

***Photokatalytische Wasserstoffgewinnung an SOLECTRO<sup>®</sup>-  
Titandioxidschichten: Untersuchung der ablaufenden  
Reaktionsprozesse und des Einflusses verschiedener  
Reaktionsparameter***

**Dissertation**



---

seit 1558

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

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

von Dipl.-Chem. Doreen Keil  
geboren am 13.03.1979 in Neuhaus/Rwg.

Gutachter:

1. Prof. Dr. Günter Kreisel
2. Prof. Dr. Wolfgang Weigand

Tag der öffentlichen Verteidigung: 14.04.2010

*Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems,  
das gelöst werden will.*

*Galileo Galilei*

## Bibliographische Informationen

Photokatalytische Wasserstoffgewinnung an SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten

Untersuchung der ablaufenden Reaktionsprozesse und des Einflusses verschiedener Reaktionsparameter

Dissertation

Friedrich Schiller Universität Jena

Chemisch Geowissenschaftliche Fakultät

Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

Eingereicht am 12.03.2010 von:

Doreen Keil

geb. am 13.03.1979

in Neuhaus/Rwg.

Diese Arbeit besteht aus:

150 Seiten

17 Tabellen

59 Abbildungen

Auf Basis von metallbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten wurden am Beispiel von Methanol/Wasser die ablaufenden Reaktionsprozesse während der photokatalytischen Wasserstoffgewinnung erforscht. Die instrumentelle Konzeptionierung und der Aufbau verschiedener Testsysteme bildeten zunächst die Grundlage zur Bewertung der Gasentwicklung. Die im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen gewonnen Erkenntnisse konnten am Ende der Arbeit zu einer maßgeblichen Verbesserung der photokatalytisch generierten Wasserstoffmenge an SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten beitragen.

## Danksagung

Bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Günter Kreisel möchte ich mich für die Betreuung und fortwährende Diskussionsbereitschaft während der Doktorarbeit herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Susann Schäfer, die trotz der teilweise großen räumlichen Entfernung mit zahlreichen Anregungen, vielfältigen Diskussionen und ihrer steten Förderung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Da die Arbeit im Rahmen eines *BASF* geförderten Projektes entstand möchte ich mich für die Finanzierung, gute Zusammenarbeit, zahlreichen Anregungen und Diskussionen innerhalb der Projektarbeit bei Herrn Dr. Götz Schindler, Frau Dr. Alexandra Seeber, Herrn Dr. Peter Pfab und Frau Dr. Florina Patcas bedanken.

Prof. Dr. Wolfgang Weigand danke ich vielmals für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Mein Dank gilt ebenfalls allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Chemie und Umweltchemie für ihre tatkräftige Unterstützung. Ein besonderer Dank soll an dieser Stelle an Sarah Saborowski für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und Korrekturlesungen, sowie die schöne gemeinsame Zeit, sowohl innerhalb wie auch außerhalb des Instituts, gehen. Insbesondere bei Frau Renate Grunert möchte ich mich neben den Laborarbeiten und zahlreichen Chemikalienbestellungen für ihre stete Hilfsbereitschaft bedanken. Frau Marina Sammler danke ich vor allem für die Unterstützung bei den verfahrenstechnischen Fragestellungen und die angefertigten Zeichnungen mit AutoCAD. Bei Herrn Björn Gebser, Frau Julia Baumgärtel und Herrn Tobias Janoschka möchte ich mich für die zahlreichen Beschichtungen, Wägungen, Wasserstoffmessungen und viele weitere kleine und große Laborarbeiten bedanken. Herzlich bedanken möchte ich mich bei Michael Strümpel, Sabine Hübschmann, Martin Selin, Grit Sauer, Johannes Zimmermann, Swen Körsten und Angelique Rehberg die neben fachlichen Diskussionen, einem gemeinsamen Kaffee im Aufenthaltsraum und gemütlichen Stunden außerhalb des Instituts meine Promotionszeit sehr bereichert haben.

Ebenfalls möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie, insbesondere bei Herrn Wolfgang Fähndrich und Herrn Gause, für ihre Unterstützung bedanken.

Der Firma *Innotas Produktions GmbH*, insbesondere Herrn Horst Töpfer und Herrn Ralf Rothe, danke ich für die Anfertigung des UV-A-Diodenarrays und Steuermoduls.

Ich danke meiner Familie und meinen Freunden vor allem für die moralische Unterstützung während der Promotionsarbeit. Ein ganz besonderer Dank soll an dieser Stelle meinem Mann

Johannes Keil gelten, der mir auch in Momenten des Zweifels neue Zuversicht und den notwendigen Halt gegeben hat.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>X</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>XIV</b>
<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>XV</b>
<b>Begriffserklärung</b> .....	<b>XVII</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Aufgabenstellung</b> .....	<b>3</b>
<b>3 Theoretischer Teil</b> .....	<b>5</b>
3.1 <i>Wasserstoff: Potentieller Energiespeicher der Zukunft</i> .....	5
3.1.1 Eigenschaften, industrielle Herstellung und Verwendung von Wasserstoff .....	5
3.1.2 Energieerzeugung aus Wasserstoff mittels Brennstoffzelle .....	6
3.1.3 Alternative Bereitstellung von Wasserstoff: Photokatalytische Spaltung von Wasser an Halbleitermaterialien .....	8
3.2 <i>Photokatalytische Wasserstoffentwicklung an Titandioxid</i> .....	11
3.2.1 Titandioxid: Ein Multitalent .....	11
3.2.1.1 Darstellung, Struktur und allgemeine Eigenschaften .....	11
3.2.1.2 Photokatalytische Eigenschaften .....	12
3.2.1.3 Generierung trägerfixierter Titandioxidkatalysatoren über das SOLECTRO <sup>®</sup> -Verfahren.....	13
3.2.2 Das Prinzip der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an Titandioxid.....	16
3.2.3 Methoden zur Verbesserung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung .....	17
3.2.3.1 Metallbeladung des Photokatalysators .....	17
3.2.3.2 Verwendung chemischer Zusätze.....	18
3.2.4 Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus .....	21
3.2.4.1 Photokatalytische Spaltung von Methanol entlang der Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure nach Kawai und Sakata .....	21
3.2.4.2 Photokatalytisches Reforming von Methanol nach Bowker et al. ....	25
3.2.5 Einfluss ausgewählter Reaktionsparameter auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung.....	27
3.3 <i>Lichtquellen zur photokatalytischen Wasserstoffentwicklung im Labor</i> .....	28

<b>4 Ein Testsystem zur Bewertung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung.....</b>	<b>30</b>
4.1 UV-A-Diodenarray als Lichtquelle .....	31
4.2 Reaktordesign .....	32
4.3 Gasanalytik.....	34
4.4 Definition eines standardmäßig verwendeten Reaktionssystems.....	36
4.4.1 Der Katalysator .....	36
4.4.1.1 Herstellung des Photokatalysators.....	36
4.4.1.2 Metallbeladung des Photokatalysators.....	38
4.4.2 Die Reaktionslösung .....	40
<b>5 Untersuchung der ablaufenden Reaktionsprozesse .....</b>	<b>41</b>
5.1 Versuchsaufbau zur Bewertung der Anfangsaktivität.....	42
5.2 Nachweis der Reaktionsprodukte in der Gasphase .....	45
5.2.1 Wasserstoff.....	45
5.2.2 Kohlenstoffdioxid.....	46
5.3 Kohlenstoffmonoxid: Ein Reaktionsteilnehmer?.....	47
5.4 Nachweis der Reaktionsprodukte in der flüssigen Phase .....	48
5.4.1 Formaldehyd.....	48
5.4.2 Ameisensäure .....	51
5.5 Nachweis der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung aus Formaldehyd und Ameisensäure .....	55
5.6 Untersuchungen zur Rolle des Lichts.....	57
5.7 Untersuchungen hinsichtlich einer Beteiligung von Wasser an den ablaufenden Reaktionsprozessen .....	59
5.7.1 Wasserstoffentwicklung bei An- und Abwesenheit von Wasser in der Reaktionslösung.....	59
5.7.2 Wasserstoffentwicklung aus Methanol .....	61
5.8 Wasserstoffentwicklung aus Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure im Vergleich .....	63
<b>6 Einfluss ausgewählter Reaktionsparameter auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung.....</b>	<b>65</b>
6.1 Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration .....	65
6.1.1 Untersuchungen am Beispiel des standardmäßig verwendeten Reaktionssystems .....	66
6.1.2 Untersuchungen am Beispiel von Formaldehyd.....	68
6.1.3 Untersuchungen am Beispiel von Ameisensäure .....	69
6.1.4 Ableitung der Adsorptionsisothermen .....	70
6.2 Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur.....	74
6.2.1 Versuchsaufbau .....	74




6.2.2 Untersuchungen am Beispiel des standardmäßig verwendeten Reaktionssystems .....	76
6.2.3 Untersuchungen am Beispiel von Formaldehyd und Ameisensäure .....	77
6.2.4 Eine Abschätzung der Aktivierungsenergien .....	78
6.3 Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit vom pH-Wert .....	80
<b>7 Untersuchungen zum Langzeitverhalten .....</b>	<b>83</b>
7.1 Verlauf der Wasserstoffentwicklung und des pH-Wertes im Langzeitversuch.....	83
7.1.1 Versuchsaufbau .....	83
7.1.2 Ergebnisse .....	84
7.2 Verlauf der Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidentwicklung .....	88
7.2.1 Entwicklung eines Versuchsaufbaus mit integrierter online-Gasanalytik .....	88
7.2.2 Ergebnisse .....	90
7.3 Gasentwicklung am Beispiel wässriger Formaldehyd- und Ameisensäurelösungen .....	93
<b>8 Verbesserung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung.....</b>	<b>96</b>
<b>9 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>98</b>
<b>10 Ausblick.....</b>	<b>105</b>
<b>11 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>106</b>
<b>Anhang A: Geräte und Parameter .....</b>	<b>112</b>
<b>Anhang B: Experimentelle Vorschriften .....</b>	<b>117</b>
<b>Anhang C: Diagramme, Spektren, Tabellen und Bilder .....</b>	<b>119</b>
<b>Lebenslauf .....</b>	<b>129</b>
<b>Veröffentlichungen .....</b>	<b>131</b>
<b>Selbstständigkeitserklärung .....</b>	<b>132</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Darstellung der Zielstellung der Arbeit .....	4
Abbildung 2:	Darstellung einer PEM-Brennstoffzelle <sup>[50]</sup> .....	8
Abbildung 3:	Schematische Darstellung der Hauptprozesse an einem Halbleiterpartikel nach Lichteinstrahlung ( $h\nu \geq$ Energie der Bandlücke) <sup>[54]</sup> .....	9
Abbildung 4:	Darstellung der Lage von Valenz- und Leitungsbandkanten ausgewählter Halbleitermaterialien im Vergleich zu den Redoxpotentialen von $H_2/H_2O$ bzw. $O_2/H_2O$ <sup>[56]</sup> .....	10
Abbildung 5:	Darstellung der dissoziativen Wasseradsorption an einem Titandioxidpartikel..	12
Abbildung 6:	Querschnitt-REM-Aufnahme einer SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidschicht auf Titansubstrat .....	15
Abbildung 7:	Schematische Darstellung der photokatalytischen Wasserspaltung an dem Halbleitermaterial Titandioxid .....	16
Abbildung 8:	Reaktionsmechanismus zum photokatalytischen Methanolreforming an palladiumbeladenem Titandioxid nach <i>Bowker et al.</i> <sup>[28]</sup> .....	26
Abbildung 9:	Die drei Module eines Testsystems zur Bewertung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung.....	30
Abbildung 10:	UV-A-Diodenarray mit Ansteuermodul und geregelter Kühlung.....	31
Abbildung 11:	Reaktortyp R1 zur Bestrahlung von unten .....	33
Abbildung 12:	Reaktortyp R2 zur seitlichen Bestrahlung .....	33
Abbildung 13:	GC-Modul (GCM 5000) der Firma <i>SLS MICRO TECHNOLOGY</i> (ohne Gehäuse) ....	35
Abbildung 14:	Versuchsaufbaus zur Herstellung des Photokatalysators .....	37
Abbildung 15:	Darstellung des Titansubstrats (1), des mit SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxid beschichteten Titanträgers (2) und der mit Palladium beladenen Katalysatorprobe (3).....	39
Abbildung 16:	Mögliche Reaktionsteilnehmer im Überblick.....	42
Abbildung 17:	Schematischer Versuchsaufbau (A1) zur Bewertung der Anfangsaktivität .....	43
Abbildung 18:	Darstellung der Gasansammlung in Versuchsanordnung A1.....	44
Abbildung 19:	Wasserstoffentwicklung der beiden standardmäßig verwendeten Reaktionssysteme nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde (Anfangsaktivität) .....	45
Abbildung 20:	Bestimmung von 2,4-Dinitrophenylhydrazon zum Nachweis von Formaldehyd in der Reaktionslösung am Beispiel von $TiO_2/Pd$ .....	49

Abbildung 21:	Bestimmung von 2,4-Dinitrophenylhydrazon zum Nachweis von Formaldehyd in der Reaktionslösung am Beispiel von $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ .....	49
Abbildung 22:	Darstellung der produzierten Wasserstoff- und Formaldehydmenge unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ .....	50
Abbildung 23:	Darstellung der produzierten Wasserstoff- und Formaldehydmenge unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ .....	50
Abbildung 24:	Farbänderung nach Zugabe der Reagenzlösung zum spezifischen Farbnachweis von Ameisensäure bzw. Formiat am Beispiel wässriger Natriumformiatlösungen im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 und 0,08 mol/L .....	51
Abbildung 25:	Veränderung des pH-Wertes der Reaktionslösung im Verlauf der Bestrahlung am Beispiel von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ und $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ .....	53
Abbildung 26:	Ermittelte Ameisensäuremenge in der Reaktionslösung unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ und $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ .....	54
Abbildung 27:	Wasserstoffproduktion aus wässriger Formaldehydlösung (11 mol/L) unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ und $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde .....	55
Abbildung 28:	Wasserstoffproduktion aus wässriger Ameisensäurelösung (11 mol/L) unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ und $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde .....	56
Abbildung 29:	Wasserstoffentwicklung aus Methanol bei Ab- und Anwesenheit von Wasser in der Reaktionslösung am Beispiel von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde .....	60
Abbildung 30:	Wasserstoffentwicklung aus Methanol bei Ab- und Anwesenheit von Wasser in der Reaktionslösung am Beispiel von $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde .....	60
Abbildung 31:	Wasserstoffentwicklung unter Einsatz von wasserfreiem MeOH und $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ ...	61
Abbildung 32:	Wasserstoffentwicklung aus Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure bei gleichen molaren Konzentrationen (11 mol/L) unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$	63
Abbildung 33:	Wasserstoffentwicklung aus Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure bei gleichen molaren Konzentrationen (11 mol/L) unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Cu}$	64
Abbildung 34:	Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration am Beispiel von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde .....	67
Abbildung 35:	Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration am Beispiel von $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde .....	67

Abbildung 36:	Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde .	68
Abbildung 37:	Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Ameisensäurekonzentration unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde (bei sehr kleinen Konzentrationen des chemischen Zusatzes) .....	69
Abbildung 38:	Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Ameisensäurekonzentration unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde (gesamter Konzentrationsbereich des chemischen Zusatzes) .....	70
Abbildung 39:	Darstellung der Freundlich-Isotherme am Beispiel von Methanol und den beiden metallbeladenen Katalysatoren .....	71
Abbildung 40:	Darstellung der Freundlich-Isotherme am Beispiel von Formaldehyd und $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ .....	71
Abbildung 41:	Darstellung der Langmuir-Isotherme am Beispiel von Ameisensäure und $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ .....	72
Abbildung 42:	Versuchsaufbau zur Untersuchung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur der Reaktionslösung .....	75
Abbildung 43:	Einfluss der Temperatur der Reaktionslösung auf die Wasserstoffentwicklung am Beispiel des standardmäßig verwendeten Reaktionssystems .....	76
Abbildung 44:	Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur der Reaktionslösung unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ und wässriger Formaldehyd- bzw. Ameisensäurelösung einer Konzentration von 11 mol/L .....	77
Abbildung 45:	Arrhenius-Diagramm der produzierten Wasserstoffmenge bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ und MeOH/Wasser (1/1, v/v)...	78
Abbildung 46:	Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes der Reaktionslösung auf die Wasserstoffentwicklung am Beispiel von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ und MeOH/Wasser (1/1, v/v)	81
Abbildung 47:	Vergleich der Wasserstoffentwicklung unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ und Methanol/Wasser (1/1, v/v) mit und ohne Anwesenheit von Salzsäure und Natronlauge in der Reaktionslösung; der pH-Wert beider Reaktionslösungen lag bei 6 .....	82
Abbildung 48:	Einfache Versuchsanordnung zur Untersuchung der Wasserstoffentwicklung und des pH-Wertes im Langzeitversuch .....	84
Abbildung 49:	Verlauf der Wasserstoffentwicklung im Langzeitversuch am Beispiel von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ und Methanol/Wasser 1/1 (v/v) .....	85

Abbildung 50:	Verlauf der Wasserstoffentwicklung im Langzeitversuch am Beispiel von $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ und Methanol/Wasser 1/1 (v/v) .....	85
Abbildung 51:	Photokatalytische Wasserstoffentwicklung von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ nach Austausch des Katalysators bzw. der Reaktionslösung im Anschluss an das Langzeitexperiment im Vergleich zur Anfangsaktivität und der Aktivität nach 118 Tagen .....	86
Abbildung 52:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus mit integrierter online-Gasanalytik (A4) .....	90
Abbildung 53:	Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidentwicklung am Beispiel von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ und Methanol/Wasser 1/1 (v/v) im Langzeitversuch in der Versuchsanordnung A4.	90
Abbildung 54:	Ermitteltes Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffdioxid; zum Vergleich wurde der Verlauf der Kohlenstoffdioxidproduktion mit aufgetragen.....	91
Abbildung 55:	Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidentwicklung unter Verwendung wässriger Formaldehydlösung (11 mol/L) und $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ .....	93
Abbildung 56:	Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidproduktion unter Verwendung wässriger Ameisen-säurelösung (11 mol/L) und $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ .....	94
Abbildung 57:	Wasserstoffentwicklung nach Anpassung der Reaktionsbedingungen im Vergleich zum standardmäßig verwendeten Reaktionssystem unter Einsatz von $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ .....	96
Abbildung 58:	Wasserstoffentwicklung nach Anpassung der Reaktionsbedingungen im Vergleich zum standardmäßig verwendeten Reaktionssystem unter Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{Cu}$ .....	97
Abbildung 59:	Formaler Reaktionsablauf der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidschichten in Anlehnung an <i>Chen et al.</i> , <sup>[85]</sup> außerhalb des Kreises ist der OH-Radikal vermittelte Oxidationsweg dargestellt, im Inneren die Oxidation des Methanols an den im Valenzband erzeugten Löchern;  = Katalysator (links: Reaktion am Photokatalysator; rechts: Reaktion am Metallpartikel.....	100

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Herstellungsmenge von Wasserstoff in Milliarden Nm <sup>3</sup> .....	6
Tabelle 2:	Übersicht verschiedener Brennstoffzellentypen .....	7
Tabelle 3:	Wasserstoffproduktion unter Verwendung verschiedener chemischer Zusätze in der Literatur .....	20
Tabelle 4:	Überblick der technischen Weiterentwicklung von UV-A-Dioden .....	29
Tabelle 5:	Zusammensetzung des standardmäßig verwendeten Elektrolytensystems zur Herstellung der SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidschichten .....	36
Tabelle 6:	Beschichtungsparameter .....	37
Tabelle 7:	Eigenschaften des Photokatalysators .....	38
Tabelle 8:	Parameter des Reaktorsystems der Versuchsanordnung A1 .....	43
Tabelle 9:	Ergebnisse des spezifischen Farbnachweises der Ameisensäure in der standardmäßig verwendeten Reaktionslösung am Beispiel von TiO <sub>2</sub> /Pd .....	52
Tabelle 10:	Ergebnisse des spezifischen Farbnachweises der Ameisensäure in der standardmäßig verwendeten Reaktionslösung am Beispiel von TiO <sub>2</sub> /Cu .....	52
Tabelle 11:	Ergebnisse der Untersuchungen zur Rolle des Lichts .....	57
Tabelle 12:	Zusammenhang zwischen der Wasserstoffproduktion und Elektronendonatorkonzentration .....	73
Tabelle 13:	Parameter des Reaktorsystems der Versuchsanordnung A2 .....	74
Tabelle 14:	Ermittelte „Aktivierungsenergien“ der Umsetzung von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure .....	79
Tabelle 15:	Parameter des Reaktorsystems der Versuchsanordnung A3 .....	83
Tabelle 16:	Überblick der Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter Gase .....	88
Tabelle 17:	Parameter des Reaktorsystems der Versuchsanordnung A4 .....	89

