Livin, S. Y. Kuchmiy, V. G. Ilyin, P. A. Manorik; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198 (2008) 126
- <sup>143</sup> N. Serpone, R. Terzian, D. Lawless, P. Kennepohl, G. Sauve; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 73 (1993) 11
- <sup>144</sup> M. Lindner: „Optimierung der photochemischen Wasserreinigung mit Titandioxid: Festkörper- und Oberflächenstruktur des Katalysators“; Dissertation (1997) Universität Hannover
- <sup>145</sup> C. Wang, J. Rabani, D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 169
- <sup>146</sup> A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, I. Bannat, M. Wark *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), 113, 7429
- <sup>147</sup> F. Cardon, W. P. Gomes; *Journal of Physics D-Applied Physics* 11 (1978) L63-L67
- <sup>148</sup> A. M. Roy, G. C. De, N. Sasmal, S. S. Bhattacharyy; *International Journal of Hydrogen Energy* 20 (1994) 627
- <sup>149</sup> M. F. Finlayson, B. L. Wheeler, N. Kakuta, K. H. Park, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, S. E. Webber, J. M. White; *Journal of Physical Chemistry* 89 (1985) 5676
- <sup>150</sup> V. Kirchner: „Elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen“; Dissertation (2001) Freie Universität Berlin
- <sup>151</sup> W. Macyk, G. Burgeth, H. Kisch; *Photochemical and Photobiology Science* 2 (2003) 322
- <sup>152</sup> H. Gerischer; *Electrochimica Acta* 35 (11/12);(1990) 1677
- <sup>153</sup> W. Simons, A. Hubin, J. Vereecken; *Electrochimica Acta* 44 (1999) 4373
- <sup>154</sup> E. J. Lee; S.-I. Pyun; *Journal of Applied Electrochemistry* 22 (1992) 156
- <sup>155</sup> R. VandeKrol, A. Goossens, J. Schoonman, *Journal of Electrochemical Society* 144 (5) (1997) 1723
- <sup>156</sup> S.-Y. Park, B.-W. Cho, K.-S. Yun; *Journal of Applied Electrochemistry* 24 (1994) 1133
- <sup>157</sup> S. Kriek: “Elektrokatalyse an  $\pi$ -Elektronensystem-modifizierten Titandioxid-Elektroden zur Sauerstoffreduktion“; Diplomarbeit (2007) Friedrich-Schiller-Universität Jena
- <sup>158</sup> M. D. Ward; J. R. White, A. J. Bard; *Journal of American Chemical Society* 105 (1983) 27
- <sup>159</sup> H. Gerischer; *Electrochimica Acta* 34/8 (1989) 1005
- <sup>160</sup> J. M. Bolts, M. S. Wrighton; *The Journal of Physical Chemistry* 80/24 (1976) 2641
- <sup>161</sup> G. Cooper, J. A. Turner, A. J. Nozik; *Journal of electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology* 129/9 (1982) 1973
- <sup>162</sup> B. Neumann: „Entwicklung und Untersuchung einer photoelektrochemischen Membran für eine direkte Wasserstoffgewinnung aus wässrigen Elektrolyten“; Dissertation (2008) Freie Universität Berlin
- <sup>163</sup> W. Macyk, G. Burgeth, H. Kisch; *Photochemical & Photobiological Science* 2 (2003) 322
- <sup>164</sup> G. Kortüm, G. Schreyer; *Angewandte Chemie* 22 (1955) 694
- <sup>165</sup> S. I. Boldish, W. B. White, *American Mineralogist*, 83 (1998) 865
- <sup>166</sup> G. K. Boschloo, A. Goossens, J. Schoonman, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 428 (1-2) (1997), 25
- <sup>167</sup> M. S. Lee, I. C. Cheon, I. Y. Kim, *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 24 /8, (2003), 1155
- <sup>168</sup> G. Wang, Q. Wang, W. Lu, J. H. Li; *Journal of Physical Chemistry B* 110 (43) (2006) 22029
- <sup>169</sup> J. Winkler: „Titandioxid“ Hrsg. U. Zorll; Vincentz Network, Hannover (2003) 19
- <sup>170</sup> M. Thomalla: „Entwicklung einer Nano-Komposit Solarzelle mit WS<sub>2</sub> Absorber“; Dissertation (2006) Freie Universität Berlin
- <sup>171</sup> J.-M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat; *Journal of Physical Chemistry* 90 (22) (1986) 6028
- <sup>172</sup> H.-J. Choi, M. Kang; *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3841

- 
- <sup>173</sup> N. Serpone, G. Sauvé, R. Koch, H. Tahiri, P. Pichat, P. Piccinini, E. Pelizzetti, H. Hidaka; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 94 (1996) 191
- <sup>174</sup> D. Keil noch unveröffentlichte Ergebnisse der Dissertation; (2010) Friedrich-Schiller-Universität Jena
- <sup>175</sup> A. Galińska, J. Walendziwski, *Energy & Fuels* 19 (2005) 1143
- <sup>176</sup> T. Sreethawong, S. Yoshikawa; *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 786
- <sup>177</sup> Thomas Hostettler, *Solarzelle SWISS Photovoltaik* (2007) „Strom aus der Sonne“ Swissolar: Schweizerischer Fachverband für Sonnenenergie
- <sup>178</sup> A. Kudo; *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 197
- <sup>179</sup> X. Sala, I. Romero, M. Rodríguez, L. Escriche, A. Llobet; *Angewandte Chemie* 121 (2009) 2882

## 10 Anhang

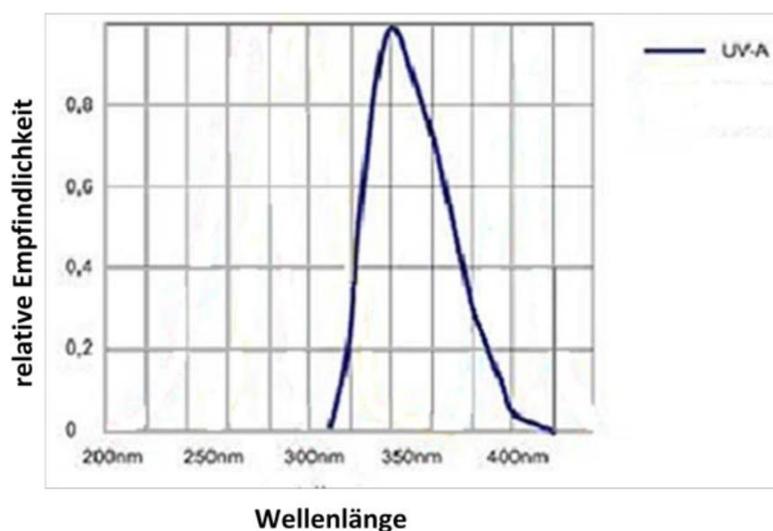
### A1 Verwendete Geräte

#### A1.1 Lichtintensitätsmessgerät UVM-CP (Firma A:C. Peschl.)

##### A1.1.1 Technische Daten

	Anzeigegerät	Messzelle
Versorgung	9V-Blockbatterie, ca. 10 mA	Die Versorgungsspannung wird vom UV-Meßgerät zur Verfügung gestellt
Maße (LxBxH) / (ØxH)	ca. 152 x 85 x 30 mm	UVM-AL ca. Ø 40 x 40 mm UVM-PTFE ca. Ø 40 x 16 mm
Gewicht	ca. 220 g	ca. 120 g
Temperaturbereich	20°C...30°C (Dauerbetrieb) 10°C...40°C (kurzzeitig)	Dauerbetrieb 15°C...50°C kurzzeitig (max 5 s.) 10°C...100°C
Gehäusematerial	Polystyrol	Eloxiertes Aluminium
UV-Sensor	-	Tageslichtblind mit vorgeschaltetem Filterglas
Batterieüberwachung	Rote LED (leuchtet ab Batteriespannung < ca. 6V)	-
Messintervall	0,3 s integrierend	-
Max. Bestrahlungsleistung	-	10 W/cm <sup>2</sup> max. 10 min Überlastung 30 W/cm <sup>2</sup> max. 10 s Überlastung
Messbereiche (mW/cm <sup>2</sup> )	0..19,99 mW/cm <sup>2</sup> 0..199,9 mW/cm <sup>2</sup> 0..1999 mW/cm <sup>2</sup>	20 mW/cm <sup>2</sup> , 200 mW/cm <sup>2</sup> , 2000 mW/cm <sup>2</sup>
Auflösungen	0,01 mW/cm <sup>2</sup> 0,1 mW/cm <sup>2</sup> 1 mW/cm <sup>2</sup>	-
Reproduzierbarkeit	0,03 mW/cm <sup>2</sup> 0,3 mW/cm <sup>2</sup> 3 mW/cm <sup>2</sup>	-
Messgenauigkeit v.M. = vom Messwert	±0,1 mW/cm <sup>2</sup> ±1 mW/cm <sup>2</sup> ±10 mW/cm <sup>2</sup> ± 2% v.M.    ± 2% v.M.    ± 2% v.M.	-
Information	-	Messzelle mit 1 m Verbindungsleitung und hochwertigem Anschlußstecker. Die Messzelle wird bei Auslieferung auf das mitgelieferte UV-Messgerät kalibriert.

##### A1.1.2 Relative Empfindlichkeit des UV-Meters UVM-CP der Firma A.C. Peschl (Messsonde: UV-A Bereich)



## A1.2 Dioden NSCU033AT (Firma Nichia)

### A1.2.1 Technische Daten

#### (1) Absolute Maximum Ratings (Ts=25°C)

Item	Symbol	Absolute Maximum Rating	Unit
Forward Current	I <sub>F</sub>	700	mA
Pulse Forward Current	I <sub>FP</sub>	1000	mA
Allowable Reverse Current	I <sub>R</sub>	85	mA
Power Dissipation	P <sub>D</sub>	3.3	W
Operating Temperature	T <sub>opr</sub>	-10 ~ + 85	°C
Storage Temperature	T <sub>stg</sub>	-40 ~ +100	°C
Dice Temperature	T <sub>j</sub>	130	°C

I<sub>FP</sub> Conditions : Pulse Width ≤ 10msec. and Duty ≤ 1/10

#### (2) Initial Electrical/Optical Characteristics (Ts=25°C)

Item	Symbol	Condition	Min.	Typ.	Max.	Unit	
Forward Voltage	Rank H	I <sub>F</sub> =500[mA]	4.0	-	4.4	V	
	Rank M		3.6	-	4.0		
	Rank L		3.2	-	3.6		
Peak Wavelength	Rank Ua	λ <sub>P</sub>	I <sub>F</sub> =500[mA]	360	(365)	370	nm
Spectrum Half Width		Δλ	I <sub>F</sub> =500[mA]	-	(9)	-	nm
Radiant Flux	Rank P7	φ <sub>e</sub>	I <sub>F</sub> =500[mA]	270	-	310	mW
	Rank P6			230	-	270	
	Rank P5			190	-	230	