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### Symbole:

c	Konzentration
e <sup>-</sup>	Elektron
f	Frequenz
h	Planck'sches Wirkungsquantum
h <sup>+</sup>	Elektron-Loch
λ	Wellenlänge, elektrische Leitfähigkeit
ρ	Dichte
v	Frequenz, kinematische Viskosität
v	Volumenanteil

### Abkürzungen:

ANOF	Anodische Oxidation unter Funkenentladung
ads	adsorbiert
BZ	Brennstoffzelle
GC	Gaschromatograph
E <sub>a</sub>	Aktivierungsenergie
E <sub>BL</sub>	Bandlückenenergie
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDTA-Na <sub>2</sub>	Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalz
ESR /EPR	Elektronenspinresonanz/Electron Paramagnetic Resonance
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LED	Light Emitting Diode
LB	Leitungsband
Lsg.	Lösung

---

Mrd.	Milliarden
NHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PVD	Physical Vapor Deposition
pzc	point of zero charge (Ladungsnullpunkt)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SOLECTRO <sup>®</sup>	Verfahren zur Beschichtung von Ventilmetalen mit Titandioxid
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
VB	Valenzband
vs.	versus
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray-Diffraction)



## Begriffserklärung

Bandlücke:	Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband
BJH-Methode:	Methode zur Bestimmung der Mesoporen nach Barrett, Joyner und Halenda
BET-Oberfläche:	Nach Brunauer, Emmett und Teller bestimmte Oberfläche eines Festkörpers
bathochrome Verschiebung:	Verschiebung der Absorption zu längeren Wellenlängen (Rotverschiebung)
Chemisorption:	spezielle Form der Adsorption, welche auf einer chemischen Bindung zwischen dem adsorbierten Stoff und der Katalysatoroberfläche beruht
Dotierungen:	Fremdionen im Kristallgitter des Halbleiters
Fermi-niveau:	bezeichnet bei einem Halbleiter den Energiewert, bei welchem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons gleich $1/2$ ist
Flachbandpotential	Potential eines Halbleiters, bei dem das elektrostatische Potential innerhalb des ganzen Halbleiters konstant ist (entspricht dem Potential des Ladungsnullpunktes bei Metallen)
Leitungsband:	niedrigstes, unbesetztes Band (bei 0 K)
Opfersubstanz:	Elektronendonator der bei der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung unter Verbrauch der im Valenzband gebildeten positiven Elektronenlöcher anstelle von Wasser oxidiert
Quantenausbeute:	Zahl der umgewandelten Moleküle pro Zahl der absorbierten Photonen bei Verwendung monochromatischer Strahlung

---

Rekombination:	Rekombination des nach Lichteinstrahlung generierten Elektrons mit dem Loch
Valenzband:	höchstes, vollständig mit Elektronen besetztes Band (bei 0 K)

## 1 Einleitung

Eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts stellt die hinreichende, umweltfreundliche und ressourcenschonende Versorgung der Bevölkerung mit Energie dar.<sup>[1]</sup> Fast neunzig Prozent des weltweiten Energiebedarfes werden derzeit über die fossilen Energieträger Kohle, Erdöl und Erdgas gedeckt.<sup>[2]</sup> Im Zuge der stetig wachsenden Erdbevölkerung und der rasant steigenden wirtschaftlichen Entwicklung vieler Schwellenländer, wird der Energiebedarf in den kommenden Jahrzehnten noch weiter zunehmen.<sup>[3]</sup> Da die natürlichen Vorkommen an fossilen Energieträgern begrenzt sind und die bei der Energiegewinnung entstehenden Treibhausgase das natürliche Gleichgewicht der Atmosphäre stören, müssen alternative Wege eingeschlagen werden.

Vor allem regenerative Energiequellen stellen eine attraktive Möglichkeit zur umweltfreundlichen und ressourcenschonenden Energiebereitstellung dar.<sup>[4]</sup> Zu den wichtigsten erneuerbaren Quellen zählen neben der Sonnenenergie die Gravitation und die Erdwärme.

Eine saubere Methode zur Energiegewinnung ist die Umwandlung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser. Überdies ist Wasserstoff speicher- und transportierbar und somit in den letzten Jahren zunehmend in das Blickfeld des Interesses gerückt.<sup>[5, 6]</sup> Jule Verne erkannte bereits im Jahr 1870 das Potential der Energieerzeugung aus Wasserstoff mittels Brennstoffzellen. Er schrieb: „*Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.*“<sup>[7]</sup> Gegenwärtig werden noch 80 % der Weltproduktion an Wasserstoff petrochemisch hergestellt. Nur ein geringer Anteil wird über andere Verfahren, wie zum Beispiel elektrolytisch als Kopplungsprodukt bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse, erzeugt.<sup>[8]</sup> Aufgrund der angesprochenen Ressourcen- und Umweltproblematik stellt die emissionsarme Wasserstoffgewinnung aus regenerativen Quellen einen Kernpunkt der derzeitigen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Wasserstofftechnologie dar.

Seit der Entdeckung der photokatalytischen Spaltung von Wasser an Halbleitermaterialien durch *Fujishima und Honda* im Jahr 1972, ist das Gebiet der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung zunehmend in das Blickfeld des wissenschaftlichen Interesses gerückt.<sup>[9]</sup> Aufgrund seiner toxikologischen Unbedenklichkeit, hohen chemischen Stabilität und guten photokatalytischen Aktivität nimmt der Halbleiter Titandioxid hier eine Vorreiterposition ein.<sup>[10]</sup> Mit einer Bandlücke von 3,2 eV (Kristallform Anatas), welches einer Anregungswellenlänge von 388 nm entspricht, vermag nur mit UV-A-Licht eine effiziente Aktivierung erzielt zu werden.<sup>[11]</sup> Entsprechend des

Wellenlichtspektrums der Sonne können ca. 4-5% des eingestrahnten Lichts genutzt werden.<sup>[12]</sup>

Eine nennenswerte direkte photokatalytische Spaltung von reinem Wasser an Titandioxid ist bisher nicht möglich.<sup>[13]</sup> Zahlreiche in den letzten Jahren erschienene Veröffentlichungen zeigten, dass eine effiziente Wasserstoffentwicklung durch die Beladung des Photokatalysators mit Metallen und die Zugabe chemischer Zusätze erzielt werden kann.<sup>[13-37]</sup>

Bei technischen Umsetzungen heterogener Photoreaktionen bietet die Immobilisierung des Photokatalysators entscheidende Vorteile. Neben dem leichten Abtrennen des Katalysators kann eine im Vergleich zu Suspensionen verbesserte Einstrahlung des Lichtes verwirklicht werden. Eine Möglichkeit der Trägerfixierung von Titandioxid stellt das am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie entwickelte SOLECTRO<sup>®</sup>-Verfahren dar. Durch plasmachemische Beschichtung unter Funkenentladung erfolgt hier die Abscheidung photokatalytisch aktiver Titandioxidschichten auf Titansubstrat.<sup>[38]</sup>

## 2 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit will einen Beitrag zum Verständnis der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an Titandioxid liefern. Aufgrund der genannten verfahrenstechnischen Vorteile und die daraus resultierende Vereinfachung der Reaktorkonstruktion, wurde als Photokatalysator trägerfixiertes SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid ausgewählt. Erste Erfahrungen auf dem Gebiet der Wasserstoffgewinnung an SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten konnten von *Saborowski* und *Meyer* gesammelt werden.<sup>[39, 40]</sup> Diese Vorarbeiten bildeten die Grundlage zur Entwicklung eines geeigneten Katalysators.<sup>[41]</sup> Da neben den Katalysatoreigenschaften die photokatalytisch erzeugte Wasserstoffmenge maßgeblich von den Reaktionsbedingungen und der Prozessführung beeinflusst wird, besteht das Ziel dieser Arbeit darin ein tiefgreifendes Verständnis zu den ablaufenden Prozessen zu erlangen. Hierfür ist es entscheidend die Rolle der Reaktionsbedingungen wie des chemischen Zusatzes sowie die Temperatur- und pH-Wert-Abhängigkeit der Reaktionslösung zu ergründen.

Als Ausgangs- und Vergleichsbasis soll zunächst ein standardmäßig verwendetes Reaktionssystem<sup>1</sup> definiert werden. Ein im Vergleich zu Wasser leichter spaltbares Molekül als Wasserstoffquelle, sowie erste Reaktionsbedingungen müssen festgelegt werden.

In einem ersten Schritt sind anschließend alle an der Reaktion beteiligten Stoffe zu identifizieren. Eine Untersuchung der ablaufenden Reaktionsprozesse in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern wird weiterhin zu einer Lösung dieser Aufgabe beitragen. Experimente zum Einfluss der Anfangskonzentration der Reaktionsteilnehmer, des pH-Wertes und der Temperatur der Reaktionslösung auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung sollen an dieser Stelle einfließen. Welche Rolle die Anwesenheit von Wasser in der Reaktionslösung auf die Wasserstoffproduktion an SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten spielt, bildete eine weitere wesentliche Fragestellung der reaktionsmechanistischen Betrachtungen.

Eine Grundvoraussetzung dieser Untersuchungen ist die instrumentelle Konzeptionierung und der Aufbau verschiedener Testsysteme zur Bewertung der Wasserstoffentwicklung. Zunächst soll ein vereinfachter Versuchsaufbau für Kurzzeitexperimente entwickelt werden. Neben Untersuchungen zum Kurzzeitverhalten, werden Langzeitexperimente in die Arbeit einfließen. Der Aufbau einer Versuchsanlage mit integrierter online-Gasanalytik bildet einen wesentlichen Schwerpunkt dieser Teilaufgabe.

---

<sup>1</sup> Definiert neben den in der Arbeit standardmäßig verwendeten Katalysator die Zusammensetzung der Reaktionslösung und die vorliegenden Reaktionsbedingungen.

Zum Schluss der Arbeit sollen die im Rahmen der Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse dazu dienen die bestmöglichen Wasserstoffausbeuten an metallbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten zu realisieren. Die wesentlichen Schwerpunkte der Arbeit und deren Verknüpfung untereinander werden noch einmal in der folgenden Abbildung 1 zusammengefasst. Die Dissertation ist eng mit den von *Saborowski* durchgeführten Untersuchungen vernetzt.<sup>[41]</sup>

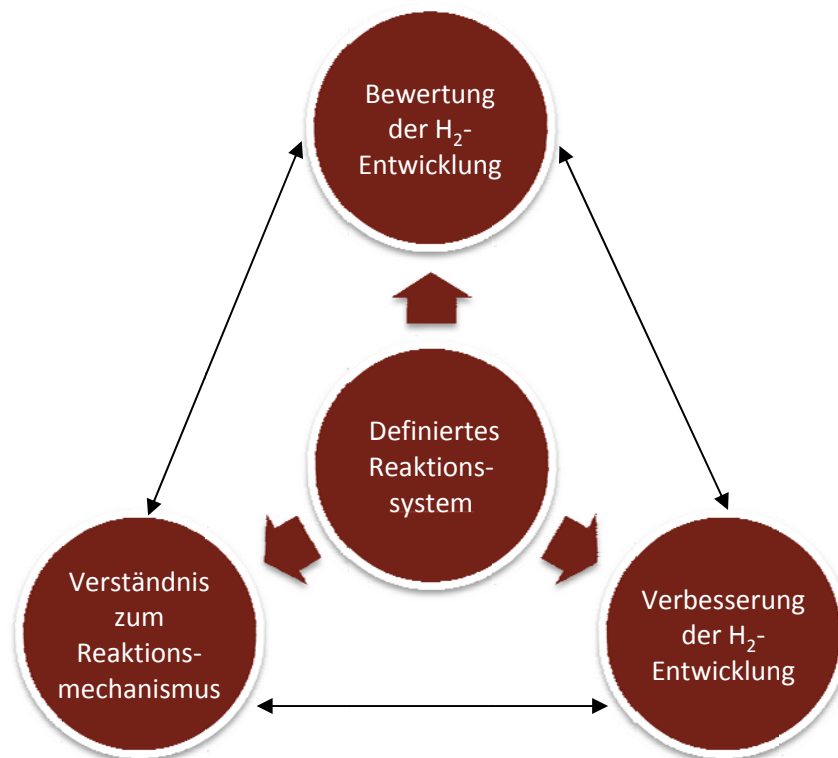


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Zielstellung der Arbeit

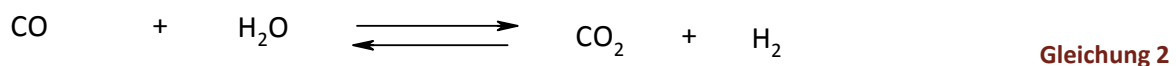
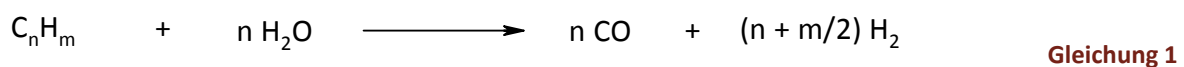
## 3 Theoretischer Teil

### 3.1 Wasserstoff: Potentieller Energiespeicher der Zukunft

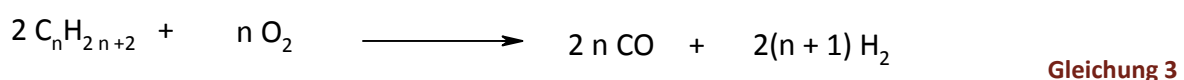
#### 3.1.1 Eigenschaften, industrielle Herstellung und Verwendung von Wasserstoff

Das chemische Element Wasserstoff, mit dem Symbol H (lateinisch: hydrogenium „Wasser-erzeuger“) ist das häufigste Element des Universums. In der Erdkruste ist jedes sechste Atom ein Wasserstoffatom und etwa 2/3 der Gesamtmasse des Weltalls besteht aus Wasserstoff. Entdeckt wurde Wasserstoff von dem englischen Chemiker und Physiker Henry Cavendish im Jahr 1766.<sup>[42, 43]</sup> Wasserstoff besitzt bezogen auf ein Kilogramm einen Energieinhalt von 33,3 kWh/kg (vgl. Erdgas: 13,9 kWh/kg und Benzin: 12,7 kWh/kg).<sup>[44]</sup> Neben dem hohen Energieinhalt zeichnet er sich weiterhin durch seine toxikologische Unbedenklichkeit, Transportierbarkeit und eine umweltfreundliche Umwandlung in Wasser und Energie aus. Aufgrund dieser herausragenden Eigenschaften ist Wasserstoff hervorragend als potentieller Energiespeicher der Zukunft geeignet.

Ausgangsstoffe für die technische Herstellung von Wasserstoff sind Kohlenwasserstoffe und Wasser. Insgesamt werden jährlich in Deutschland ungefähr 20 Mrd. Nm<sup>3</sup> Wasserstoff, weltweit etwa 500 Mrd. Nm<sup>3</sup> erzeugt.<sup>[45]</sup> Mit weltweit 190 Mrd. Nm<sup>3</sup> Wasserstoff stellt die Dampfreformierung aus Erdgas oder Naphta (leichte Erdölfraktion mit niederen Kohlenwasserstoffen) die gängigste Herstellungsmethode dar. Die dabei ablaufenden Reaktionsprozesse sind in Gleichung 1 und 2 zusammengefasst.



An zweiter Stelle der Herstellungsverfahren steht mit weltweit 120 Mrd. Nm<sup>3</sup> Wasserstoff die partielle Oxidation von Schweröl (vgl. Gleichung 3).<sup>[46]</sup>



Weitere Generierungsverfahren für Wasserstoff sind die Benzinreformierung, Kohlevergasung, Ethylenproduktion und die Chlor-Alkali-Elektrolyse. In der folgenden Tabelle 1 werden die wesentlichen industriell angewandten Herstellungsverfahren und die damit erzeugten Wassermengen zusammengefasst.

**Tabelle 1: Herstellungsmenge von Wasserstoff in Milliarden Nm<sup>3</sup>[45]**

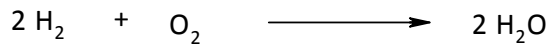
Herstellungsverfahren	Deutschland	Weltweit
Dampfreformierung von Erdgas oder Naphta	6	190
Partielle Oxidation von Schweröl	3	120
Petrochemie: Benzinreformierung	2,5	90
Petrochemie: Ethylenproduktion	3,6	33
Sonstige chemische Industrie	0,9	7
Chlor-Alkali-Elektrolyse	0,9	10
Kohlevergasung (Koksgas)	2,1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

Der größte Teil des technisch hergestellten Wasserstoffs wird für Synthesen, wie Ammoniak, Methanol, Cyanwasserstoff, Salzsäure und zur Härtung von Fetten, verwendet. Mehr als die Hälfte dient für die Ammoniaksynthese. Weiterhin kann Wasserstoff als Raketentreibstoff, Heizgas, zum autogenen Schneiden und Schweißen sowie als Reduktionsmittel zur Herstellung von Wolfram, Molybdän, Germanium und Cobalt aus ihren Metalloxiden verwendet werden.<sup>[47]</sup>

### 3.1.2 Energieerzeugung aus Wasserstoff mittels Brennstoffzelle

Eine umweltfreundliche Methode zur Energiebereitstellung aus Wasserstoff kann mit Hilfe der Brennstoffzelle erfolgen. Bei der Verbrennung des Wasserstoffs findet dabei eine direkte Umwandlung in elektrische Energie statt. Dieses Prinzip wurde bereits 1838 von Prof. Christian Friedrich Schönbein an der Universität Basel entdeckt. Entsprechend der Gleichung 4 findet in einer Brennstoffzelle damit quasi eine umgekehrte Elektrolyse statt. Man spricht auch von einer „kalten Verbrennung“.<sup>[48, 49]</sup>





Gleichung 4

Brennstoffzellen bestehen im Wesentlichen aus zwei Elektroden, die durch eine Membran oder einen Elektrolyten (Ionenleiter) voneinander getrennt sind. Die aus den Potentialen der Elektroden theoretisch erzeugbare Spannung von 1,23 V liegt aufgrund stattfindender Reaktionshemmungen in der Praxis zwischen 0,5 und 1 V. Einen groben Überblick verschiedener H<sub>2</sub>-Brennstoffzellentypen und ihrer Wirkungsgrade zeigt die folgende Tabelle 2.<sup>[49]</sup>

Tabelle 2: Übersicht verschiedener Brennstoffzellentypen<sup>[49]</sup>

Brennstoffzellentyp	Elektrolyt/ Membran	elektrischer Wirkungsgrad
Alkalische Brennstoffzelle	Base	60 %
Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle	Festelektrolyt: dünne Polymerfolie	40-50 %
Phosphorsäure-Elektrolyt-Brennstoffzelle	Phosphorsäure	40-45 %
Carbonatschmelze-Brennstoffzelle	Kalium/Lithium- carbonatschmelze	55-60 %
Festoxid-Brennstoffzelle	Festelektrolyt: Oxidkeramik	60 %

Die am häufigsten verwendete Brennstoffzelle ist die in Abbildung 2 dargestellte Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMBZ). Eine für Protonen durchlässige Membran trennt hier den Kathodenraum von dem Anodenbereich ab. Nachdem Wasserstoff an der Anode aus Platin zu Protonen reduziert wurde, reagieren diese mit dem an der Kathode gebildeten Sauerstoffanionen weiter zu Wasser.