## A1.3 Gaschromatograph CP-3800 (Firma Varian)

Parameter	
Säule	Molsieb 5Å
Säulenlänge	1m
Säuleninnendurchmesser	2 mm
Säulentemperatur	100 °C
Säulendruck	24 Psi
Maschengröße	60-80
Trägergas	Argon
Detektor	WLD
Temperatur Detektor	120°C

## A2 Synthesevorschriften

### A2.1 4,4'-Dicarboxy 2,2'-bipyridylpalladiumdichlorid

Eine Lösung des 4,4'-dicarboxy-bipyridine (0,11 g, 0,45 mmol) in Aceton (25 mL) wird zu einer Suspension von  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2 \text{Cl}_2$  (0,117 g, 0,45 mmol) in Aceton (40 mL) gegeben und für fünf Stunden gerührt. Durch Zugabe von Heptan bildet sich ein schwach gelber Niederschlag, der filtriert und unter verringertem Druck getrocknet wird.

Ausbeute: 0,16 g, 85%;

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta_{\text{H}}$  in ppm, 200 MHz, DMSO/NaOD): 9,042 (2H, d,  $J = 5,8$  Hz), 8,539 (2H, s), 7,958 (2H, d,  $J=4,8$  Hz);

MS (nano-ESI, DMF/HCOOH):  $m/z = 481,5$  (481,9 [ $\text{Pd}(\text{dcbpyH})\text{Cl}_2 \cdot \text{DMF}$ ] $^+$ ),  $m/z = 465,8$  (466,4 [ $\text{Pd}(\text{dcbpyH})\text{Cl}_2 \cdot \text{HCOOH}$ ] $^+$ );

IR ( $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{max}} = 1731, 1411, 1288, 1210, 767, 663$

### A2.2 Vorschrift zur Herstellung Standardelektrolyten für die SOLECTRO®-Abscheidung

Lösung 1:

37,2 g EDTA werden in 500 mL entionisiertem Wasser gelöst. Im Anschluss daran erfolgt die Zugabe von 10 mL  $\text{NH}_4\text{OH}$  und 1 g Ammoniumacetat.

Lösung2:

50 mL 2-Propanol werden zu 50 mL Acetylacetonat gegeben. Danach erfolgt die Zugabe von 11,7 g des Titanprecursors Tetraethylorthotitanat.

Für die Herstellung des Elektrolyten wird Lösung 1 unter starkem Rühren zu Lösung 2 gegeben. Dabei entsteht zunächst ein Niederschlag. Erst wenn sich dieser vollständig gelöst hat, wird mit entionisiertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt.

**A2.3 1,1'-Bis( $\beta$ -hydroxyethyl)-4,4'-bipyridinium (PF<sub>6</sub>)**

3,7 g 4,4'-Bipyridin (24 mmol) und 16 g 2-Bromethanol (0,13 mol) werden in 75 mL Acetonitril unter Rückfluss für 24 h gekocht. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Anschließend wird unter Vakuum getrocknet.

Das Produkt wird in einer minimalen Menge an Wasser gelöst und danach zu einer gesättigten Lösung NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> gegeben. Anschließend wird der Niederschlag filtriert und unter Vakuum getrocknet. Man erhält 6 g eines weißen Feststoffes.

Ausbeute: 47 %

Schmelzpunkt: 185 °C

<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta_{\text{H}}$  in ppm, 300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) 9.39 (4H, d, 3J, 7,2 Hz), 8.85 (4H, d, 3J, 7.2 Hz), 5.05 (4H, t, 3J, 5.1 Hz), 4.68 (2H, t, 3J, 5.2 Hz), 4.24-4.17 (4H, m);

MS (FAB): m/z = 391 (M -PF<sub>6</sub>)<sup>+</sup>; Analytische Kalkulation C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub>: 31.36 C, 3.38 H, 5.22 N

(Literatur: B. Gotz, F. Knoch, H. Kisch, Chemische Berichte 129 (1996) 33

J. A. A. W. Elemans, M. B. Claase, P. P. M. Aarts, A. E. Rowan, A. P. H. J. Schenning, R. J. M. Nolte; Journal of Organic Chemistry 64 (1999) 7009)

## A3 Messdaten

### A3.1 Flachbandpotenzial nach Mott-Schottky

#### A3.1.1 unbeladenes SOLECTRO-TiO<sub>2</sub> bei pH 5,8 (1000Hz)

Probe	E <sub>Fb</sub> [V] vs. Ag/AgCl	E <sub>Fb</sub> [V] vs. NHE
1		
2	-0,4688	-0,2638
3	-0,3964	-0,1914
4	-0,4734	-0,2684
5	-0,4386	-0,2336
6	-0,4956	-0,2906
7	-0,4985	-0,2935
8	-0,4715	-0,2665
9	-0,5008	-0,2958
10	-0,4634	-0,2584
11	-0,5259	-0,3209
12	-0,3867	-0,1817
13	-0,4489	-0,2439
<b>Mittelwert</b>	<b>-0,4640</b>	<b>-0,2590</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>0,0415</b>	<b>0,0415</b>

#### A3.1.2 pH-Wert-Abhängigkeit

Probe	pH-Wert	E <sub>Fb</sub> [V] vs. Ag/AgCl	E <sub>Fb</sub> [V] vs. NHE
1	2	-0,24	-0,035
2	2	-0,2692	-0,0642
3	2	-0,2109	-0,0059
<b>Mittelwert</b>	2	<b>-0,035</b>	<b>0,03</b>
<b>Standardabweichung</b>		<b>0,03</b>	<b>0,03</b>
1	4	-0,4042	-0,1992
2	4	-0,3718	-0,1668
3	4	-0,4203	-0,2153
4	4	-0,3929	-0,1879
5	4	-0,3375	-0,1325
<b>Mittelwert</b>	4	<b>-0,385</b>	<b>-0,180</b>
<b>Standardabweichung</b>		<b>0,03</b>	<b>0,03</b>

<b>Probe</b>	<b>pH-Wert</b>	<b>E<sub>Fb</sub> [V] vs. Ag/AgCl</b>	<b>E<sub>Fb</sub> [V] vs. NHE</b>
1	7	-0,5465	-0,3415
2	7	-0,5582	-0,3532
3	7	-0,5645	-0,3595
4	7	-0,5648	-0,3598
5	7	-0,569	-0,364
<b>Mittelwert</b>	7	-0,561	-0,356
<b>Standardabweichung</b>		-0,01	-0,01
1	9	-0,6535	-0,4485
2	9	-0,6006	-0,3956
3	9	-0,6135	-0,4085
<b>Mittelwert</b>	9	-0,623	-0,418
<b>Standardabweichung</b>		0,03	0,03
1	12	-0,8552	-0,6502
2	12	-0,8393	-0,6343
3	12	-0,8162	-0,6112
4	12	-0,8338	-0,6288
<b>Mittelwert</b>	12	-0,8361	-0,631
<b>Standardabweichung</b>		-0,02	-0,02

## A3.1.3 verschiedene Cokatalysatoren

Probe	Cokatalysator	$E_{Fb}$ [V] vs. Ag/AgCl	$E_{Fb}$ [V] vs. NHE
1	Pt	-0,7359	-0,5309
2	Pt	-0,745	-0,54
3	Pt	-0,6867	-0,4817
4	Pt	-0,6833	-0,4783
<b>Mittelwert</b>	Pt	-0,713	-0,508
<b>Standardabweichung</b>		0,03	0,03
1	Pd	-0,7182	-0,5132
2	Pd	-0,6996	-0,4946
3	Pd	-0,7336	-0,5286
4	Pd	-0,6828	-0,4778
5	Pd	-0,71	-0,505
6	Pd	-0,6763	-0,4713
7	Pd	-0,6924	-0,4874
8	Pd	-0,7125	-0,5075
9	Pd	-0,7069	-0,5019
10	Pd	-0,7032	-0,4982
11	Pd	-0,6961	-0,4911
<b>Mittelwert</b>	Pd	-0,709	-0,504
<b>Standardabweichung</b>		0,016	0,016
1	Cu	-0,6267	-0,4217
2	Cu	-0,6069	-0,4019
3	Cu	-0,5729	-0,3679
4	Cu	-0,5939	-0,3889
5	Cu	-0,5501	-0,3451
6	Cu	-0,642	-0,437
7	Cu	-0,6345	-0,4295
8	Cu	-0,5371	-0,3321
<b>Mittelwert</b>	Cu	-0,596	-0,391
<b>Standardabweichung</b>		0,04	0,04
1	Au	-0,5998	-0,3948
2	Au	-0,5793	-0,3743
3	Au	-0,516	-0,311
4	Au	-0,6095	-0,4045
<b>Mittelwert</b>	Au	-0,576	-0,371
<b>Standardabweichung</b>		0,04	0,04

Probe	Cokatalysator	$E_{Fb}$ [V] vs. Ag/AgCl	$E_{Fb}$ [V] vs. NHE
1	Ag	-0,4875	-0,2825
2	Ag	-0,4261	-0,2211
3	Ag	-0,4729	-0,2679
<b>Mittelwert</b>	Ag	-0,462	-0,257
<b>Standardabweichung</b>		0,03	0,03
1	Co	-0,4514	-0,2464
2	Co	-0,4203	-0,2153
3	Co	-0,5016	-0,2966
4	Co	-0,4414	-0,2364
<b>Mittelwert</b>	Co	-0,453675	-0,248675
<b>Standardabweichung</b>		0,03	0,03
1	Ni	-0,4797	-0,2747
2	Ni	-0,4424	-0,2374
3	Ni	-0,466	-0,261
<b>Mittelwert</b>	Ni	-0,4627	-0,2577
<b>Standardabweichung</b>		0,02	0,02

## A4.1 Photoabscheidung

### A4.1.1 Einfluss Bestrahlungszeit

Probe	Bestrahlungszeit [min]	Lichtintensität [mW/cm <sup>2</sup> ]	Konzentration [mmol/L]	Gew.% Pd	Gew.% Cu
1	1	2,3	0,6	0,03	0,01
2	1	2,3	0,6	0,03	0,02
3	1	2,3	0,6	0,07	0,05
4	1	2,3	0,6	0,03	0,01
<b>Mittelwert</b>	1	2,3	0,6	0,03	0,02
<b>Standardabweichung</b>				0,02	0,02
1	5	2,3	0,6	0,19	0,15
2	5	2,3	0,6	0,15	0,14
3	5	2,3	0,6	0,14	0,17
4	5	2,3	0,6	0,15	0,14
5	5	2,3	0,6	0,12	0,12
6	5	2,3	0,6	0,15	0,16
<b>Mittelwert</b>	5	2,3	0,6	0,15	0,15
<b>Standardabweichung</b>				0,03	0,02