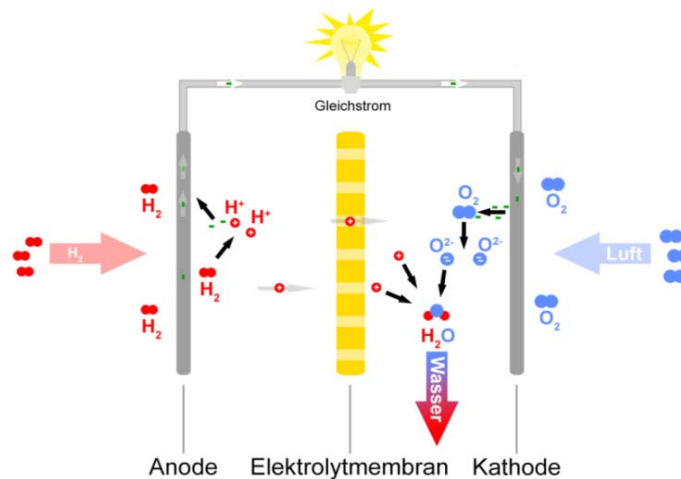


Abbildung 2: Darstellung einer PEM-Brennstoffzelle<sup>[50]</sup>

Die mit einem Kaliumhydroxid-Elektrolyten bestückte alkalische Brennstoffzelle, welche mit ihrem vergleichsweise hohen elektrischen Wirkungsgrad von 60 % hervorsticht, wird aufgrund der korrosiven Eigenschaften des alkalischen Elektrolyten und der daraus resultierenden geringen Lebensdauer dieser Zelle seltener als die PEM-Brennstoffzelle eingesetzt.<sup>[51]</sup>

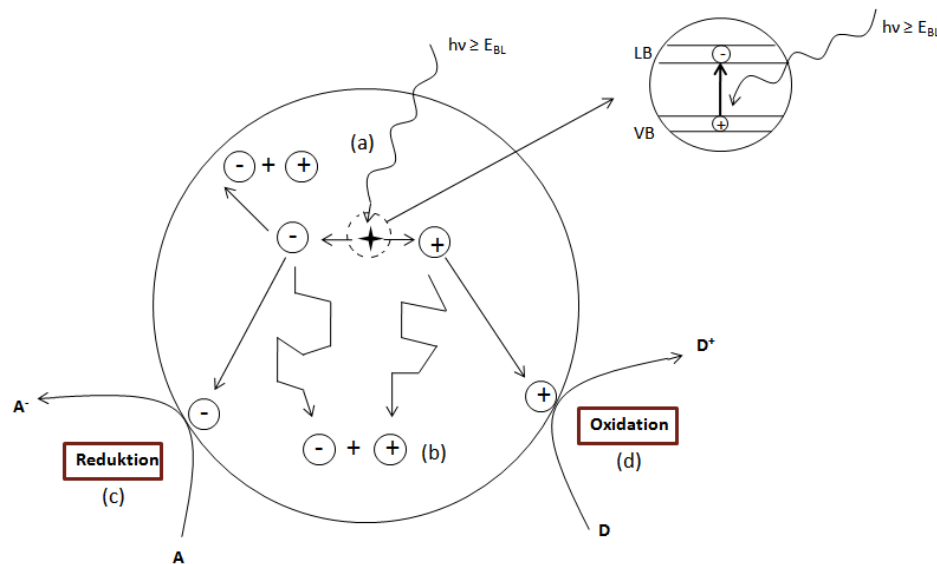
### 3.1.3 Alternative Bereitstellung von Wasserstoff: Photokatalytische Spaltung von Wasser an Halbleitermaterialien

Die technische Herstellung von Wasserstoff erfolgt derzeit weder umweltfreundlich noch ressourcenschonend. Um Wasserstoff als Energiespeicher der Zukunft zugänglich zu machen, müssen alternative Wege der Bereitstellung eingeschlagen werden. Ein aktuelles Forschungsgebiet stellt die photokatalytische Wasserspaltung an Halbleitermaterialien dar. Erstmals ist dieses Gebiet durch *Fujishima* und *Honda* im Jahr 1972 in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses gerückt.<sup>[9]</sup>

Das Prinzip eines Photohalbleiters lässt sich mit Hilfe des Bändermodells, einem quantenmechanischen Modell zur Beschreibung der elektronischen Zustände in Einkristallen, Metallen, Halbleitern und Isolatoren erläutern.<sup>[52]</sup> Aufgrund der Wechselwirkung der Atome im Kristall entsteht aus den äquivalenten Atomorbitalen gleicher Energie eine dichte Folge von Energiezuständen. Dieser Bereich wird als Energieband bezeichnet. Bei einer Temperatur von 0 K ist das Valenzband das höchste, vollständig mit Elektronen besetzte Band. Das darüber liegende Leitungsband ist nicht oder nur teilweise besetzt. Im Gegensatz zu Metallen befindet sich bei

Halbleitern und Isolatoren zwischen Valenz- und Leitungsband eine verbotene Zone, die sogenannte Bandlücke ( $E_{BL}$ ). Sind Valenz- und Leitungsband durch eine Bandlücke von  $E_{BL} = 4$  bis  $1,5$  eV voneinander getrennt, so spricht man von einem Photohalbleiter.<sup>[53]</sup>

Eine Zusammenfassung der nach Lichteinstrahlung an einem Halbleiterpartikel hauptsächlich stattfindenden Prozesse ist Abbildung 3 zu entnehmen.<sup>[54]</sup> Infolge der Einstrahlung von Lichtenergie größer oder gleich der Energie der Bandlücke wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben. Gleichzeitig entsteht im Valenzband ein positives Elektronenloch ( $h^+$ ). Dem entgegen wirken die auf der Oberfläche und im Inneren des Halbleiterpartikels stattfindenden Rekombinationsprozesse (b).



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der Hauptprozesse an einem Halbleiterpartikel nach Lichteinstrahlung ( $h\nu \geq$  Energie der Bandlücke)<sup>[54]</sup>

Für einen möglichst effizienten Ladungsträgertransfer sollte die Rekombinationsrate der photoangeregten Elektron-Loch-Paare daher gering sein. Neben den beschriebenen Rekombinationsprozessen können die Elektronen mit einem Akzeptormolekül reduziert (c) und die Elektronenlöcher mit einem Donatormolekül oxidiert (d) werden. Der Prozess der photokatalytischen Wasserspaltung ist thermodynamisch nur möglich, wenn das Potential des Leitungsbandes über dem Redoxpotential des Wasserstoffs ( $H_2/H_2O$ ) und die Valenzbandkante unter dem Potential des Redoxpaares  $O_2/H_2O$  liegen.<sup>[55]</sup> Eine Übersicht zur Lage der Energiebänder verschiedener Halbleitermaterialien im Vergleich zu den Potentialen des Redoxpaares  $H_2/H_2O$  bzw.  $O_2/H_2O$  ist in Abbildung 4 dargestellt.<sup>[56]</sup>

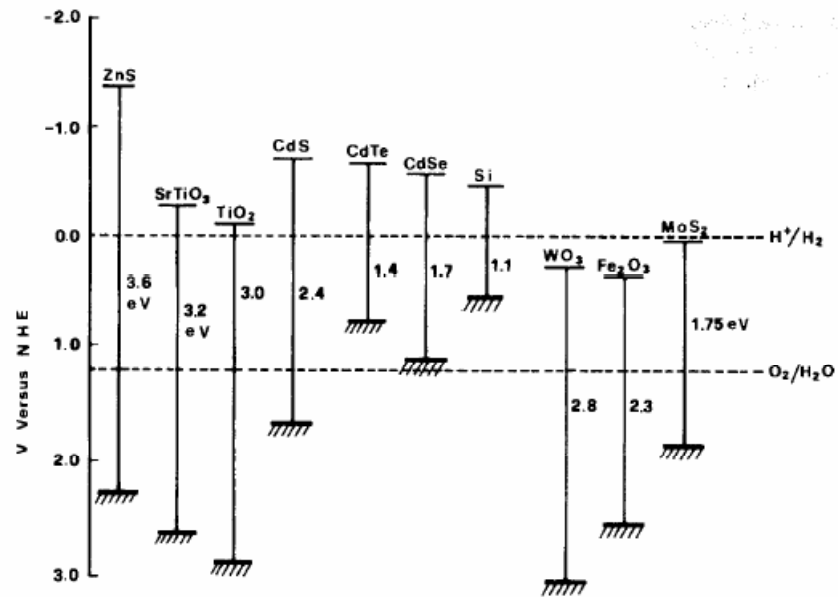


Abbildung 4: Darstellung der Lage von Valenz- und Leitungsbandkanten ausgewählter Halbleitermaterialien im Vergleich zu den Redoxpotentialen von  $H_2/H_2O$  bzw.  $O_2/H_2O$ <sup>[56]</sup>

Entsprechend der Lage seiner Energiebänder, seiner toxikologischen Unbedenklichkeit, guten photokatalytischen Aktivität und hohen chemischen Stabilität ist vor allem Titandioxid für die photokatalytische Wasserspaltung geeignet.<sup>[10]</sup>

## 3.2 Photokatalytische Wasserstoffentwicklung an Titandioxid

### 3.2.1 Titandioxid: Ein Multitalent

Auf den ersten Blick haben der japanische Hochgeschwindigkeitszug Shinkansen, Süßwaren und Fensterglas scheinbar nichts gemeinsam. Auf den zweiten Blick fällt jedoch auf, dass bei allen genannten Beispielen Titandioxid, kurz  $\text{TiO}_2$ , zum Einsatz kommt.<sup>[57]</sup> Seit seiner Entdeckung als begehrtes Weißpigment im Jahr 1908 und weiterer herausragender Eigenschaften, wie einem hohen Brechungsindex im sichtbaren Bereich, Ungiftigkeit, hohen Dielektrizitätskonstante und chemischer Resistenz, hat Titandioxid in viele Bereiche unseres alltäglichen Lebens Einzug genommen.<sup>[58]</sup> Man findet es beispielsweise in Lacken, Anstrich- und Kunststoffen, aber auch in Druckfarben, Fasern, Papier, Baustoffen, Email, Keramik, Puder, Salben, Zahnpasten und der weißen Umhüllung von Salami.

#### 3.2.1.1 Darstellung, Struktur und allgemeine Eigenschaften

Technisch wird Titandioxid in großem Maße (2/3 der Welterzeugung) über das Sulfat- bzw. Chloridverfahren aus Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) gewonnen. Natürlich vorkommendes Titandioxid ist aufgrund seiner Verunreinigung mit Eisenoxiden meist dunkel bis schwarz gefärbt, kann aber mit Hilfe des Chloridverfahrens gereinigt werden. Titandioxid existiert in drei verschiedenen Kristallformen: gewöhnlich als tetragonaler „Rutil“, seltener als tetragonaler „Anatas“ und rhombischer „Brookit“.<sup>[58]</sup>

Unter extremen Bedingungen wie Hochvakuum oder hohen Temperaturen sind in Titandioxidkristallen koordinativ ungesättigte Titanatome enthalten.<sup>[59]</sup> Unter normalen Bedingungen (1 bar, 300 K, Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit) und in wässriger Lösung befinden sich auf der Titandioxidoberfläche Hydroxylgruppen.<sup>[60]</sup> Dabei erfolgt eine entsprechend der in Abbildung 5 dargestellte dissoziative Adsorption von Wasser. In Abhängigkeit vom pH-Wert der Reaktionslösung können aufgrund des amphoteren Charakters des Titandioxids die Lewis-basischen Zentren am Metallkation protoniert bzw. die Lewis-sauren Zentren an den verbrückenden Sauerstoffatomen deprotoniert vorliegen. Die Protonierung führt zu einer positiven Aufladung der Partikeloberfläche, eine entsprechende Deprotonierung zu einer negativen Aufladung.

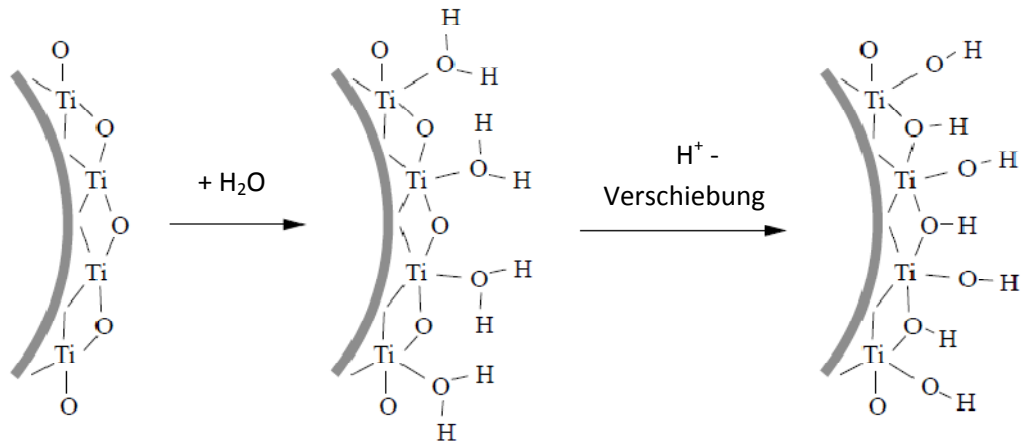
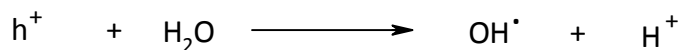


Abbildung 5: Darstellung der dissoziativen Wasseradsorption an einem Titandioxidpartikel<sup>[59]</sup>

### 3.2.1.2 Photokatalytische Eigenschaften

In den letzten Jahren ist Titandioxid vor allem durch seine photokatalytischen Eigenschaften in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses getreten.<sup>[10]</sup> Mit einer Bandlücke zwischen 3,0 und 3,2 eV (Rutil: 3,0; Anatas: 3,2)<sup>[55]</sup> zählt Titandioxid zu der Klasse der Photohalbleiter. Nach Lichteinstrahlung größer oder gleich der Bandlücke finden die in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Prozesse statt. Demnach erfolgt eine Oxidation der Donatormoleküle an den im Valenzband erzeugten Löchern.

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargestellt ist die Titandioxidoberfläche in wässrigen Medien mit Wasser bzw. Titanolgruppen besetzt. Infolge der Oxidation des Wassers am Elektronenloch des Valenzbandes können daraus entsprechend der Gleichung 5 Hydroxylradikale gebildet werden.



Gleichung 5

Neben der beschriebenen Oxidation mit Defektelektronen können die Donatormoleküle mit diesen hochreaktiven Spezies „indirekt“ oxidiert werden.<sup>[54, 61]</sup> Insgesamt sind die nach Lichteinstrahlung ablaufenden Prozesse hochkomplex. Nicht alles konnte bisher im Detail verstanden werden.

Die Benetzbarkeit der Titandioxidoberfläche mit Wasser und die damit verbundene Fähigkeit zur Ausbildung von OH-Radikalen sind abhängig von der Acidität der Photokatalysatoroberfläche. Ein Maß für die Acidität von Titandioxid ist der Ladungsnullpunkt (auch als point of zero charge, kurz:

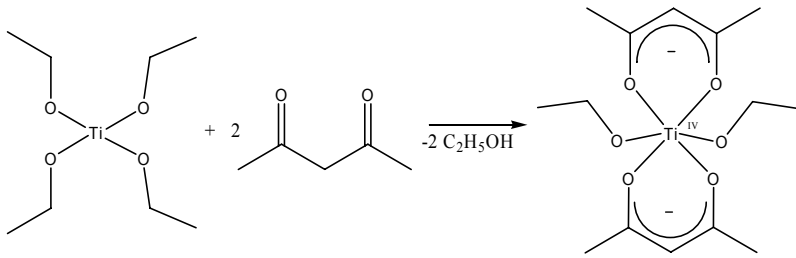
pzc, bezeichnet). Als Ladungsnulldpunkt wird der pH-Wert bezeichnet an dem die Gesamtoberflächenladung von Titandioxid den Wert Null erreicht. Je kleiner der Ladungsnulldpunkt umso größer ist die Tendenz zur Ausbildung dieser hochreaktiven Radikale. Die Acidität der Oberfläche stellt damit einen Indikator für die photokatalytische Aktivität einer Titandioxidspezies dar.

### **3.2.1.3 Generierung trägerfixierter Titandioxidkatalysatoren über das SOLECTRO<sup>®</sup>-Verfahren**

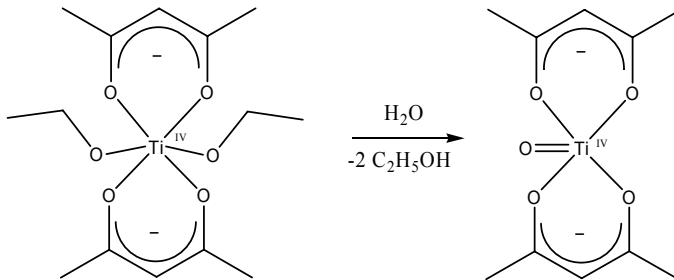
Für heterogene Photoreaktionen an Titandioxid können neben Suspensionen trägerfixierte Photokatalysatoren eingesetzt werden. Die Trägerfixierung bietet gegenüber der Verwendung von Suspensionen eine Reihe von Vorteilen, wie der verbesserten Lichteinstrahlung, das leichte Abtrennen des Katalysators nach Prozessende und die daraus resultierende Vereinfachung der Reaktorkonstruktion. Hinsichtlich der Trägerfixierung des Titandioxids werden in der Literatur eine Reihe verschiedener Verfahren beschrieben. Neben Dip-, Spray-, Spin-Coating, Sol-Gel-Verfahren, Physical Vapour Deposition (PVD) und Chemical Vapour Deposition (CVD) sind Verfahren zur anodischen Oxidation unter Funkenentladung (ANOF) bekannt die erstmals von Sluginov im Jahr 1880 beschrieben wurden.<sup>[62, 63]</sup> Eine modifizierte Form stellt das im Institut für Technische Chemie und Umweltchemie entwickelte SOLECTRO<sup>®</sup>-Verfahren dar. Da in der vorliegenden Arbeit SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid als Photokatalysator eingesetzt wurde, soll im Folgenden näher auf diese Methode eingegangen werden.

Das SOLECTRO<sup>®</sup>-Verfahren stellt ein patentiertes Verfahren zur funktionellen Abscheidung photokatalytisch aktiver Titandioxidschichten auf Ventilmetallen, wie Titan, Zirkon und Tantal dar.<sup>[64, 65]</sup> Die Entwicklung des Elektrolyten, bestehend aus einer Titan-Precursorverbindung, Salzen zur Leitfähigkeitssteuerung und einem Komplexbildner als Lösungsvermittler, erfolgte im Rahmen der Arbeiten von *Hennig* und *Käßbohrer*.<sup>[66, 67]</sup> Die Aufklärung der bei der Schichtbildung ablaufenden Prozesse erfolgte durch *Meyer*.<sup>[68]</sup> Diese sollen nun zusammenfassend dargestellt werden.

Zunächst werden die im Elektrolyten ablaufenden Prozesse vor Anlegen der Betriebsspannung an das zu beschichtende Substrat betrachtet. Aus der Titanprecursor-Verbindung Tetraethylorthotitanat und Acetylaceton erfolgt nach Abspaltung von Ethanol die Bildung einer Zwischenstufe, welche in der wässrigen Lösung in das thermodynamisch stabilere Titanylacetylacetonat übergeht (vgl. Gleichung 6 und Gleichung 7).



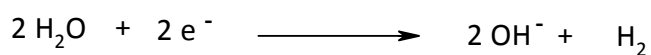
Gleichung 6



Gleichung 7

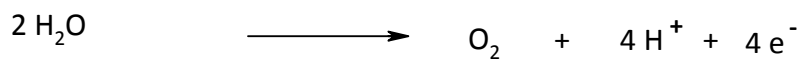
Nach Anlegen der Betriebsspannung von mindestens 100 V beginnt die plasmachemische Beschichtung des eingetauchten Substrates. Der Beschichtungsprozess lässt sich dabei grob in zwei Phasen einteilen. In der ersten Phase erfolgt die Ausbildung einer nichtleitenden, wenige Mikrometer dicken Oxidschicht (Formierungsschicht) auf der Substratoberfläche. Die dabei an der Kathode bzw. Anode ablaufenden Prozesse sind den folgenden Gleichungen (vgl. Gleichung 8 bis Gleichung 10) zu entnehmen.

Kathode:

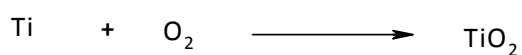


Gleichung 8

Anode:



Gleichung 9

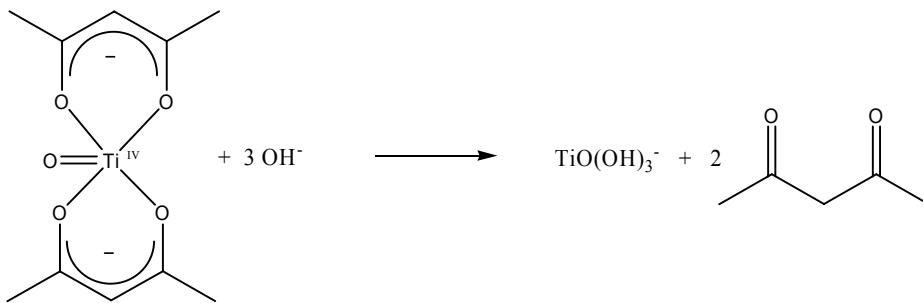


Gleichung 10

Entsprechend den Untersuchungen von Meyer reagieren zu Beginn der zweiten Phase des Beschichtungsprozesses die gebildeten Hydroxylgruppen mit Titanylacetylacetonat, unter

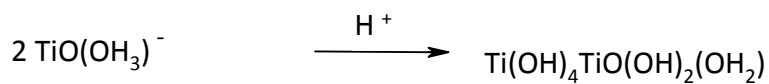


Abspaltung von Acetylaceton, entsprechend Gleichung 11 zu einem anionisch geladenen Titankomplex.

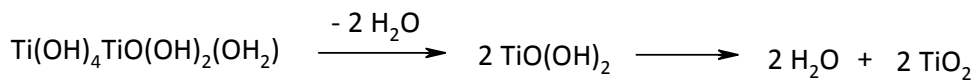


Gleichung 11

In einem Folgeschritt an der Anode findet mit den anwesenden Protonen die Bildung eines neutralen Zwischenkomplexes statt. Dieser wird infolge der plasmaartigen Zustände an der Anode zu Titandioxid kondensiert und dehydratisiert (vgl. Gleichung 12 und 13).



Gleichung 12



Gleichung 13

An der gebildeten, kristallinen Oxidschicht scheidet sich so lange Titandioxid ab bis der Beschichtungsvorgang abgebrochen wird. Die entstandene Titandioxidschicht besitzt eine korallenartige, poröse Struktur mit einer großen Oberfläche. Eine entsprechende REM-Aufnahme ist der folgenden Abbildung 6 zu entnehmen.

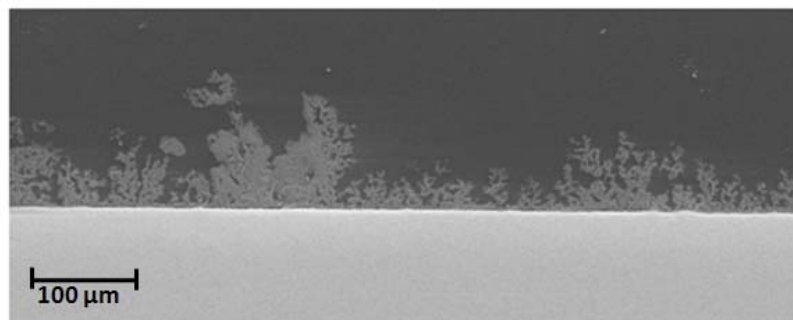
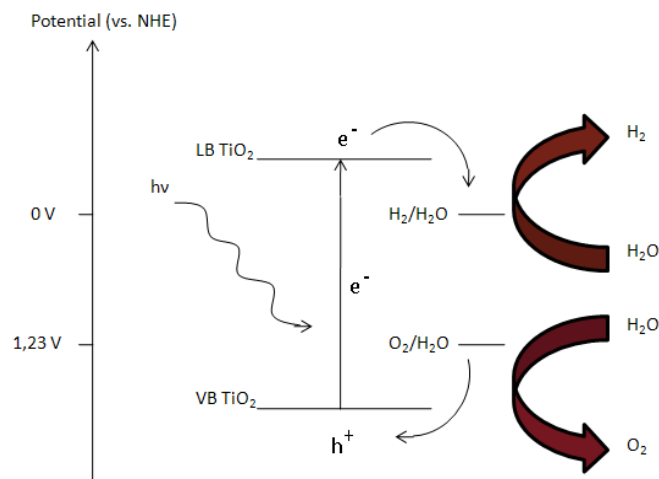


Abbildung 6: Querschnitt-REM-Aufnahme einer SOLECTRO®-Titandioxidschicht auf Titansubstrat

### 3.2.2 Das Prinzip der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an Titandioxid

Das Prinzip der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an dem Halbleitermaterial Titandioxid erschließt sich aus dem in der in Abbildung 7 dargestellten Schema. Nach erfolgter Licht-einstrahlung und der Generierung des Elektron-Loch-Paares wird Wasser mit dem im Leitungsband erzeugten Elektron zu Wasserstoff reduziert bzw. mit dem im Valenzband gebildeten Loch zu Sauerstoff oxidiert.<sup>[13]</sup>



**Abbildung 7: Schematische Darstellung der photokatalytischen Wasserspaltung an dem Halbleitermaterial Titandioxid**

Von den beiden photokatalytisch aktiven Titandioxidmodifikationen Rutil und Anatas, weist Anatas aufgrund seiner größeren Bandlücke von 3,2 eV eine potenziell höhere photokatalytische Aktivität auf. Entsprechend der Größe der Bandlücke kann damit nur mit UV-A-Licht eine effiziente Anregung des Halbleiters erfolgen.<sup>[11]</sup> Eine nennenswerte direkte photokatalytische Spaltung von Wasser an Titandioxid mit UV-A-Licht konnte bisher nicht beobachtet werden. Die schnelle Rekombination des im Valenz- bzw. Leitungsband erzeugten Elektron-Loch-Paares unter Freisetzung von Wärme oder Photonen ist eine Ursache. Ein weiterer Grund liegt in der energetischen Begünstigung der schnellen Rückreaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser ( $\Delta G > 0$ ).<sup>[13]</sup>

### 3.2.3 Methoden zur Verbesserung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung

Die Verbesserung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an Titandioxid stand im Blickfeld zahlreicher Forschungsarbeiten. Neben der Modifizierung des Photokatalysators, wie der thermischen Behandlung,<sup>[15, 18, 31, 69]</sup> der Beladung mit Metallen<sup>[17, 22-35]</sup> und der Dotierung mit Kationen<sup>[69-74]</sup> bzw. Anionen,<sup>[11, 75]</sup> spielt die Zugabe chemischer Additive, wie Elektronendonatoren<sup>[13-18, 37]</sup> und Carbonate,<sup>[19-21]</sup> hier eine entscheidende Rolle. Im Folgenden soll auf ausgewählte Aspekte im Detail eingegangen werden.

#### 3.2.3.1 Metallbeladung des Photokatalysators

Verschiedene Veröffentlichungen zeigen, dass durch eine Beladung mit Metallen, wie zum Beispiel Pt, Au und Pd eine Verbesserung der photokatalytischen Aktivität von Titandioxid erzielt werden kann.<sup>[76, 77]</sup> Dabei existieren verschiedene Methoden zur Aufbringung dieser Metalle. Als gängigste Verfahren werden die Tauchbeschichtung und die photochemische Abscheidung<sup>[78]</sup> angewandt.

Eine Erklärung für die Verbesserung der photokatalytischen Aktivität nach Aufbringung eines Metalls lieferten *Anpo* und *Takeuchi* mit Hilfe von ESR-spektroskopischen Untersuchungen am Beispiel von Titandioxid/Platin.<sup>[79]</sup> Sie konnten nachweisen, dass ein Elektronentransfer von Titandioxid zum Platin stattfindet. Aufgrund des im Vergleich zu dem Photohalbleiter niedrigeren Fermi-niveaus des Edelmetalls können somit die Elektronen aus dem Leitungsband zu den Metallpartikeln auf der Titandioxidoberfläche wandern. Dies bewirkt eine räumliche Trennung der erzeugten Elektronen und Löcher, wodurch die ansonsten stattfindenden Rekombinationsprozesse verringert werden können. Die verwendeten Metalle fungieren somit als „Elektronenfalle“. In einem Folgeschritt können die Elektronen auf der Katalysatoroberfläche adsorbierte Protonen zu Wasserstoff reduzieren. Eine Beladung von Titandioxid mit Metallen sollte somit zu einer verbesserten photokatalytischen Wasserstoffentwicklung führen.

Neben der Art der Metallbeladung übt die Menge des aufgebrachtten Metalls einen Einfluss auf die Wasserstoffproduktion aus. Dabei existiert in den meisten Fällen eine für den jeweiligen Katalysator optimale Beladung.<sup>[25, 26, 32, 76]</sup> Um das aufgebrachte Metall effizient zu nutzen, sollte dieses möglichst gleichmäßig auf der Photokatalysatoroberfläche verteilt sein.

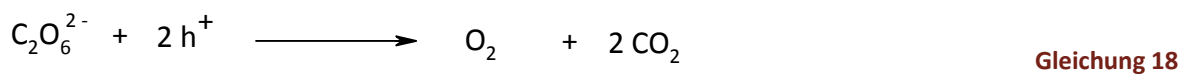
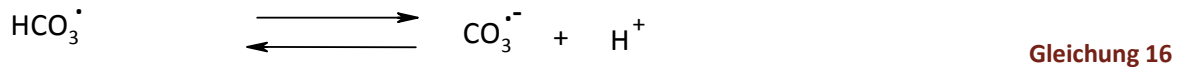
### 3.2.3.2 Verwendung chemischer Zusätze

Mit einer Metallbeladung des Photokatalysators allein kann die Rekombination des Elektron-Loch-Paares jedoch nur zum Teil verhindert werden.<sup>[13]</sup> Ein Problem stellt weiterhin die thermodynamische Begünstigung der Rückreaktion zu Wasser dar. Aus diesen Gründen ist die photokatalytisch generierte Wasserstoffmenge aus reinem Wasser auch mit metallbeladenen Titandioxidkatalysatoren sehr gering.<sup>[19, 21]</sup> Zahlreiche Forschungsarbeiten zeigten, dass die Wasserstoffproduktion an metallbeladenen Titandioxidkatalysatoren mit Hilfe chemischer Zusätze deutlich gesteigert werden konnte.<sup>[13-17, 19-37]</sup>

Zur Vermeidung der beschriebenen Rekombinationsprozesse werden sogenannte Elektronendonatoren, auch als Opfersubstanzen oder Lochfänger bezeichnet, eingesetzt. Unter Verbrauch der im Valenzband gebildeten positiven Elektronenlöcher erfolgt deren Oxidation. Die mit Hilfe dieser chemischen Zusätze erzielte effiziente Trennung der photokatalytisch erzeugten Löcher von den Elektronen bewirkt eine Verbesserung der Quanteneffizienz des Ladungstransports auf der Katalysatoroberfläche. Anwesende Protonen können schließlich an den verbleibenden Elektronen zu Wasserstoff reduziert werden. Im Gegensatz zur photokatalytischen Wasserstoffentwicklung aus reinem Wasser wird bei Anwesenheit von Elektronendonatoren somit kein Sauerstoff gebildet.

In der Literatur ist die Verwendung eines breiten Spektrums solcher chemischer Zusätze zu verzeichnen. Es werden vor allem Alkohole, wie Ethanol,<sup>[23, 33, 34, 36, 37, 74, 81]</sup> n-Propanol<sup>[36, 37, 74]</sup> und Methanol<sup>[15, 24-28, 30-33, 35-37, 74, 80, 81]</sup> eingesetzt. Desweiteren können Säuren, wie Milchsäure,<sup>[81]</sup> Oxalsäure,<sup>[82, 83]</sup> Chloressigsäure<sup>[16]</sup> und Ameisensäure<sup>[37, 82]</sup> verwendet werden. Außerdem findet man den Einsatz von EDTA,<sup>[15]</sup> Glucose,<sup>[18, 22]</sup> Formaldehyd,<sup>[37, 82]</sup> Glycol<sup>[74]</sup> und Glycerin.<sup>[74]</sup> Aber auch die Zugabe von Cyanidionen zeigte eine Verbesserung der Wasserstoffproduktion.<sup>[14]</sup>

Eine Methode zur Vermeidung der thermodynamisch begünstigten Rückreaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser konnte mit Hilfe der Zugabe von Carbonaten realisiert werden.<sup>[19-21]</sup> *Sayama et al.* lieferten mit dem Nachweis verschiedener kohlenstoffhaltiger Anionen/Radikale, wie  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ,  $\text{HCO}_3^{\cdot}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ , auf der Pt-beladenen Katalysatoroberfläche eine erste Erklärung für dieses Phänomen.<sup>[21]</sup> Die folgenden Gleichungen 14-18 fassen mögliche Reaktionswege zur Bildung dieser Spezies zusammen.



Eine erste mögliche Begründung für die verbesserte Wasserstoffentwicklung könnte die Bildung der Carbonatradikalanionen und der damit einhergehenden Trennung des Elektron-Loch-Paares sein. Weitere Rückschlüsse lassen sich aus der in Gleichung 18 dargestellten Bildung von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid ableiten. Nach einer Desorption des Sauerstoffs von der Katalysatoroberfläche steht dieser nicht mehr für eine Umsetzung mit Wasserstoff zur Verfügung. Die Rückreaktion zu Wasser sollte demzufolge deutlich limitiert werden. Das von der Katalysatoroberfläche desorbierte Kohlenstoffdioxid kann anschließend in Lösung erneut zu  $\text{HCO}_3^-$  umgesetzt werden und steht wieder als Lochfänger bereit.

Entsprechend dieser Theorie scheint  $\text{CO}_3^{2-}$  eine Schlüsselrolle bezüglich der Beeinflussung der photokatalytisch generierten Wasserstoffmenge nach der Zugabe von Carbonaten einzunehmen. Eine von *Arkawa et al.* durchgeführte Studie mit gleichen Mengen an Natrium- bzw. Kaliumcarbonat ergab jedoch nicht wie erwartet vergleichbare Ergebnisse.<sup>[21]</sup> Dies macht deutlich, dass der Einfluss von Carbonaten auf die Wasserstoffentwicklung bisher noch nicht vollständig verstanden worden ist.

In der folgenden Tabelle sind die besten in der Literatur publizierten Resultate unter Verwendung verschiedener chemischer Zusätze zusammengefasst (vgl. Tabelle 3). Aufgrund der häufig stark voneinander abweichenden Reaktionsbedingungen und des unterschiedlichen technischen Equipments gestaltet sich ein Vergleich teilweise recht schwierig. Eine Angabe der eingestrahelten Lichtintensitäten findet man ebenfalls selten. Es zeigt sich aber deutlich, dass unter Einsatz wässriger alkoholischer Lösungen die besten Ergebnisse erzielt werden konnten.

**Tabelle 3: Wasserstoffproduktion unter Verwendung verschiedener chemischer Zusätze in der Literatur**

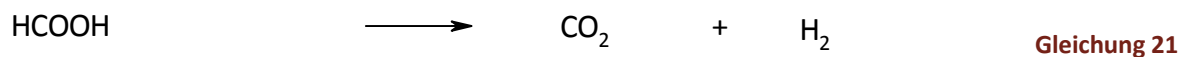
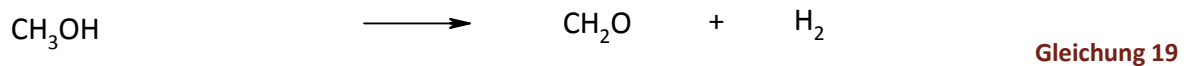
Zusatz	Katalysator	Bedingungen	H <sub>2</sub> [μmol/(g h)]	Referenz
<i>Methanol</i>	0,2 g TiO <sub>2</sub> /Pd (1 Gew.% Pd)	220 mL MeOH/Wasser 1/10 300 W Hg-Lampe	2,1	[26]
	0,2 g TiO <sub>2</sub> /Au (2 Gew.% Au)	220 mL MeOH/Wasser 1/10 300 W Hg-Lampe	2,8	[26]
	0,2 g TiO <sub>2</sub> /Pt (0,6 Gew.% Pt)	220 mL MeOH/Wasser 1/10 300 W Hg-Lampe	6,9	[36]
	0,5 g TiO <sub>2</sub> /Pt (0,5 Gew.% Pt)	75 Vol.% MeOH 300 W Hg-Lampe	8,6	[35]
	0,3 g TiO <sub>2</sub> /Pt (1 Gew.% Pt)	2,5 Vol.% MeOH 450 W Hg-Lampe	25,6	[15]
	TiO <sub>2</sub> /Cu (1,3 Gew.% Cu)	58 Vol.% MeOH 400 nm UV-Lampe	5,2	[24]
	TiO <sub>2</sub> /CuO (9,1 mol% Cu)	MeOH/Wasser 1/10 400 W Hg-Lampe	18,5	[80]
<i>Ethanol</i>	0,2 g TiO <sub>2</sub> /Pt (0,6 Gew.% Pt)	220 mL MeOH/Wasser 1/10 300 W Hg-Lampe	5,6	[36]
<i>Ethanol</i>	0,08 g TiO <sub>2</sub> /Pt (0,5 Gew.% Pt)	60 mL 0,57 M wässrige Lsg. 450 W Xe(Hg)-Lampe	27,8	[37]
<i>Chloressigsäure</i>	0,04 g TiO <sub>2</sub> /Pt (0,5 Gew.% Pt)	100 mL 1 mM wässrig Lsg. 250 W Hg-Lampe	0,3	[16]
<i>Ameisensäure</i>	0,02 g TiO <sub>2</sub> /Pt (0,5 Gew.% Pt)	60 mL 10 mM wässrige Lsg. 250 W Hg-Lampe	1,3	[82]
<i>Oxalsäure</i>	0,02 g TiO <sub>2</sub> /Pt (0,5 Gew.% Pt)	vgl. Ameisensäure	2,8	[82]
<i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	0,3 g TiO <sub>2</sub> /Pt (0,3 Gew.% Pt)	350 mL 2,2 M wässrige Lsg. 400 W Hg-Lampe	1,9	[19, 21]
<i>Formaldehyd</i>	0,02 g TiO <sub>2</sub> /Pt (0,5 Gew.% Pt)	60 mL 10 mM wässrige Lsg. 250 W Hg-Lampe	ca. 0,8	[82]
<i>Glukose</i>	0,05 g TiO <sub>2</sub> /Pt (1 Gew.% Pt)	200 mL 1,4 mM wässrige Lsg. 250 W Hg-Lampe	ca. 4,0	[18]
<i>CN</i>	0,2 g TiO <sub>2</sub> /CuO (5 Gew.%)	300 mL 0,01 M wässrig Lsg. 450 W Hg-Lampe	1,8	[14]

### 3.2.4 Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus

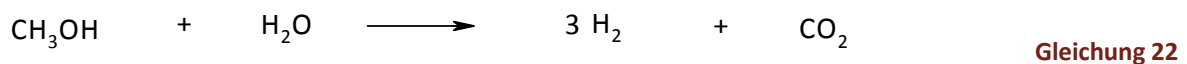
Zahlreiche Forschungsgruppen beschäftigten sich in den letzten Jahren mit der Aufklärung der, im Verlauf der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an metallbeladenen Titandioxidkatalysatoren mit wässrigen Elektronendonatorlösungen, ablaufenden Reaktionsprozesse.<sup>[16, 18, 28, 29, 32, 34, 84-87]</sup> Am intensivsten wurden diese am Beispiel wässriger methanolischer Reaktionslösungen untersucht.<sup>[28, 29, 84, 85]</sup> In der Literatur existieren hierzu bisher zwei verschiedene reaktionsmechanistische Ansätze. Diese sollen im Folgenden näher erläutert werden.

#### 3.2.4.1 Photokatalytische Spaltung von Methanol entlang der Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure nach Kawai und Sakata

Am Beispiel platinbeladener Titandioxidkatalysatoren beschrieben *Kawai* und *Sakata* erstmals die photokatalytische Spaltung von Methanol entlang der Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure (vgl. Gleichungen 19 bis 21).<sup>[84]</sup> Eine Zusammenfassung der Reaktionsschritte ergibt die in Gleichung 22 dargestellte Gesamtreaktion.



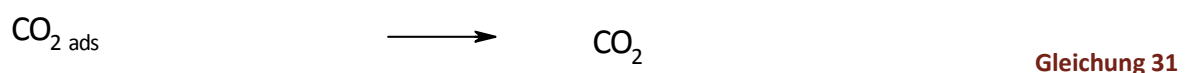
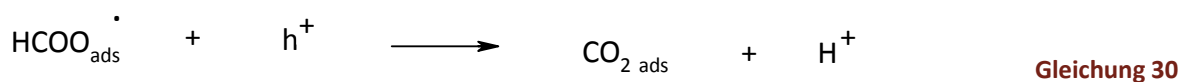
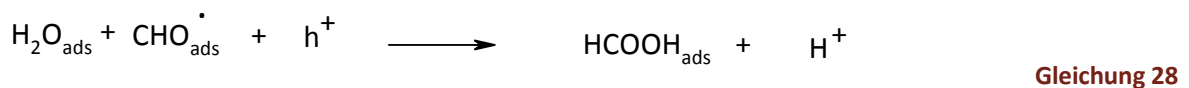
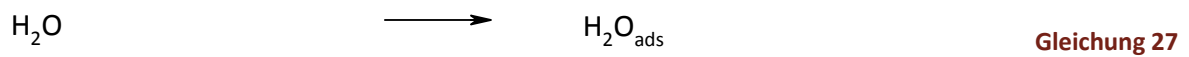
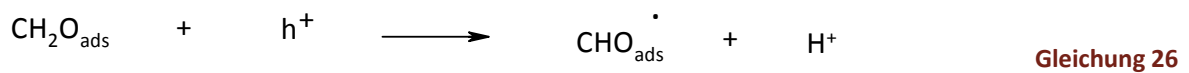
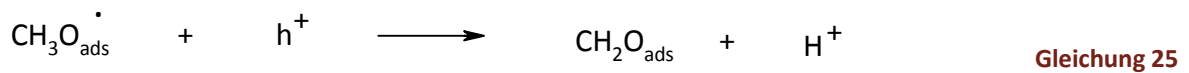
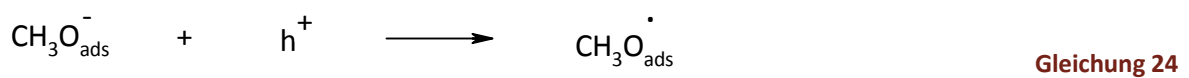
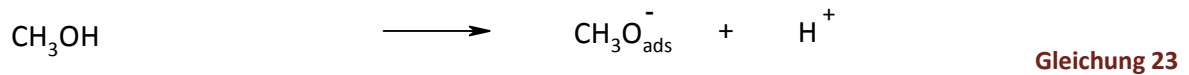
Gesamt:



Spätere Forschungsarbeiten beschäftigten sich mit einer Vertiefung dieser Vorarbeiten. Im Jahr 1998 veröffentlichten *Chen et al.* eine detaillierte Theorie hinsichtlich der möglicherweise bei der photokatalytischen Wasserstoffproduktion an reinem bzw. metallbeladenem Titandioxid ablaufenden Oxidations- und Reduktionsprozesse.<sup>[85]</sup> Im Folgenden soll auf die dort postulierten Reaktionsschritte im Detail eingegangen werden.