Probe	Bestrahlungszeit [min]	Lichtintensität [mW/cm <sup>2</sup> ]	Konzentration [mmol/L]	Gew.% Pd	Gew.% Cu
1	10	2,3	0,6	0,23	0,250
2	10	2,3	0,6	0,21	0,250
3	10	2,3	0,6	0,18	0,260
4	10	2,3	0,6	0,19	0,230
5	10	2,3	0,6	0,28	0,201
6	10	2,3	0,6	0,19	0,221
<b>Mittelwert</b>		2,3	0,6	0,21	0,24
<b>Standardabweichung</b>				-0,04	0,02
1	30	2,3	0,6	0,47	0,489
2	30	2,3	0,6	0,30	0,512
3	30	2,3	0,6	0,50	0,520
4	30	2,3	0,6	0,52	0,540
5	30	2,3	0,6	0,44	0,544
6	30	2,3	0,6	0,48	0,537
<b>Mittelwert</b>	30	2,3	0,6	-0,45	0,52
<b>Standardabweichung</b>				0,08	0,02
3	60	2,3	0,6	0,61	0,690
4	60	2,3	0,6	0,72	0,710
	60	2,3	0,6	0,66	0,669
<b>Mittelwert</b>	60	2,3	0,6	-0,66	0,69
<b>Standardabweichung</b>				0,05	0,02
1	180	2,3	0,6	1,14	0,93
2	180	2,3	0,6	1,20	0,85
3	180	2,3	0,6	1,02	0,90
<b>Mittelwert</b>	180	2,3		1,12	0,89
<b>Standardabweichung</b>				0,09	0,04

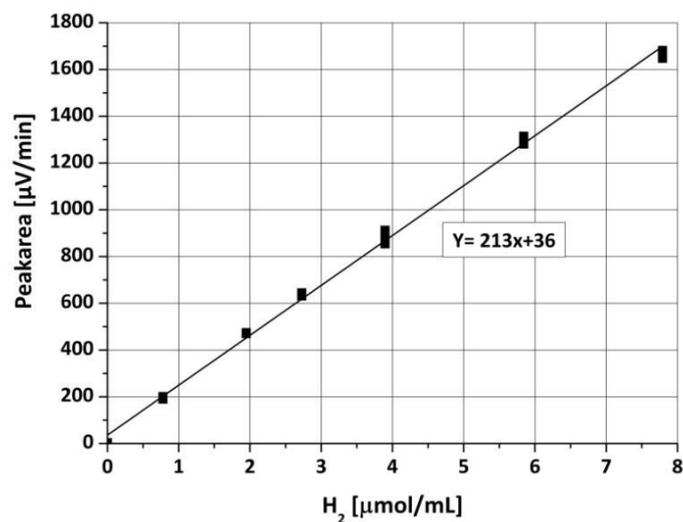
#### A4.1.2 Einfluss Konzentration

Probe	Bestrahlungszeit [min]	Lichtintensität [mW/cm <sup>2</sup> ]	Konzentration [mmol/L]	Gew.% Pd	Gew.% Cu
1	10	2,3	0,06	0,05	0,02
2	10	2,3	0,06	0,04	0,02
3	10	2,3	0,06	0,04	0,04
<b>Mittelwert</b>	10	2,3	0,06	0,04	0,03
<b>Standardabweichung</b>				0,01	0,01
1	10	2,3	0,1	0,06	0,06
2	10	2,3	0,1	0,04	0,07
3	10	2,3	0,1	0,06	0,04
<b>Mittelwert</b>	10	2,3	0,1	0,05	0,89
<b>Standardabweichung</b>				0,01	0,04
1	10	2,3	0,3	0,04	0,05
2	10	2,3	0,3	0,06	0,05
3	10	2,3	0,3	0,06	0,04
<b>Mittelwert</b>	10	2,3	0,3	0,05	0,05
<b>Standardabweichung</b>				0,01	0,01