*Oxidationsprozesse (anodische Prozesse)*

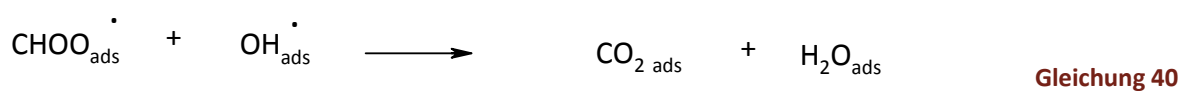
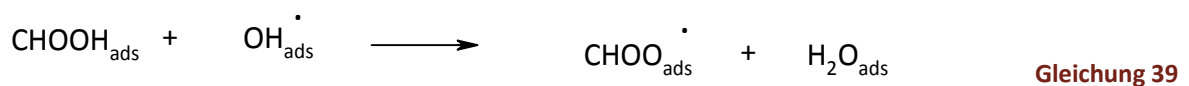
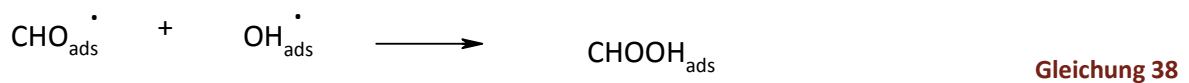
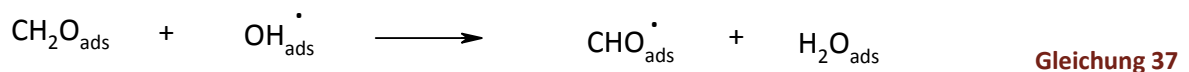
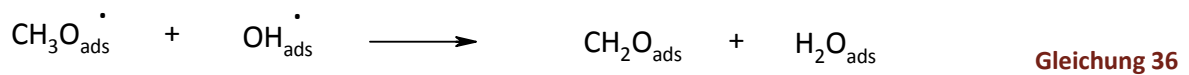
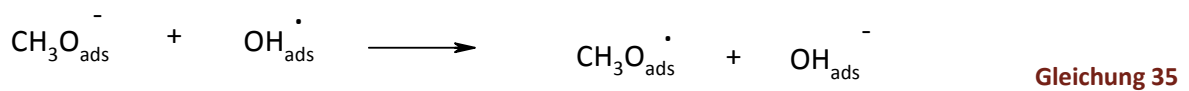
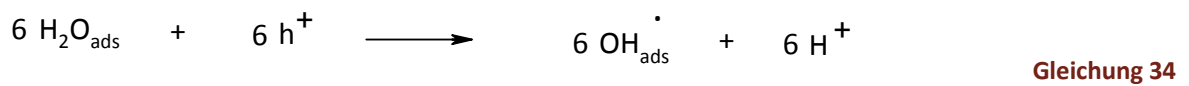
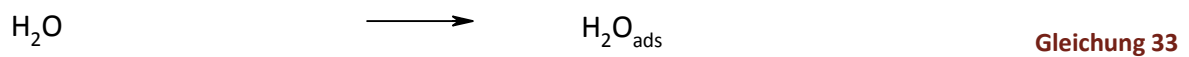
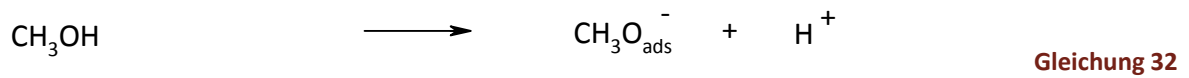
Demnach stellt eine photokatalytische Oxidation von Methanol an den nach Lichteinstrahlung erzeugten Elektronenlöchern entsprechend der Gleichungen 23 bis 31 einen ersten möglichen Reaktionsweg dar. Im Einzelnen erfolgt dabei nach Adsorption des Methanols an die Katalysatoroberfläche in mehreren Schritten seine Oxidation bis hin zu Kohlenstoffdioxid.



Desweiteren müssen drei OH-Radikal vermittelte Oxidationswege unterschieden werden. Zum einen kann diese Oxidation entsprechend der in Gleichung 32 bis 41 dargestellten Reaktionsgleichungen beschrieben werden. Zunächst erfolgt eine Adsorption von Methanol und Wasser an die Katalysatoroberfläche (vgl. Gleichung 32 und Gleichung 33).

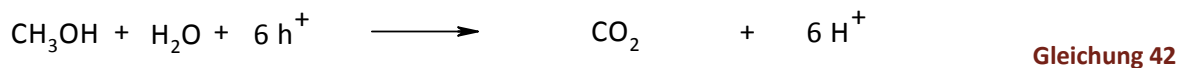


Überdies findet gemäß Gleichung 34 in Summe eine Generierung von sechs OH-Radikalen statt. Mit diesen Radikalen wird Methanol entsprechend den Gleichungen 35 bis 40 in mehreren Schritten bis hin zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Ein Nachweis von OH-Radikalen auf der Katalysatoroberfläche konnte diese Theorie untermauern.<sup>[88]</sup>



Desweiteren ist ein zweiter „indirekter“ Oxidationsweg denkbar. Wie zuvor bereits beschrieben werden Methanol und Wasser zunächst an die Katalysatoroberfläche adsorbiert. Im Anschluss an die Generierung der OH-Radikale entsprechend der Gleichung 34 erfolgt deren Desorption von der Titandioxidoberfläche. Danach reagieren diese direkt aus der Reaktionslösung mit dem an die Katalysatoroberfläche adsorbierten Methanol in mehreren Schritten bis hin zum Kohlenstoffdioxid weiter. Entlang eines dritten OH-Radikal vermittelten Oxidationswegs erfolgt die Umsetzung des Methanols ohne eine Adsorption direkt in Reaktionslösung.

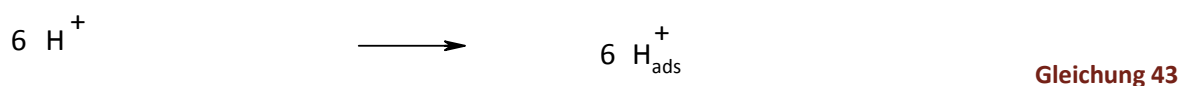
Bei allen an der Katalysatoroberfläche stattfindenden Oxidationsprozessen können zusätzliche Desorptionsschritte der gebildeten Zwischenprodukte ebenfalls eine Rolle spielen. Eine Zusammenfassung der jeweils ablaufenden anodischen Prozesse ergibt die in Gleichung 42 dargestellte Gesamtreaktionsgleichung.

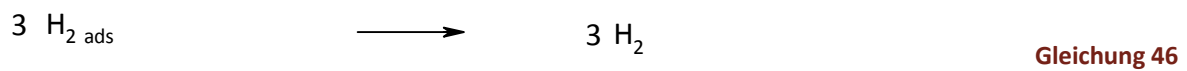
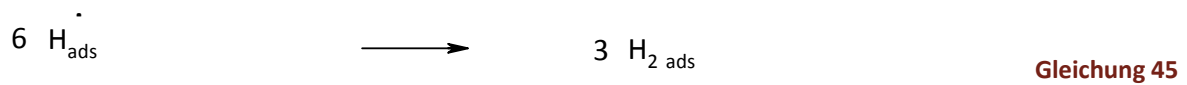
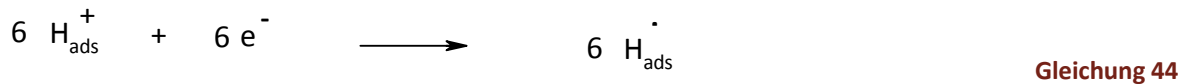


Anhand gaschromatographischer Analysen der Reaktionslösung im Anschluss an die photokatalytische Wasserstoffentwicklung konnten *Chen et al.* die Abwesenheit von Formaldehyd und Ameisensäure nachweisen. Sie postulierten, dass die photokatalytische Oxidation des Methanols hier ausschließlich an der Katalysatoroberfläche erfolgt. Die von *Micic et al.* mittels EPR-Untersuchungen an Titandioxid nachgewiesene Chemisorption von Methanol sprach ebenfalls für diese Annahme.<sup>[89]</sup> Aufgrund der Abwesenheit der Zwischenprodukte in der Reaktionslösung konnten entsprechende Desorptionsschritte ebenfalls ausgeschlossen werden.

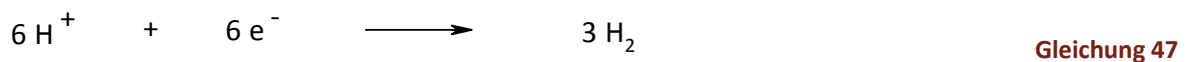
#### *Reduktionsprozesse (kathodische Prozesse)*

Mit den nach Lichteinfall generierten Elektronen werden die entlang der Oxidationsprozesse gebildeten Protonen entsprechend der Gleichungen 43 bis 45 in mehreren Schritten bis zu Wasserstoff reduziert. Im Anschluss erfolgt eine Desorption des Zielproduktes von der Katalysatoroberfläche (vgl. Gleichung 46).





Abgesehen von den gebildeten Protonen stellt Sauerstoff die leichter zu reduzierende Spezies dar. Aus diesem Grund wird er bei Anwesenheit im System anstelle der Protonen umgesetzt und verhindert eine Wasserstoffentwicklung. Dies erfordert einen Ausschluss von Sauerstoff im System.<sup>[90-92]</sup> Eine Zusammenfassung der kathodischen Prozesse ergibt die in Gleichung 47 dargestellte Gesamtreaktionsgleichung.

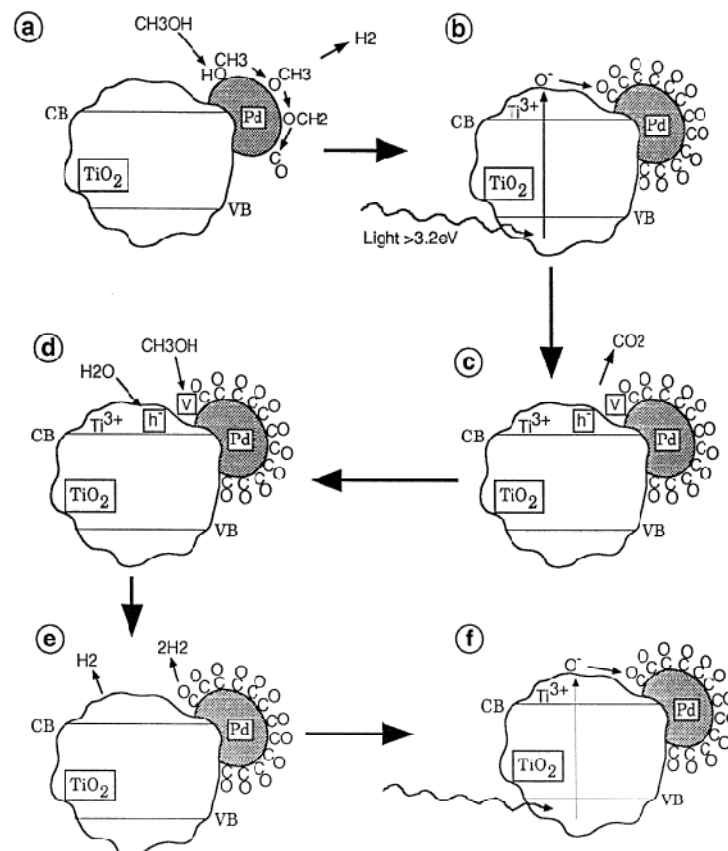


### 3.2.4.2 Photokatalytisches Reforming von Methanol nach Bowker et al.

Einen im Widerspruch zu den von *Chen et al.* postulierten Oxidationsprozessen am Photohalbleiter stehenden Reaktionsmechanismus veröffentlichten *Bowker et al.* im Jahr 1999.<sup>[28]</sup> Die dabei ablaufenden Reaktionsprozesse sind in Abbildung 8 dargestellt und sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

In einem ersten Schritt (a), welcher ohne die Einstrahlung von Licht stattfindet, wird Methanol am Metall, hier an Palladium, adsorbiert, zur Methoxyspezies deprotoniert und sukzessive bis zum Kohlenstoffmonoxid dehydriert. Nach Einstrahlung von Lichtenergie größer oder gleich der Bandlücke findet in einem Folgeschritt (b) die Bildung eines Elektron-Loch-Paares statt. Dadurch wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben. Hierbei entstehen formal dreiwertiges Titan und eine reaktive Sauerstoffspezies. Anschließend wird das auf der Palladiumoberfläche adsorbierte Kohlenstoffmonoxid durch die Sauerstoffspezies zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Ohne die Anwesenheit von Licht würde nach dem ersten Schritt (a) aufgrund der

Vergiftung der Palladiumoberfläche mit Kohlenstoffmonoxid keine Folgereaktion stattfinden. In einem weiteren Schritt (c) verlässt das gebildete Kohlenstoffdioxid die Palladiumoberfläche. Unter Abspaltung von Wasserstoff (e) reagiert Wasser anschließend mit der am Titandioxid verbliebenen negativen Ladung (d). Die am Palladium freiwerdende Koordinationsstelle kann nun erneut durch Methanol besetzt werden. In (e) ist der Ausgangszustand für einen weiteren Katalysezyklus wieder hergestellt, welcher in (f) erneut beginnt.



**Abbildung 8:** Reaktionsmechanismus zum photokatalytischen Methanolreforming an palladium-beladenem Titandioxid nach *Bowker et al.*<sup>[28]</sup>

Wie sich erwiesen hat nimmt Kohlenstoffmonoxid bei dem von *Bowker et al.* vorgeschlagenen Mechanismus eine Schlüsselrolle ein. Anhand späterer Untersuchungen konnten sie zeigen, dass unter Verwendung von Kohlenstoffmonoxid als Edukt anstelle von Methanol und der Bestrahlung mit Licht an dem palladiumbeladenen Titandioxidkatalysator die Wasserstoffentwicklung einsetzte. Dieses Ergebnis untermauerte den von ihnen postulierten Mechanismus.<sup>[29]</sup>

### 3.2.5 Einfluss ausgewählter Reaktionsparameter auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung

Die heterogene Katalyse lässt sich in sieben Teilreaktionsschritte untergliedern.<sup>[93]</sup> In einem ersten Schritt erfolgt die Diffusion der Edukte durch die stationäre Grenzschicht zur Katalysatoroberfläche (Filmdiffusion). Anschließend findet eine Diffusion der Edukte in die Katalysatorporen zum aktiven Zentrum hin statt (Porendiffusion). In einem dritten Schritt werden die Edukte an die aktiven Zentren adsorbiert. Danach erfolgt eine Umsetzung der Edukte zu den Produkten. Im fünften (Desorption), sechsten (Porendiffusion) und siebten Schritt (Filmdiffusion) findet in umgekehrter Reihenfolge der Abtransport der Produkte statt. Im Fall der Photokatalyse kommt als weiterer Schritt die Bildung des Elektron-Loch-Paares hinzu. Jeder dieser beschriebenen Reaktionsschritte kann dabei geschwindigkeitsbestimmend sein.

Aufgrund der Temperatur- und/oder Konzentrationsabhängigkeit der beschriebenen Adsorptions-Desorptions- und Diffusionsprozesse können beide Parameter einen entscheidenden Einfluss auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung ausüben. Bisher beschäftigten sich nur wenige Forschungsgruppen mit einer Untersuchung der Abhängigkeit der Elektronendonatorkonzentration<sup>[14, 16, 18, 28, 36, 81, 83, 94]</sup> und der Temperatur<sup>[14, 15, 33]</sup> auf die Wasserstoffproduktion. Ein weiterer Parameter, der laut Literatur einen entscheidenden Einfluss hat, ist der pH-Wert der Reaktionslösung.<sup>[18, 23, 36, 81, 83]</sup> Die über den pH-Wert stattfindenden Veränderungen der Oberflächenladungen des Titandioxids (vgl. 3.2.1.1) und des Ladungszustandes des chemischen Zusatzes führen zu einer Beeinflussung der Wechselwirkung der Reaktanden mit der Katalysatoroberfläche.<sup>[36]</sup> Der Einfluss des pH-Wertes der Reaktionslösung auf die photokatalytisch generierte Wasserstoffmenge kann somit von sehr komplexer Natur sein. Eine detaillierte Beschreibung zum Einfluss dieser drei Reaktionsparameter auf die Wasserstoffgewinnung soll in Abschnitt 6 erfolgen.

### 3.3 Lichtquellen zur photokatalytischen Wasserstoffentwicklung im Labor

Die in der Literatur bisher veröffentlichten Studien zur photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an Titandioxid wurden in der Regel unter Verwendung herkömmlicher Lichtquellen, wie Xe- und Hg-Kurzbogenlampen durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.2.3.2 Tabelle 3). Aus energetischer Sicht bietet sich für spätere Anwendungen besonders die Sonne als Lichtquelle hervorragend an. Vor allem das dem Sonnenlicht sehr ähnliche Spektrum der Xe-Kurzbogenlampen gestaltet diese für eine Laboruntersuchung besonders attraktiv. Nachteilig sind neben der wenig flexiblen Bauweise, eine in den meisten Fällen erforderliche Optik und die vergleichsweise hohen Anschaffungskosten.

Eine Möglichkeit zum Ersatz dieser herkömmlich im Labor verwendeten Lichtquellen eröffnen die in den letzten Jahren stärker in den Fokus der Wissenschaft getretenen Leuchtdioden (LED: Light Emitting Diode). Sie bestehen aus einem n-leitenden Grundhalbleiter auf dem eine dünne p-leitende Halbleiterschicht aufgebracht ist. Wird die Diode in Durchlassrichtung gepolt, d.h. die p-Schicht ist am Plus- und die n-Schicht am Minuspol einer Stromquelle angeschlossen, erfolgt eine Abstoßung der Löcher der p-Schicht vom Pluspol und der Elektronen der n-Schicht vom Minuspol.<sup>[95]</sup> Dies führt zu einer Überschwemmung der Grenzschicht mit freien Ladungsträgern. Infolge der Rekombination der Elektron-Loch-Paare findet eine Lichtemission durch die dünne p-Schicht statt. Die emittierte Wellenlänge wird dabei von der Größe der Bandlücke bestimmt.

Aus vielen Bereichen der Industrie und des Alltags sind Leuchtdioden bereits nicht mehr wegzudenken. Beispielsweise findet man sie in Displays, beleuchteten Verkehrszeichen und Anzeigetafeln. Das bisher geringe Interesse hinsichtlich ihres Einsatzes als Lichtquelle im Labor beruht zum einen darauf, dass erst seit 1995 Dioden im kurzwelligen Spektralbereich (InGaN der Firma *Nichia*) kommerziell erhältlich sind. Eine weitere Ursache liegt darin begründet, dass erst im Jahr 2000 die Lichtleistung der Dioden mit denen der herkömmlich eingesetzten Lichtquellen vergleichbar wurde.<sup>[96]</sup> Ein Überblick der technischen Weiterentwicklung der UV-A-Dioden zeigt Tabelle 4.

LED's bieten gegenüber den herkömmlich zur photokatalytischen Wasserstoffentwicklung verwendeten Xe- bzw. Hg-Kurzbogenlampen eine Reihe von Vorteilen. Von technischem Interesse sind zum Beispiel die nahezu monochromatische Strahlung, der geringe Energieverbrauch, die relativ geringe Wärmerwicklung und ein breites zur Verfügung stehendes Wellenlängenspektrum der Leuchtdioden. Im Hinblick auf das Design des Versuchsaufbaus ergeben sich weitere Vorteile. Vor allem der geringe Platzbedarf bietet die Möglichkeit der Miniaturisierung und Parallelisierung. Von wirtschaftlichem Interesse sind die im Vergleich zu den herkömmlichen Lichtquellen wesentlich geringeren Anschaffungskosten und die lange Lebensdauer der Leuchtdioden.