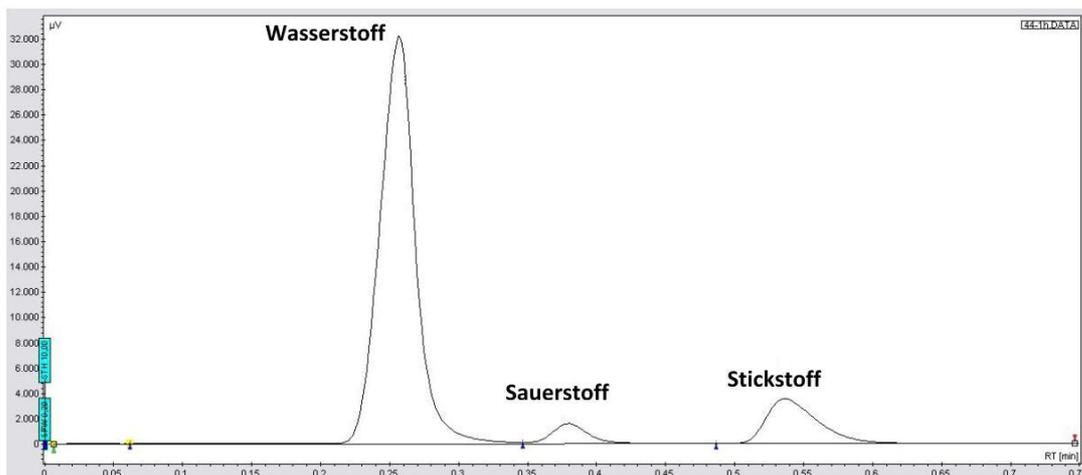
## A4 Grafiken und Spektren

### A3.1 Kalibration zur Bestimmung der Wasserstoff Konzentration am Gaschromatographen GC 3800 (Firma Varian)

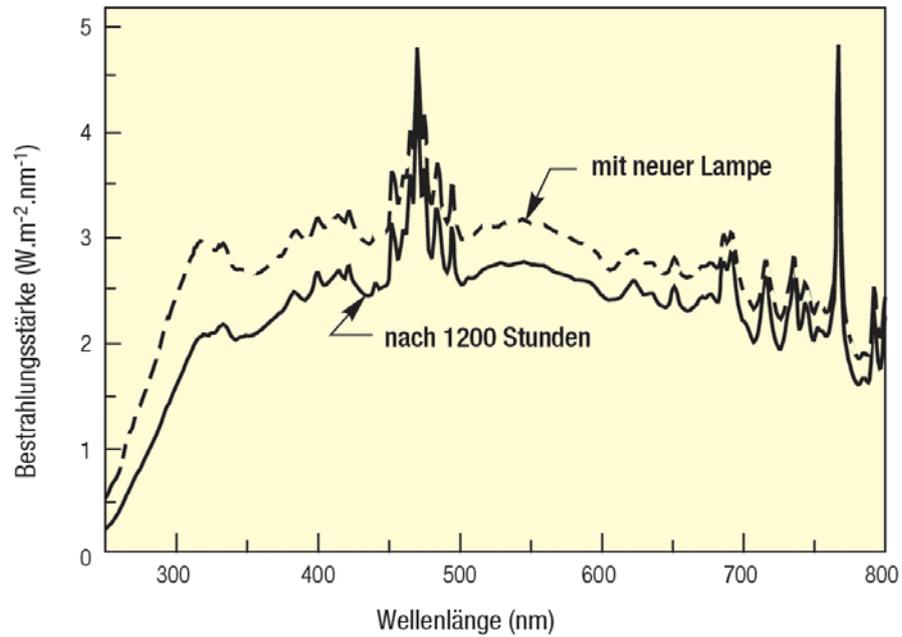
In einen zuvor vakuumierten, mit einem Septum verschlossenen Schlenk (Volumen: 10,5 mL) wurden definierte Volumina Wasserstoff mittels gasdichter Spritze zugegeben. Anschließend wurde bis zum Erreichen des Normaldrucks mit Luft aufgefüllt. Die Analyse des Probengemisches erfolgte im Gaschromatographen (GC 3800 Firma Varian).



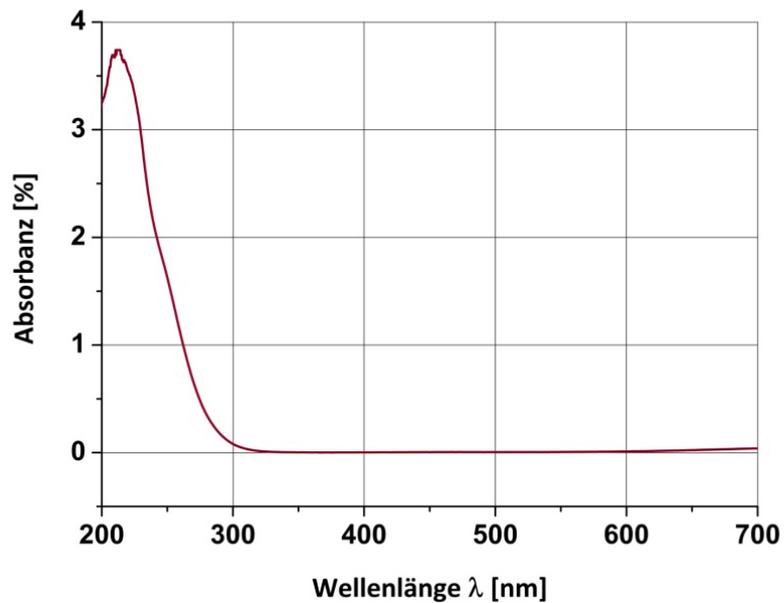
### A3.2 Chromatogramm einer Gasprobe zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration (GC 3800 Firma Varian)



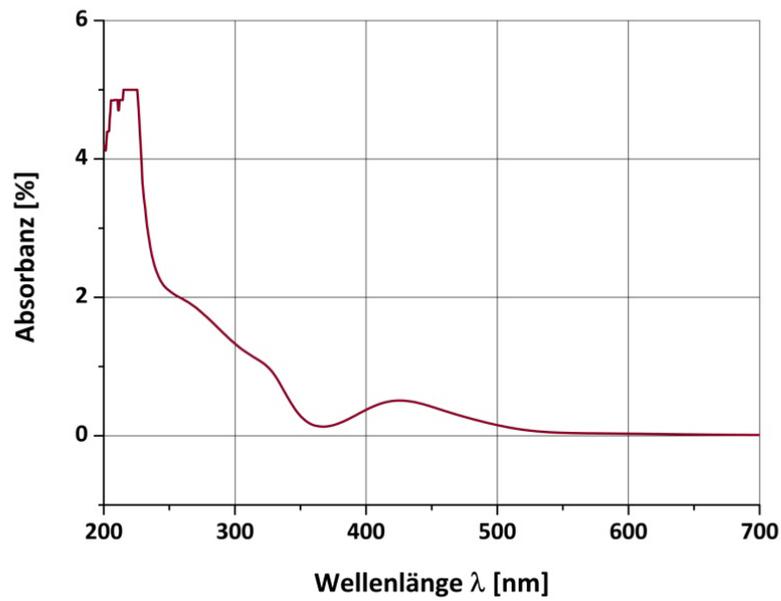
**A3.2 Spektrale Bestrahlungsstärke einer 300 W Xenon-Lichtquelle mit einer neuen Lampe und einer Lampe nach 1200 Betriebsstunden (Angaben der Firma L.O.T. Oriol)**