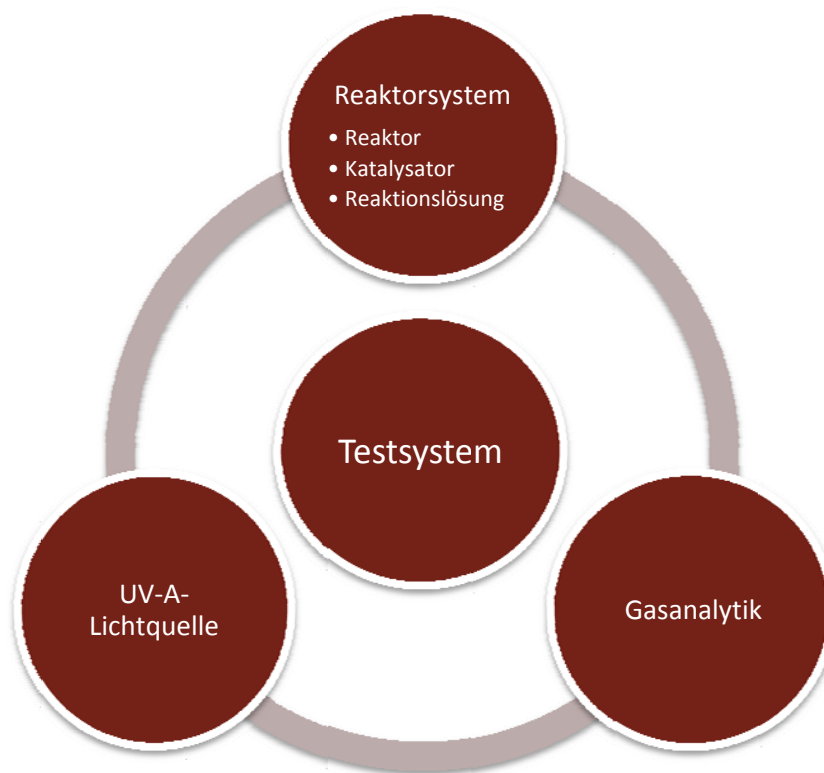
Nachteilig ist neben der Notwendigkeit einer Array- und Netzteilentwicklung die bei Temperaturänderung auftretende Wellenlängenänderung dieser Lichtquellen. Diese Mankos treten jedoch aufgrund der überwiegenden Vorteile im Hinblick auf eine Nutzung von UV-A-Dioden für eine Laboruntersuchung photokatalytischer Prozesse in den Hintergrund.

**Tabelle 4: Überblick der technischen Weiterentwicklung von UV-A-Dioden**

UV-A-Diode	Maximale Spannung	Maximale Stromstärke	Maximale Lichtstärke	Wellenlänge
<i>Epitex</i> L 395 <sup>[97]</sup>	3,5 V	30 mA	3,1 mW	395 nm
<i>Toyoda Gosei</i> E1L5M <sup>[98]</sup>	3,7 V	20 mA	2 mW	385 nm
<i>Nichia</i> NSHU550A <sup>[99]</sup>	5 V	20 mA	2,8 mW	375 nm
<i>Nichia</i> NCCU033T-E <sup>[100]</sup>	4,2 V	500 mA	125 mW	365 nm
<i>Nichia</i> NCCU033AT <sup>[101]</sup>	4 V	500 mA	300 mW	365 nm

## 4 Ein Testsystem zur Bewertung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung

Für eine Bewertung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung war zunächst die Konzipierung und Realisierung eines Versuchsaufbaus eine wesentliche Grundvoraussetzung. Ein entsprechendes Testsystem lässt sich grob in die drei Module: das Reaktorsystem, die UV-A-Lichtquelle und eine Einheit zur Gasanalytik unterteilen (vgl. Abbildung 9).



**Abbildung 9:** Die drei Module eines Testsystems zur Bewertung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung

Je nach Fragestellung müssen an die einzelnen Modulkomponenten unterschiedliche Anforderungen gestellt werden. Zunächst galt es in dieser Arbeit einen Versuchsaufbau zur Bestimmung der Anfangsaktivität zu entwickeln. Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes, der Temperatur und der Elektronendonatorkonzentration standen weiterhin im Mittelpunkt. Das Langzeitverhalten des Systems war ebenfalls von großem Interesse, da dieses zahlreiche



Antworten hinsichtlich der ablaufenden Reaktionsprozesse liefern kann. Insbesondere Untersuchungen zum Langzeitverhalten stellen dabei an ein entsprechendes Testsystem hohe Anforderungen. Aus diesem Grund mussten zur Beantwortung der unterschiedlichen Fragestellungen verschiedene technische Lösungen erarbeitet werden. Im Folgenden sollen zunächst die hierbei verwendeten Geräte vorgestellt werden.

#### 4.1 UV-A-Diodenarray als Lichtquelle

Entsprechend der Grenzwellenlänge des SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxids von 360 nm<sup>[68]</sup> soll für die Untersuchung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung eine Anregung mit UV-A-Licht erfolgen. Aufgrund zahlreicher Vorteile gegenüber Hg- bzw. Xe-Kurzbogenlampen (vgl. Abschnitt 3.3) werden in der vorliegenden Arbeit UV-A-Dioden der Firma *Nichia* (Typbezeichnung: NCCU033AT) verwendet. Diese emittieren in einem Wellenlängenbereich von  $365 \pm 5$  nm und besitzen eine Lichtstärke von 300 mW. (Das Strahlungsspektrum dieser Hochleistungsdioden ist dem Anhang (vgl. Anhang C1) zu entnehmen.) Um die gesamte Katalysatoroberfläche vollständig auszuleuchten werden mehrere Dioden in Form eines Arrays nebeneinander geschaltet. Auf einer Leiterplatte sind dazu fünf Dioden aufgebracht. Eine Regulierung der Diodenleistung erfolgt über die Stromstärke mit Hilfe eines Steuermoduls. Desweiteren ist eine an einen Temperatursensor gekoppelte Kühlung (über zwei PC-Lüfter) an der Unterseite der Leiterplatte angebracht. Die Fertigung dieser Hochleistungs-UV-A-Arrays mit Ansteuermodul und geregelter Kühlung erfolgte von der Firma *Innotas Produktions GmbH* (vgl. Abbildung 10).



Abbildung 10: UV-A-Diodenarray mit Ansteuermodul und geregelter Kühlung

## 4.2 Reaktordesign

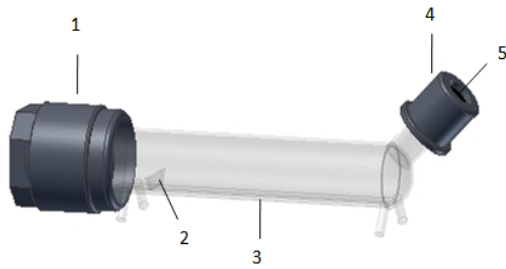
Die Konzipierung des Reaktordesigns sollte so einfach wie möglich gestaltet werden. Eine wesentliche Anforderung des Systems ist die Dichtheit gegenüber gasförmigen Reaktionsteilnehmern. Zudem müssen alle Reaktorteile gegenüber stofflichen Wechselwirkungen stabil sein.

Im Hinblick auf eine Bestrahlung mit einer Wellenlänge von  $365 \pm 5$  nm wird in der Arbeit als Reaktormaterial Borosilikatglas verwendet. Zur Vermeidung von Streu- und Reflexionsprozessen erfolgt eine Abflachung der zu bestrahlenden Reaktorflächen. Zum Einbringen des Katalysators bzw. der Reaktionslösung und der Entnahme der Gasproben sind die Reaktoren mit entsprechenden Öffnungen ausgestattet. Das gasdichte Verschließen der mit Glasgewinden versehenen Ausgänge wird mit Laborverschraubungen der Firma *BOLA* realisiert.

Hinsichtlich einer Untersuchung der Teilnehmer in der Reaktionslösung ist ein geringes Flüssigkeitsvolumen notwendig. Kleine Konzentrationsänderungen können so leichter detektiert werden. Ein Reaktor, in welchem der Katalysator waagrecht in einem dünnen Flüssigkeitsfilm liegt, erweist sich für diese Anforderungen als besonders geeignet. Aufgrund stattfindender Verdunstungs- und Kondensationsprozesse der Reaktionslösung erfolgt die Bestrahlung der Katalysatorprobe hier von unten (vgl. Abbildung 11). Eine kontinuierliche Reaktionsführung der gasförmigen Reaktionsteilnehmer bietet sich in einem solchen Reaktortyp ebenfalls hervorragend an.

Eine besondere Herausforderung an das Reaktordesign stellen die Untersuchungen der Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Zur Vermeidung eines Temperaturgefälles soll die flüssige Phase hier zusätzlich gerührt werden. Für diese Aufgabenstellung ist ein Reaktor, in welchem der Katalysator senkrecht in der Reaktionslösung steht, besser geeignet (vgl. Abbildung 12). Im Hinblick auf ein möglichst einfaches Reaktordesign wird die Temperierung durch Eintauchen des Reaktors in ein Wasserbad bis zur Unterkante des Katalysators realisiert.

Entsprechend den gewünschten Anforderungen an das Reaktordesign wurden zwei verschiedene Typen angefertigt (vgl. Abbildung 11 und Abbildung 12). In der weiteren Arbeit soll der Reaktor zur Bestrahlung von unten mit „**R1**“, der zur seitlichen Bestrahlung mit „**R2**“ bezeichnet werden. Aufgrund der vielfältigen Fragestellungen und den damit verbundenen unterschiedlichen Anforderungen sind im Lauf der Arbeit mehrere Versuchsanordnungen entstanden. Diese sollen der Übersicht halber erst an den entsprechenden Stellen der Arbeit vorgestellt werden.



1: Bola-Laborverschraubung (GL 25)

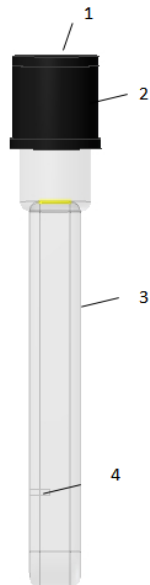
2: Trennwand

3: abgeflachter Reaktorboden

4: Bola-Laborverschraubung (GL 14)

5: Bola-Kappendichtung

**Abbildung 11:** Reaktortyp R1 zur Bestrahlung von unten



1: Bola-Kappendichtung

2: Bola-Laborverschraubung (GL 14)

3: abgeflachte Reaktorwand

4: Boden zum Abstellen des Katalysators

**Abbildung 12:** Reaktortyp R2 zur seitlichen Bestrahlung

### 4.3 Gasanalytik

Bei der Umsetzung von Wasser und Methanol entsteht als gasförmiges Reaktionsprodukt neben dem Zielprodukt Wasserstoff Kohlenstoffdioxid. Dies muss bei der Auswahl eines entsprechenden Gaschromatographen ebenso berücksichtigt werden, wie die zu erwartende geringe Wasserstoffproduktion. Sie liegt in der Regel im  $\mu\text{mol}$ -Bereich.

Für eine Bestimmung der gasförmigen Reaktionsteilnehmer im diskontinuierlichen Betrieb wird das Micro-GC 3000A der Firma *Agilent* verwendet. Wesentliche Vorteile dieses Gerätes stellen der im Vergleich zu herkömmlichen Gaschromatographen benötigte geringere Platzbedarf und die transportable Bauweise dar. Mit Hilfe dieses GC's wird die Gasprobe über eine Spritzenvorrichtung von dem Gerät selbstständig angesaugt. Der Gaschromatograph verfügt über zwei Analysensäulen: eine Molsieb- und eine Plot-U-Säule. Eine simultane Detektion von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid kann so realisiert werden. Die Analyse von Wasserstoff erfolgt dabei auf der Molsiebsäule, Kohlenstoffdioxid wird auf der Plot-U-Säule detektiert.

Entsprechend seiner geringen Molekülgröße und dem daraus resultierenden großen Diffusionskoeffizienten ist Wasserstoff sehr flüchtig.<sup>[102]</sup> Aus diesem Grund sollte eine größere Gasansammlung vermieden werden. Für eine Langzeituntersuchung der gasförmigen Reaktionsteilnehmer bietet sich daher vor allem eine kontinuierliche Reaktionsführung an. Die hier realisierbaren kurzen Analysenzeiten sind hinsichtlich einer Beobachtung kleinster Veränderungen über die gesamte Versuchsdauer ebenfalls von Vorteil. Zur Bestimmung der gasförmigen Reaktionsteilnehmer im kontinuierlichen Betrieb wird das GC-Modul (GCM 5000) der Firma *SLS MICRO TECHNOLOGY* eingesetzt. Dieses auf dem Markt einmalige Gerät, welches sich derzeit noch in einem fortwährenden Weiterentwicklungsprozess befindet, zeichnet sich vor allem durch die  $\mu\text{m}$ -kleinen Abmessungen der Kanäle der Probenschleife und Analysensäule aus. Daher ist es gerade für eine online-Gasanalyse eines Reaktionssystems mit einer geringen Gasentwicklung besonders geeignet. Das in der Arbeit verwendete GC-Modul, das in etwa der Größe eines Palms (handheld Computer) entspricht, ist in Abbildung 13 dargestellt. Zum Schutz der sensiblen Bauteile umgibt es ein Gehäuse aus Edelstahl.

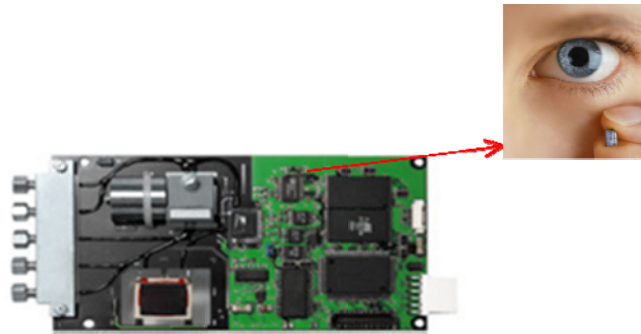


Abbildung 13: GC-Modul (GCM 5000) der Firma *SLS MICRO TECHNOLOGY* (ohne Gehäuse)

## 4.4 Definition eines standardmäßig verwendeten Reaktionssystems

### 4.4.1 Der Katalysator

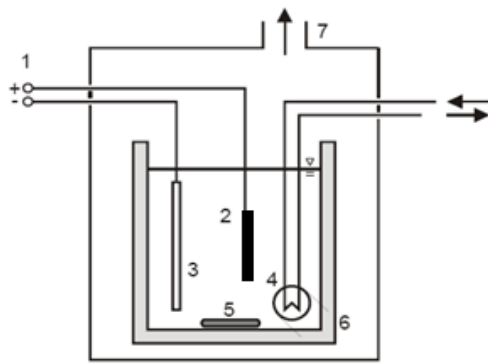
#### 4.4.1.1 Herstellung des Photokatalysators

Als Photokatalysator wurde SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid verwendet. Seine Herstellung erfolgte mit Hilfe des im Institut für Technische Chemie und Umweltchemie entwickelten gleichnamigen Verfahrens (vgl. Abschnitt 3.2.1.3). Die Zusammensetzung des dabei verwendeten Elektrolyt-systems ist in Tabelle 5 zusammengefasst. Eine detaillierte Beschreibung zur Herstellung des Elektrolyten und dessen charakteristische Kenndaten sind dem Anhang zu entnehmen (vgl. Anhang B1 und C2).

**Tabelle 5:** Zusammensetzung des standardmäßig verwendeten Elektrolytsystems zur Herstellung der SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten

Verbindung	c [mol/L]
EDTA-Na <sub>2</sub>	0,1
Tetraethylorthotitanat	0,05
Acetylaceton	0,5
Isopropanol	0,65
Ammoniak (wässrige Lsg.)	0,007
Ammoniumacetat	0,013

Vor der Abscheidung des Photokatalysators auf dem Titansubstrat erfolgte zunächst die Entfettung des Metalls mit Aceton. Da für die späteren Untersuchungen zur photokatalytischen Wasserstoffentwicklung nur eine Seite des Trägers mit Titandioxid beladen werden sollte, wurde die Rückseite des Substrates mit Tesafilm abgeklebt. Der sich anschließende Beschichtungsvorgang wurde mit dem in Abbildung 14 dargestellten Versuchsaufbau durchgeführt. Das zu beschichtende Titansubstrat (2) dient dabei als Anode, ein Edelmetallnetz (3) als Kathode. Der Elektrolyt wird während des Beschichtungsprozesses gekühlt (4) und (5) gerührt. Das gesamte Beschichtungssystem wird von einem Gehäuse umschlossen, welches mit dem Abzug verbunden ist (7).



- 1: gepulste Gleichspannungsquelle
- 2: anodisch kontaktiertes Titansubstrat
- 3: kathodisch kontaktiertes Edstahlnetz
- 4: Kühlsystem
- 5: Magnetrührer
- 6: Reaktionsgefäß mit Elektrolyt
- 7: mit Abzug verbundenes Gehäuse

Abbildung 14: Versuchsaufbaus zur Herstellung des Photokatalysators<sup>[103]</sup>

Die Beschichtung erfolge mittels der in Tabelle 6 zusammengefassten Parameter. Hierbei richtete sich die Abscheidungszeit nach der Größe des zu beschichtenden Substrates. Titansubstrate mit den Abmaßen 0,8 cm x 4 cm wurden für 120 Sekunden beschichtet, 6,5 cm x 1,5 cm große Schichten für 160 Sekunden. Nach dem Beschichtungsvorgang wurden die Proben mit destilliertem Wasser abgespült und zur Entfernung der vorhandenen organischen Verunreinigungen für eine Stunde bei 400 °C thermisch behandelt.

Tabelle 6: Beschichtungsparameter

Parameter	
Spannungsvorschub $dU/dt$	30 V/s
Spannung $U$	180 V
Stromstärke $I$	10 V
Temperatur des Elektrolyten $T$	12 °C
Tastverhältnis $v_t$	0,5
Frequenz $f$	1,5 kHz

Die Eigenschaften der so erhaltenen trägerfixierten Titandioxidschichten sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

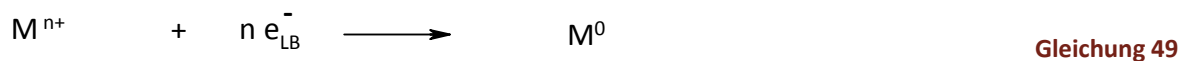
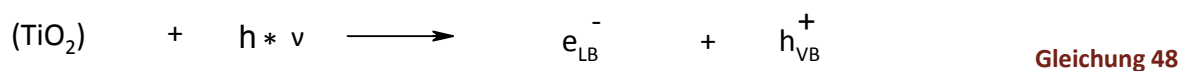
**Tabelle 7: Eigenschaften des Photokatalysators**

Schichteigenschaften	
Beladung Titandioxid	0,8 cm x 4 cm: $2,6 \pm 0,2 \text{ mg/cm}^2$ 1,5 cm x 6,5 cm: $1,8 \pm 0,2 \text{ mg/cm}^2$
Phasenverhältnis Rutil : Anatas	70:30
spezifische Oberfläche $S_{\text{BET}}$	$49 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$
durchschnittlicher Porendurchmesser*	37 Å
Schichtdicke	21-38 $\mu\text{m}$

\*mit BJH-Methode bestimmt

**4.4.1.2 Metallbeladung des Photokatalysators**

Wie in den theoretischen Grundlagen gezeigt wurde, ist im Hinblick auf eine effiziente Wasserstoffentwicklung die Beladung des Photokatalysators mit einem Metall entscheidend. Die Aufbringung des Metalls kann dabei nach verschiedenen Verfahren erfolgen. Als eine gute Methode hat sich die Photoabscheidung erwiesen.<sup>[41]</sup> Bei diesem Verfahren wird durch Licht geeigneter Wellenlänge im Photokatalysator ein Elektron generiert (vgl. Gleichung 48). Dieses wird entsprechend der Gleichung 49 genutzt um das Metallkation aus einer Salz- oder Komplexlösung (Precursorlösung) zu reduzieren und auf dem Photohalbleiter abzuschneiden.



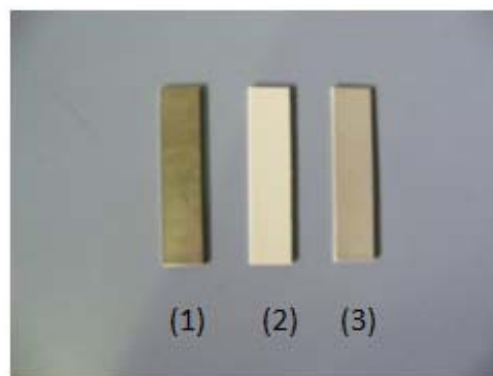
Wesentliche Vorteile gegenüber anderen Methoden sind die schnelle und reproduzierbare Abscheidung einer definierten Metallmenge und die erhaltenen guten Wasserstoffausbeuten. Die besten Ergebnisse konnten insbesondere mit Palladium-, Platin-, Gold-, und Kupfer-beladenem SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid erzielt werden (vgl. Anhang C4).<sup>[41]</sup>

Für die vorliegende Arbeit wurden Palladium und als kostengünstigere Alternative Kupfer ausgewählt. Standardmäßig verwendete man zur Photoabscheidung dieser Metalle als Precursorlösung eine 0,6 mM wässrige  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ -Lösung bzw. eine entsprechende



Kupferacetatlösung. Die Stabilisierung der Palladiumlösung erfolgte mit Salpetersäure (1 mL  $\text{HNO}_3$  auf 100 mL). Als Lichtquelle diente eine 300 W Xe(Hg)-Kurzbogenlampe der Firma *L.O.T Oriol*. Die über den Abstand zur Probe eingestellte Lichtintensität betrug im UV-A-Bereich 2 - 3  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Eine Bestimmung der Lichtintensität erfolgte mit einem UV-Meter (UVM-CP) der Firma *A. C. Peschl*. Nach 5-minütiger Bestrahlung der SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht in einem mit Komplexlösung gefüllten Glasgefäß, wurde die metallbeladene Probe mit destilliertem Wasser abgespült und an der Luft getrocknet. Photokatalysatoren mit einer Substratgröße von 1,5 cm x 6,5 cm wurden in 13 mL Lösung bestrahlt, die kleineren Schichten (0,8 cm x 4,0 cm) in 6 mL Lösung.

In der folgenden Abbildung 15 sind das unbeschichtete Titansubstrat (1), der mit SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid beschichtete Titanträger (2) und die mit Palladium beladene Katalysatorprobe (3) dargestellt. Die palladiumbeladene Probe weist im Vergleich zu der reinen Photokatalysatorschicht eine sichtbare Graufärbung auf. Die mit Kupfer beladene Probe zeigte im Vergleich zu Palladium keine Farbänderung und wurde aus diesem Grund hier nicht mit dargestellt.



**Abbildung 15:** Darstellung des Titansubstrats (1), des mit SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid beschichteten Titanträgers (2) und der mit Palladium beladenen Katalysatorprobe (3)

Am Beispiel von XRD-Untersuchungen (vgl. Anhang C12) konnte *Saborowski* nachweisen, dass Palladium nach der Photoabscheidung als Pd(0) vorliegt. Im Gegensatz dazu wird Kupfer als  $\text{Cu}_2\text{O}$  abgeschieden und wandelt sich erst während der photokatalytischen Generierung von Wasserstoff in Cu(0) um.<sup>[41]</sup>

Die Bestimmung der Metallbeladung erfolgte hier mittels ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Massenspektrometrie). Eine Vorschrift zur Herstellung der Analysenproben ist dem Anhang zu entnehmen (vgl. Anhang B2). Die ermittelte Palladium- bzw. Kupferbeladung, bezogen auf die

abgeschiedene Titandioxidmenge, betrug dabei 0,15 Gew.%. Entsprechend den Arbeiten von *Saborowski* lag eine für die Untersuchung der photokatalytischen Wasserstoffgewinnung optimale Metallbeladung des Photokatalysators vor (vgl. Anhang C5).

#### 4.4.2 Die Reaktionslösung

In Abschnitt 3.2.3.2 wurde gezeigt, dass für eine effiziente Wasserstoffentwicklung unter Beteiligung von Wasser chemische Zusätze notwendig sind. Aufgrund seiner einfachen Struktur und der in zahlreichen Veröffentlichungen gezeigten guten Ergebnisse wurde für die vorliegende Arbeit als Modellsubstanz der Elektronendonator Methanol ausgewählt. Ein Gemisch aus gleichen Volumenanteilen Methanol (HPLC-rein, Fluka) und Wasser (entionisiert) sollte hier als Reaktionslösung dienen. Der pH-Wert dieser Lösung betrug 6. Standardmäßig wurde bei Raumtemperatur gearbeitet.

## 5 Untersuchung der ablaufenden Reaktionsprozesse

Den Schwerpunkt der Arbeit bildete die Aufklärung der bisher nur unzureichend verstandenen Reaktionsprozesse der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung unter Verwendung metallbeladener SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten und wässriger methanolischer Reaktionslösungen. Entsprechend den Literaturveröffentlichungen sind zwei Reaktionsmechanismen wahrscheinlich (vgl. Abschnitt 3.2.4). Diese sollen vorerst als Hypothese angenommen werden.

Gemäß dem von *Bowker et al.* veröffentlichten reaktionsmechanistischen Betrachtungen übernimmt Kohlenstoffmonoxid eine entscheidende Schlüsselrolle (vgl. Abschnitt 3.2.4.2). Weiterhin findet hier zunächst eine Dunkelreaktion statt. Entsprechende Untersuchungen hinsichtlich einer Beteiligung von Kohlenstoffmonoxid sollen Aufschluss darüber geben, ob dieser von *Bowker et al.* vorgeschlagene Mechanismus auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung an metallbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten übertragbar ist.

Entsprechend den von *Kawai* und *Sakata* veröffentlichten reaktionsmechanistischen Betrachtungen erfolgt eine Generierung des Wasserstoffs hier über eine Spaltung des Methanols entlang der Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure (vgl. Abschnitt 3.2.4.1). Verschiedene Untersuchungen zum Nachweis dieser Stoffe im Reaktionssystem sollen Rückschlüsse hinsichtlich ihrer Beteiligung an den ablaufenden Vorgängen geben.

Bei beiden in der Literatur diskutierten Ansätzen entstehen in der Summe aus den Edukten Methanol und Wasser drei Moleküle Wasserstoff und ein Molekül Kohlenstoffdioxid. Aus diesem Grund ist es erforderlich die entsprechenden Reaktionsprodukte in der Gasphase nachzuweisen. Gemäß der Gesamtreaktionsgleichung der Umsetzung von Methanol sollte ein Teil des Wasserstoffs aus Wasser stammen. Ein Schwerpunkt der Experimente war es dies zu bestätigen. Die nachstehende Abbildung 16 zeigt alle möglichen Reaktionsteilnehmer noch einmal im Überblick.

Neben den Reaktionsteilnehmern in der flüssigen Phase und der Gasphase spielen der Katalysator und das Licht bei den ablaufenden Prozessen eine entscheidende Rolle. Es soll geprüft werden in wie weit abgesehen von photokatalytischen Prozessen, welche die Anwesenheit von Katalysator und Licht erfordern, Reaktionen auch ohne Licht (Dunkelreaktionen) bzw. ohne die Anwesenheit des Katalysators stattfinden können.

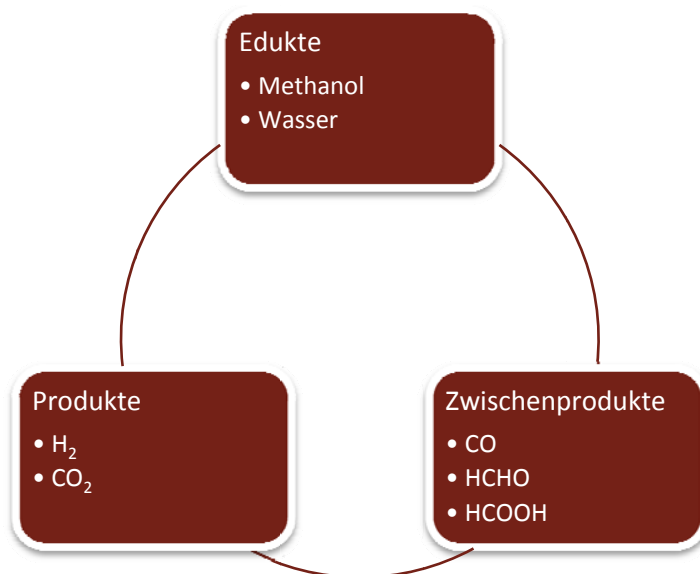


Abbildung 16: Mögliche Reaktionsteilnehmer im Überblick

Die im Rahmen der Arbeit erfolgten Untersuchungen wurden bevorzugt am Beispiel von  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  durchgeführt. An ausgewählten Stellen sollte darüber hinaus ein Einblick in das Verhalten von  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  gewonnen werden.

## 5.1 Versuchsaufbau zur Bewertung der Anfangsaktivität

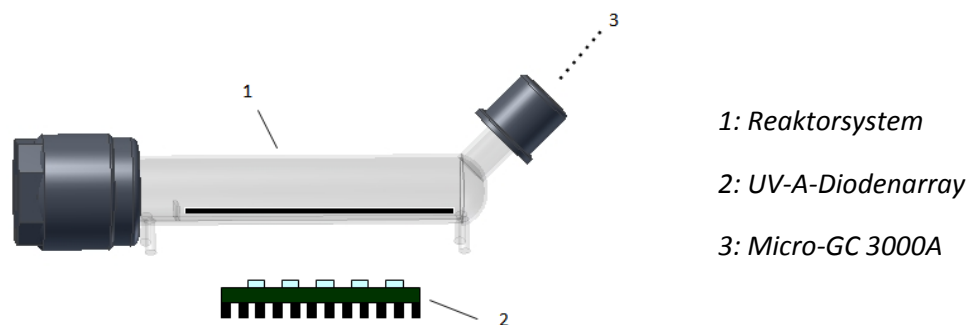
Im Hinblick auf eine Bewertung der Anfangsaktivität erfolgten zunächst die Konzeptionierung und die Umsetzung eines entsprechenden Versuchsaufbaus. In der weiteren Arbeit soll dieser an den entsprechenden Stellen mit „A1“ bezeichnet werden.

Als Reaktor wird der Reaktortyp **R1** verwendet. Die entsprechenden Parameter des Reaktorsystems sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Zur Einstellung eines definierten Abstandes zwischen UV-A-Diodenarray und Reaktor wird ein Aluminiumprofil verwendet. Die für Reaktor und Array angefertigten Halterungen können in einer Aluminiumschiene fixiert und entlang der Schiene verschoben werden. Der Abstand zwischen der Lichtquelle und dem Reaktor beträgt 4,5 cm. Als mittlere Lichtintensität ergibt sich unter diesen Bedingungen ein Wert von  $6 \text{ mW/cm}^2$ .

**Tabelle 8: Parameter des Reaktorsystems der Versuchsanordnung A1**

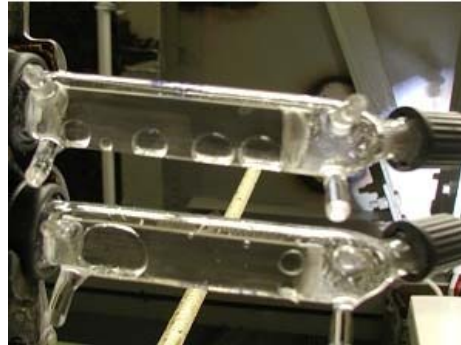
Reaktor	Katalysator	Reaktionslösung
Reaktortyp: R1 Rauminhalt: 27 mL	Größe: 1,5 cm x 6,5 cm	Volumen: 5 mL

Um eine Schädigung des menschlichen Auges und der Haut zu vermeiden, wurde die Anordnung von einem verschließbaren Aluminiumgehäuse eingefasst (vgl. Anhang C3). Eine schematische Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus zeigt Abbildung 17.

**Abbildung 17: Schematischer Versuchsaufbau (A1) zur Bewertung der Anfangsaktivität**

Zur Durchführung der Experimente wird der entsprechende metallbeladene Photokatalysator und die wässrige Reaktionslösung (standardmäßig: Methanol/Wasser 1/1, v/v) in den Reaktor eingebracht, die Reaktionslösung und der Gasraum für 10 Minuten mit Argon entgast und der Reaktor anschließend mit den Laborverschraubungen fest verschlossen. Nach Fixierung des Reaktors in der dazu vorgesehenen Halterung wird das System für eine Stunde bestrahlt. Im Anschluss daran erfolgt die Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte mittels des Micro-GC's der Firma *Agilent*. Mit dem Trägergas Argon wird bei einer Säulentemperatur von 120 °C und einem Säulendruck von 30 Psi gearbeitet. Die Detektion von Wasserstoff erfolgt bei einer Retentionszeit von 0,94 Minuten. Kohlenstoffdioxid wird auf der Plot-U-Säule mit einer Retentionszeit von 0,44 Minuten detektiert. Die entsprechenden Geräteparameter, Kalibrationsgeraden und Beispieldiagramme sind dem Anhang (vgl. A3 und C6) zu entnehmen.

Bei der ersten Inbetriebnahme hat sich gezeigt, dass aufgrund des zu geringen Abstandes zwischen Katalysator und Reaktorboden kein kontinuierliches Aufsteigen der gebildeten Gasblasen möglich war. Dies führte zu einer Ansammlung großer Gasblasen unter der Katalysatorschicht (vgl. Abbildung 18), sodass keine reproduzierbaren Messergebnisse gewährleistet werden konnten.



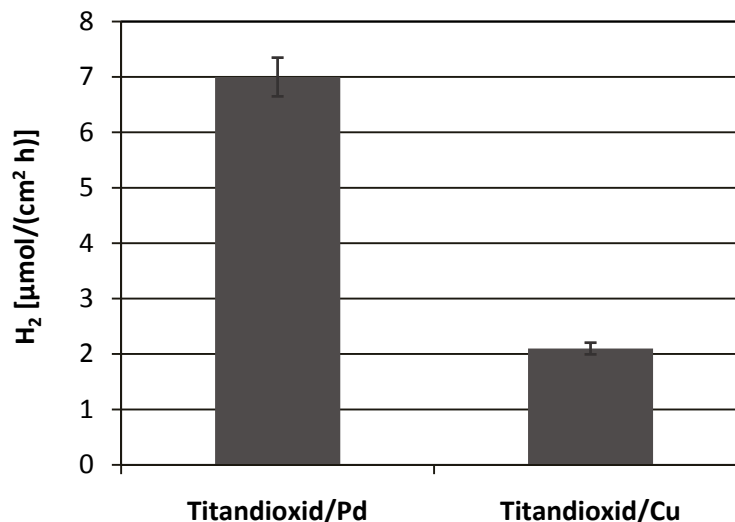
**Abbildung 18:** Darstellung der Gasansammlung in Versuchsanordnung A1

Zur Vermeidung dieser unerwünschten Gasansammlung werden unter die Katalysatorprobe zwei bis drei Glaskugeln mit einem Durchmesser von 0,4 cm gelegt. Infolgedessen konnte erreicht werden, dass die Schicht an einer Seite leicht schräg gestellt ist und ein Aufsteigen der entstehenden Gasblasen möglich wird.

## 5.2 Nachweis der Reaktionsprodukte in der Gasphase

### 5.2.1 Wasserstoff

Die Untersuchungen zum Nachweis des Reaktionsteilnehmers Wasserstoff erfolgten in der Versuchsanordnung **A1**. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse ist in Abbildung 19 gezeigt. Im Mittel betrug die photokatalytische Wasserstoffentwicklung der palladiumbeladenen Schichten  $7,0 \pm 0,3$  [ $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$ ],<sup>11</sup> der kupferbeladenen  $2,1 \pm 0,1$  [ $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$ ]. Die Wiederholmessungen ergaben mit einer Standardabweichung von 5 % eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.



**Abbildung 19:** Wasserstoffentwicklung der beiden standardmäßig verwendeten Reaktionssysteme nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde (Anfangsaktivität)

Neben dem Reaktionsprodukt Wasserstoff konnten im Kurzzeitexperiment keine weiteren gasförmigen Reaktionsteilnehmer nachgewiesen werden.

<sup>11</sup> In den meisten Literaturveröffentlichungen wird die photokatalytische Wasserstoffentwicklung als  $\mu\text{mol}$  Wasserstoff pro Gramm Katalysator und Stunde definiert. Im Hinblick auf eine Bestimmung der Wasserstoffmenge am Beispiel eines trägerfixierten Katalysators ist eine auf die Fläche bezogene Angabe vorzuziehen.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass sich die Wasserstoffproduktion verschiedener Katalysatorchargen untereinander bis zu 10 % unterscheiden kann. Aus diesem Grund wurde bei jedem Beschichtungsvorgang immer eine ausreichend große Anzahl an Titandioxidschichten hergestellt. Ein Vergleich der photokatalytisch generierten Wasserstoffmenge erfolgte daher immer nur innerhalb einer Katalysatorcharge.

### 5.2.2 Kohlenstoffdioxid

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt werden konnte sind im Kurzzeitexperiment neben Wasserstoff keine weiteren gasförmigen Reaktionsprodukte nachweisbar. Eine mögliche Ursache der Abwesenheit von Kohlenstoffdioxid könnte eine zu geringe Konzentration dieses Reaktionsteilnehmers in der Gasprobe sein. Die Nachweisgrenze liegt hier bei  $0,2 \mu\text{mol/mL}$ .

Im Hinblick auf eine Anreicherung von Kohlenstoffdioxid in der Analysenprobe wird die Versuchsanordnung **A1** mit einer Gassammeleinheit erweitert. Diese besteht aus zwei miteinander verbundenen mit Siliconöl gefüllten Gasbüretten. Zur Versuchsdurchführung wird der Reaktorausgang mit dem Eingang der ersten Gasbürette verbunden. Die zweite Bürette dient zum Ausgleich des entstehenden Druckes gegen Atmosphärendruck.

Die nach einer Bestrahlungszeit von 24 Stunden durchgeführten analytischen Untersuchungen konnten belegen, dass sowohl an palladium-, wie auch an kupferbeladenen Photokatalysatoren neben Wasserstoff Kohlenstoffdioxid generiert wurde. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffdioxid war dabei deutlich in Richtung zu Wasserstoff verschoben. Unter Verwendung des palladiumbeladenen Katalysators betrug das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffdioxid etwa 24 zu 1. Im Vergleich dazu konnten mit  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  neben Wasserstoff nur Spuren von Kohlenstoffdioxid nachgewiesen werden. Die Untersuchungen sollen zunächst als Nachweis des Reaktionsteilnehmers Kohlenstoffdioxid genügen. In Abschnitt 7 wird die Gasentwicklung im Langzeitversuch noch einmal genauer betrachtet.



### 5.3 Kohlenstoffmonoxid: Ein Reaktionsteilnehmer?

Gemäß dem von *Bowker et al.* postulierten Reaktionsmechanismus nimmt Kohlenstoffmonoxid eine entscheidende Schlüsselrolle ein (vgl. Abschnitt 3.2.4.2). Aus diesem Grund sollte untersucht werden in wie weit Kohlenstoffmonoxid an der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung unter Verwendung von SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten beteiligt ist. Dies kann einen ersten Hinweis auf die ablaufenden Reaktionsprozesse liefern.

Zur Versuchsdurchführung werden zunächst 50 mL destilliertes Wasser mit Argon entgast. Anschließend leitet man in die Lösung für 15 Minuten Kohlenstoffmonoxid ein. 5 mL dieser Reaktionslösung werden über Nacht bei Anwesenheit des palladium- bzw. kupferbeladenen Photokatalysators in der Versuchsanordnung **A1** (vgl. Abschnitt 5.1) bestrahlt. Das Ergebnis der nachfolgenden analytischen Untersuchungen zeigte, dass weder mit Titandioxid/Palladium noch mit Titandioxid/Kupfer eine Gasentwicklung nachgewiesen werden konnte.

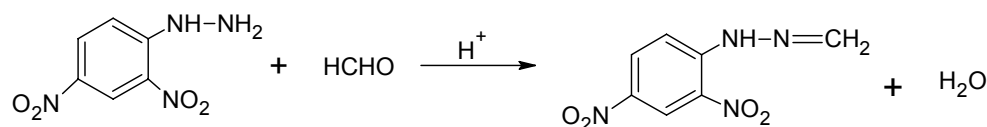
Eine Generierung von Wasserstoff an SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten entlang dem von *Bowker et al.* postulierten Reaktionszyklus kann anhand dessen mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden.

## 5.4 Nachweis der Reaktionsprodukte in der flüssigen Phase

### 5.4.1 Formaldehyd

Entsprechend dem von *Kawai* und *Sakata* veröffentlichten Reaktionsmechanismus entsteht bei der photokatalytischen Umsetzung von Methanol als Zwischenprodukt zunächst Formaldehyd. Eine Untersuchung der Reaktionslösung auf Formaldehyd bildete den Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Bei Formaldehyd handelt es sich um einen quantitativ schwer zu analysierenden Stoff. Eine wenig aufwendige und kostengünstige Methode zum Nachweis bietet eine am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie schon seit Jahren etablierte und validierte HPLC-Methode.<sup>[38]</sup> Mittels einer Derivatisierung von Formaldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wird das entsprechende Hydrazon gebildet (vgl. Gleichung 50), welches dank der HPLC von dem im Überschuss eingesetzten Hydrazin getrennt und quantitativ bestimmt werden kann.<sup>[104, 105]</sup>



Gleichung 50

Die Geräteparameter der durchgeführten HPLC-Untersuchungen zum Nachweis von Formaldehyd sind dem Anhang zu entnehmen (vgl. Anhang A4). Zur Kalibration werden in einem Konzentrationsbereich von 0,0625 mmol/L bis 1,5 mmol/L Lösungen des 2,4-Dinitrophenylhydrazons in Acetonitril hergestellt. Anschließend erfolgt bei einer Messwellenlänge von 360 nm und einer Retentionszeit von 2,48 Minuten die Detektion dieser Verbindung. Die Kalibrationsgerade, ein Beispieldiagramm und die Synthesevorschrift zur Herstellung von 2,4-Dinitrophenylhydrazon sind dem Anhang zu entnehmen (vgl. Anhang C7 und B4).

Zum Formaldehydnachweis in der standardmäßig verwendeten Reaktionslösung wird der mit Palladium bzw. Kupfer beladene Photokatalysator in der Versuchsanordnung **A1** zwischen einer halben Stunde und vier Stunden bestrahlt. Im Anschluss daran erfolgt die Entnahme einer 100 µl-Probe aus der Reaktionslösung. Nach Zugabe von 900 µl einer Derivatisierungslösung aus 2,4-Dinitrophenylhydrazin wird die Probe zur vollständigen Derivatisierung für 1,5 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. (Eine Vorschrift zur Herstellung der Derivatisierungslösung (2,4-Dinitrophenylhydrazin) ist ebenfalls dem Anhang (Anhang B3) zu entnehmen.) Die anschließend durchgeführten HPLC-Untersuchungen ergaben für den palladiumbeladenen

Photokatalysator die in Abbildung 20 dargestellten Ergebnisse. Für  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  wurden die in Abbildung 21 zusammengefassten Resultate erhalten.