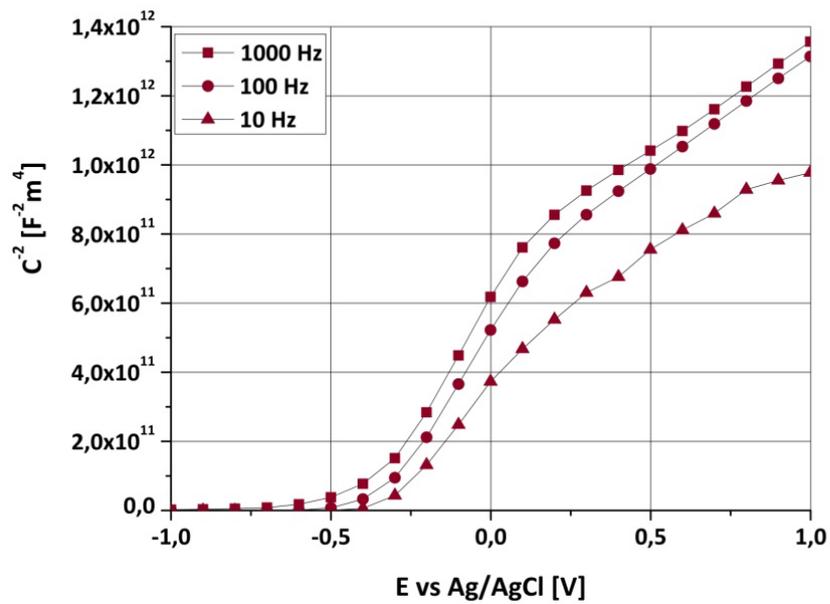
**A3.3 UV-Vis-Spektrum  $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$  (3 mM)**



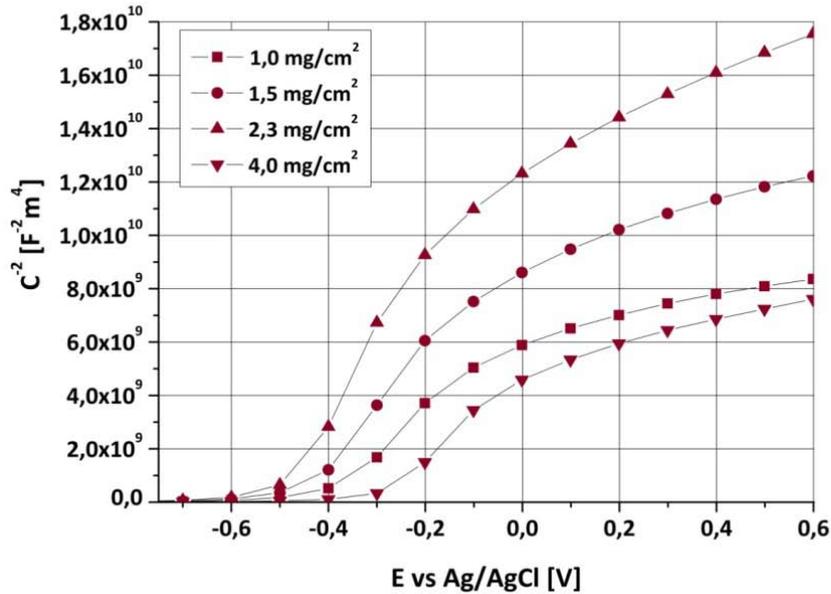
### A3.4 UV-Vis-Spektrum $K_2[PdCl_4]$ (3 mM)



### A3.5 Mott-Schottky-Plots der SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schichten bei unterschiedlichen Frequenzen (pH=5,8)

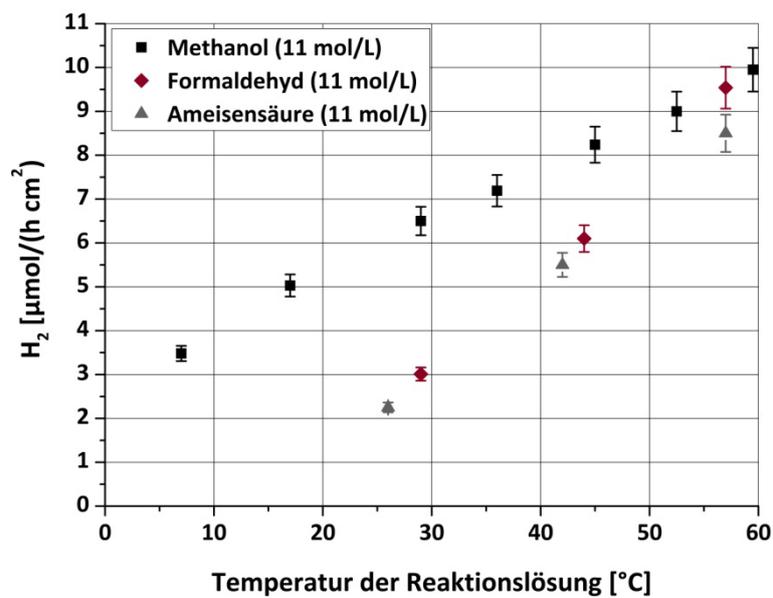


### A3.6 Mott-Schottky-Plots der SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schichten mit unterschiedlicher Titandioxidbeladung (pH=5,8)



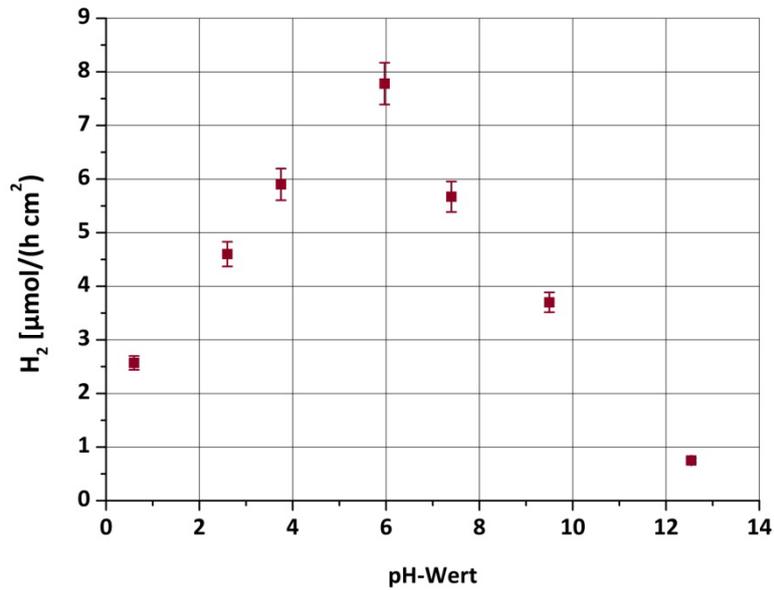
### A3.7 Einfluss der Temperatur auf die photokatalytische Aktivität

(Ergebnisse von D. Keil)



### A3.8 Einfluss des pH-Wertes auf die photokatalytische Aktivität

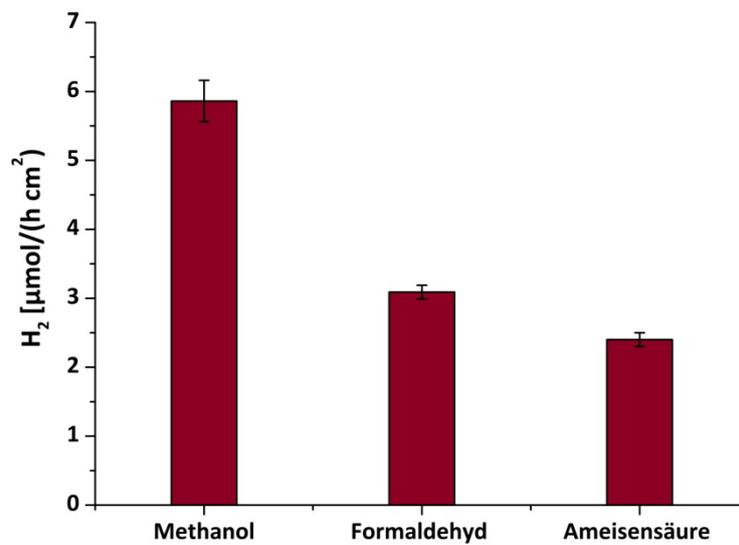
(Ergebnisse von D. Keil)



### A3.9 Einfluss der Elektronendonatoren auf die photokatalytische Aktivität

(Konzentration: 11 mol/L)

(Ergebnisse von D. Keil)



## **Lebenslauf**

---

**Name:** Saborowski  
**Vorname:** Sarah  
**Geburtstag:** 16.08.1981  
**Geburtsort:** Hamburg  
**Wohnanschrift:** Magdelstieg 83 , 07745 Jena  
**Familienstand:** ledig

### **Derzeitige Tätigkeit**

***Seit 10/2006*** Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

### **Hochschulausbildung**

***10/2001-09/2006*** Studiengang Chemie Diplom (Umweltchemie) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Abschluss: Diplom-Chemiker (Umweltchemie)

***10/2006-03/2010*** Promotion am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

### **Schulbildung**

***08/1988-08/1992*** Grundschule Kaltenweide

***08/1992-06/2001*** Staatliches Gymnasium „Elsa-Brändström-Schule“ Elmshorn  
Abschluss: allgemeine Hochschulreife

### **Praktika**

***07-08/1999*** Praktikum als CBR-worker (community based rehabilitation) im Davao Jubilee Center auf den Philippinen

***02-03/2005*** Praktikum in der TLUG (Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie)

## Qualifikationen

Zertifikatsprüfung der Stufe II in der Fremdsprache Englisch mit Spezialisierung auf dem Fachgebiet Chemie

Zeugnis zur „Eingeschränkten Sachkunde für alle gefährlichen Stoffe und Zubereitungen gemäß § 5 der Chemikalien-Verbotsordnung mit Ausnahme von Biozidprodukten und Pflanzenschutzmitteln“

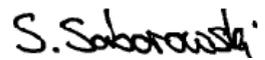
Zusatzqualifikation im Bereich der Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie (Zertifikat)

## Selbständigkeitserklärung

---

Ich erkläre, dass ich die hier vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 08. Januar 2010



Sarah Saborowski