Gemäß den durchgeführten Untersuchungen, konnte Formaldehyd in der Reaktionslösung zweifelsfrei nachgewiesen werden. Im Verlauf der vierstündigen Bestrahlungszeit nahm die Formaldehydmenge dabei kontinuierlich zu.

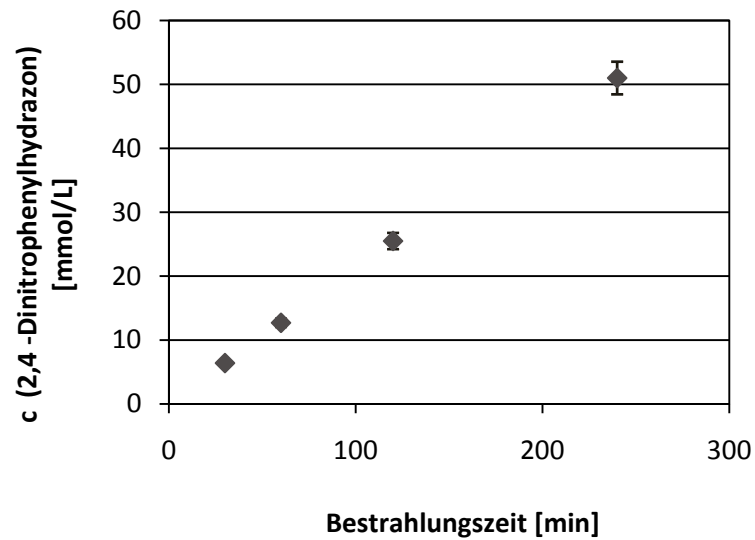


Abbildung 20: Bestimmung von 2,4-Dinitrophenylhydrazon zum Nachweis von Formaldehyd in der Reaktionslösung am Beispiel von  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$

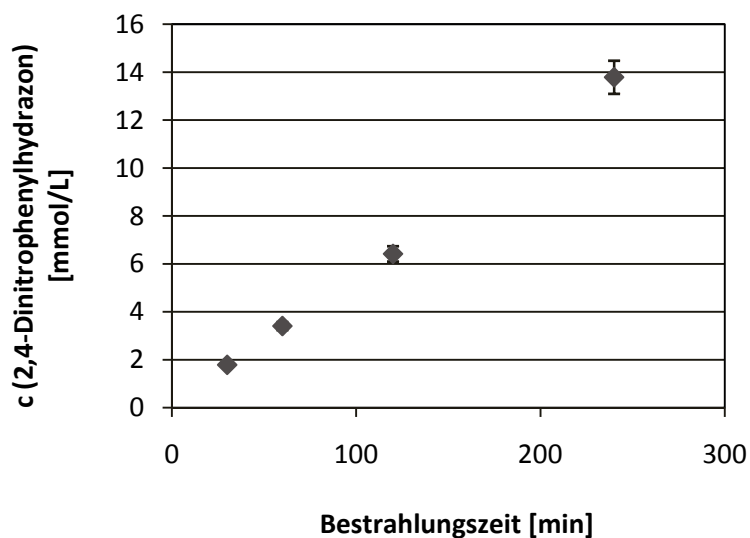


Abbildung 21: Bestimmung von 2,4-Dinitrophenylhydrazon zum Nachweis von Formaldehyd in der Reaktionslösung am Beispiel von  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$

Korreliert man die produzierte Wasserstoff- mit der Formaldehydmenge so ergibt sich ein Verhältnis von annähernd 1 zu 1 (vgl. Abbildung 22 und Abbildung 23). Der Wasserstoffanteil liegt im Vergleich zu Formaldehyd etwas höher. (Die Bestimmung von Wasserstoff erfolgte wie in Abschnitt 5.1 beschrieben.)

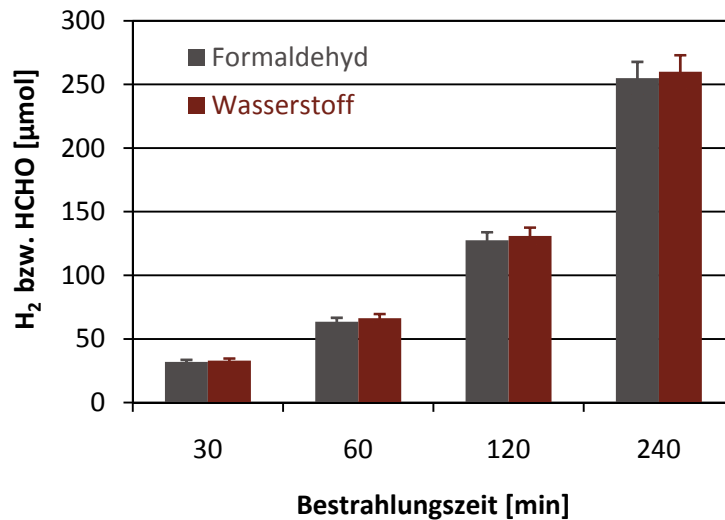


Abbildung 22: Darstellung der produzierten Wasserstoff- und Formaldehydmenge unter Verwendung von TiO<sub>2</sub>/Pd

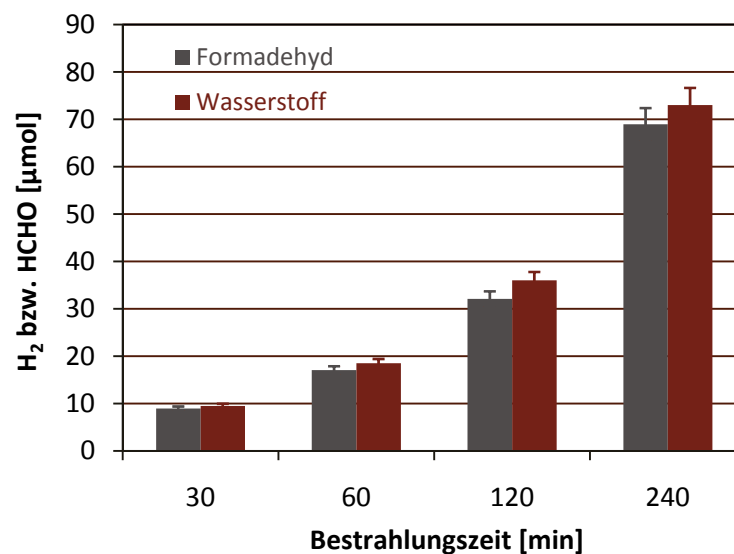


Abbildung 23: Darstellung der produzierten Wasserstoff- und Formaldehydmenge unter Verwendung von TiO<sub>2</sub>/Cu

Der Nachweis von Formaldehyd konnte einen ersten Hinweis auf eine photokatalytische Umsetzung von Methanol entsprechend dem von *Kawai* und *Sakata* abgeleiteten Reaktionsschema geben. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass in der Startphase nahezu ausschließlich eine Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd und Wasserstoff erfolgt. Andernfalls müsste bei einer Weiterreaktion von Formaldehyd zu Ameisensäure und Wasserstoff das Verhältnis deutlich zugunsten von Wasserstoff verschoben sein.

### 5.4.2 Ameisensäure

Gegenstand des folgenden Abschnittes sollen entsprechende Untersuchungen zur Rolle von Ameisensäure bei der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an metallbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten sein. Vorversuche zum Ameisensäurenachweis in der Reaktionslösung erfolgten mittels HPLC. Eine Anwesenheit von Ameisensäure konnte anhand dieser Untersuchungen nicht belegt werden. Da dieses Ergebnis möglicherweise auf eine Ameisensäurekonzentration unterhalb der Nachweisgrenze hinwies, wurde nach einer empfindlicheren Methode gesucht. Eine von *Lang et al.* entwickelte spezifische Farbreaktion zum Nachweis kleinster Ameisensäuremengen sollte Aufschluss darüber geben.<sup>[106]</sup> Nach Zugabe einer speziellen Reagenzlösung (0,5 g trans-Aconitsäure und 10 g Acetamid in 100 mL Isopropanol gelöst), einem Tropfen 30%iger wässriger Natriumacetatlösung und 3,5 mL Essigsäureanhydrid erfolgt die Bildung einer grüngelb fluoreszierenden Ausgangsverbindung, welche bei Anwesenheit von Ameisensäure oder Formiat in eine orange-rot gefärbte Lösung mit einem Lichtabsorptionsmaximum von 515 nm übergeht (vgl. Abbildung 24).



**Abbildung 24:** Farbänderung nach Zugabe der Reagenzlösung zum spezifischen Farbnachweis von Ameisensäure bzw. Formiat am Beispiel wässriger Natriumformiatlösungen im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 und 0,08 mol/L

Vor allem bei sehr kleinen Ameisensäurekonzentrationen gestaltet sich die Erkennung eines positiven Nachweises aufgrund der geringen Farbnuance zwischen fluoreszierender Ausgangsverbindung und orange-rot gefärbter Lösung mit bloßem Auge schwierig. Aus diesem Grund wurden die entsprechenden Proben im Rahmen dieser Arbeit UV-Vis-spektroskopisch analysiert.

Die Untersuchungen erfolgten unter Einsatz von palladium- und kupferbeladenen Photokatalysatorschichten. In der Versuchsanordnung **A1** werden diese zwischen einer und 66 Stunden bestrahlt. Im Anschluss an die Bestrahlung wird aus der Reaktionslösung eine 0,5 mL-Probe entnommen. Zu dieser fügt man 1 mL der Reagenzlösung (0,5 g trans-Aconitsäure und 10 g Acetamid in 100 mL Isopropanol gelöst), einen Tropfen 30%iger wässriger Natriumacetatlösung und 3,5 mL Essigsäureanhydrid hinzu. Nach zweistündigem Verweilen bei Raumtemperatur erfolgt die UV-Vis-spektroskopische Untersuchung der Probe. Die für den Farbnachweis verwendeten Geräteparameter sind im Anhang zu finden (vgl. Anhang A6). Eine Zusammenfassung der so erhaltenen Ergebnisse zeigen Tabelle 9 und Tabelle 10.

**Tabelle 9:** Ergebnisse zum spezifischen Farbnachweis der Ameisensäure in der standardmäßig verwendeten Reaktionslösung am Beispiel von  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$

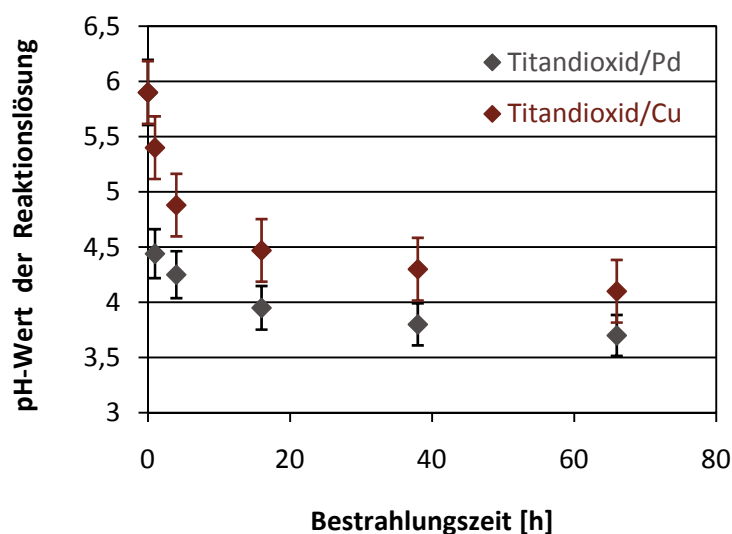
Bestrahlungsdauer [h]	Absorption [A]
1	0
4	$0,02 \pm 0,005$
16	$0,07 \pm 0,01$
66	$0,15 \pm 0,02$

**Tabelle 10:** Ergebnisse zum spezifischen Farbnachweis der Ameisensäure in der standardmäßig verwendeten Reaktionslösung am Beispiel von  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$

Bestrahlungsdauer [h]	Absorption [A]
1	$0,05 \pm 0,005$
4	$0,13 \pm 0,02$
8	$0,12 \pm 0,01$
16	$0,14 \pm 0,02$

Die Resultate zeigen, dass im Verlauf der Bestrahlung die Absorption deutlich zunimmt. Ein positiver Nachweis der Ameisensäure in der flüssigen Phase konnte damit eindeutig belegt werden.

Neben dem spezifischen Farbnachweis erfolgte eine Bestimmung des pH-Wertes der Reaktionslösungen. Hierfür wurde eine speziell an die Bedingungen wässriger alkoholischer Lösungen angepasste pH-Elektrode der Firma *Mettler* (Toledo InLab®Science Pro) verwendet. Die unter Verwendung von  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  und  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  durchgeführten pH-Wert-Untersuchungen ergaben die in Abbildung 25 zusammengefassten Ergebnisse.



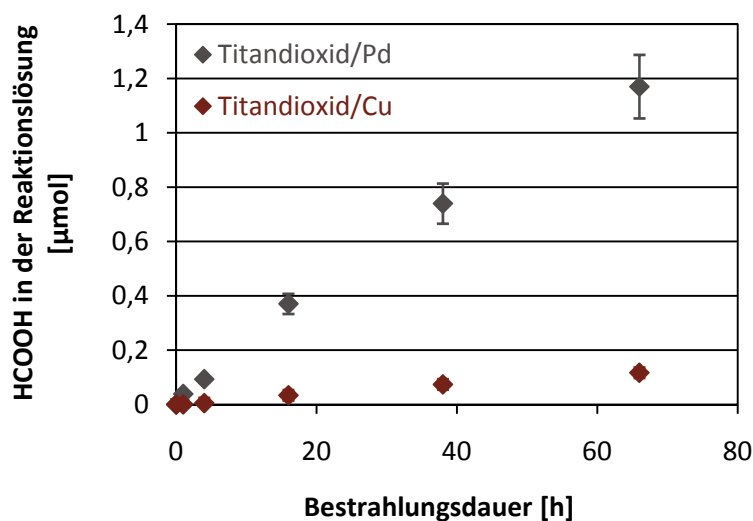
**Abbildung 25:** Veränderung des pH-Wertes der Reaktionslösung im Verlauf der Bestrahlung am Beispiel von  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  und  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$

Mit beiden metallbeladenen Photokatalysatorschichten konnte ein deutlicher Abfall des pH-Wertes beobachtet werden. Unter Verwendung von Titandioxid/Pd ergab sich dabei im Gegensatz zu dem kupferbeladenen Katalysator eine wesentlich größere Abnahme. Ein Vergleich der  $\text{pK}_s$ -Werte von Formaldehyd ( $\text{pK}_s=13,3$ ),<sup>[118]</sup> Ameisensäure ( $\text{pK}_s=3,77$ )<sup>[107]</sup> und Kohlensäure ( $\text{pK}_s=6,35$ )<sup>[119]</sup> zeigt, dass die pH-Wert-Absenkung der Reaktionslösung eindeutig auf die Bildung von Ameisensäure zurückgeführt werden kann.

Entsprechend den Untersuchungen von *Lang et al.* ist die bei Anwesenheit von Ameisensäure bzw. Formiat gebildete orange-rot gefärbte Lösung nur im schwach sauren Milieu stabil.<sup>[106]</sup> Aufgrund des beobachteten pH-Wert-Abfalls kann eine quantitative Bestimmung der Ameisensäuremenge mit dieser Methode nicht realisiert werden. Eine Quantifizierung erfolgte

entsprechend der Formel:  $\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_s - \lg c_0(\text{HA})]$ <sup>[108]</sup> über den pH-Wert der Reaktionslösung.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 26 zusammengefasst.



**Abbildung 26:** Ermittelte Ameisensäuremenge in der Reaktionslösung unter Verwendung von TiO<sub>2</sub>/Pd und TiO<sub>2</sub>/Cu

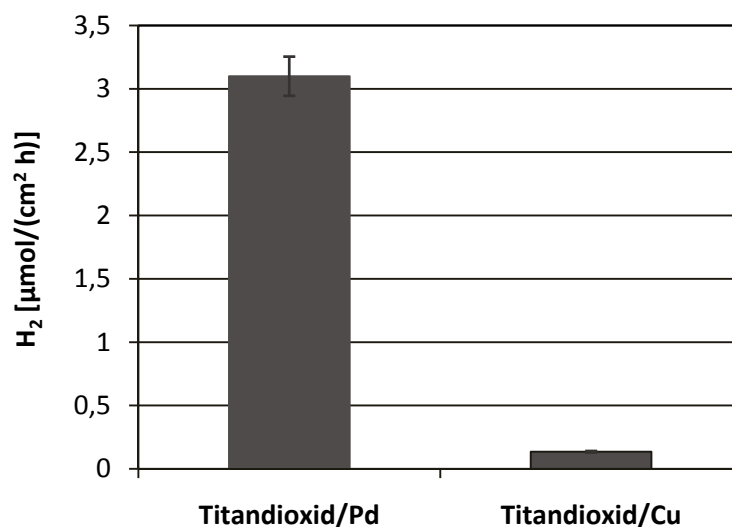
Die Ameisensäuremenge in der Reaktionslösung stieg demnach bei beiden metallbeladenen Photokatalysatoren im Verlauf der Bestrahlung annähernd linear an. Mit Titandioxid/Pd lag diese zwischen 0 und 1,2 μmol, mit dem kupferbeladenen Katalysator zwischen 0 und 0,12 μmol. Diese sehr kleinen Ameisensäurekonzentrationen stehen in Korrelation zu der nicht realisierbaren Bestimmung mittels HPLC (vgl. Abschnitt 5.3.2). Aufgrund dieser geringen Ameisensäurekonzentrationen sollen die über den pH-Wert bestimmten Mengen als eine quantitative Abschätzung genügen.

Die Identifizierung der Ameisensäure in der Reaktionslösung gab einen weiteren Hinweis darauf, dass die photokatalytische Umsetzung von Methanol entlang dem von *Kawai* und *Sakata* abgeleiteten Reaktionsschema stattfindet.



## 5.5 Nachweis der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung aus Formaldehyd und Ameisensäure

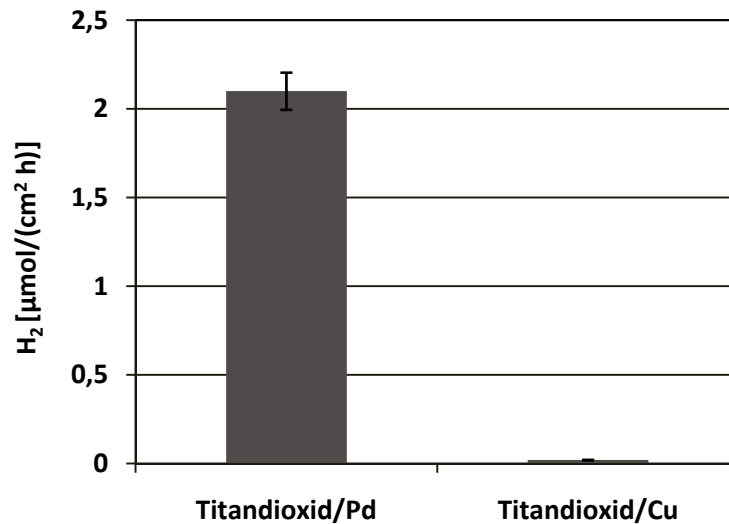
Um nachzuweisen, dass Ameisensäure und Formaldehyd Zwischenprodukte der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten sind, wurden Untersuchungen am Beispiel wässriger Formaldehyd- bzw. Ameisensäurelösungen durchgeführt. Die zur Verfügung stehende wässrige Formaldehydlösung (30%ig) besaß eine Konzentration von 11 mol/L. Zum Vergleich erfolgten die Untersuchungen am Beispiel von Ameisensäure ebenfalls bei dieser Konzentration. Zur Versuchsdurchführung wurden jeweils 5 mL der entsprechenden Reaktionslösung bei Anwesenheit des mit dem palladium- bzw. kupferbeladenen Photokatalysators für eine Stunde in der Versuchsanordnung **A1** bestrahlt. Die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse sind in Abbildung 27 und Abbildung 28 zusammengefasst.



**Abbildung 27:** Wasserstoffproduktion aus wässriger Formaldehydlösung (11 mol/L) unter Verwendung von  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  und  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde

An beiden metallbeladenen Photokatalysatoren konnte sowohl mit Formaldehyd- als auch mit Ameisensäurelösung zweifelfrei eine Wasserstoffproduktion nachgewiesen werden. Im Vergleich zu Palladium zeigte sich mit dem kupferbeladenen Katalysator eine deutlich geringere photokatalytisch generierte Wasserstoffmenge. Unter Verwendung von Formaldehyd wurde eine um den Faktor 20, mit Ameisensäure eine etwa um den Faktor 100 verminderte Aktivität

beobachtet. Mit Ameisensäure konnte neben Wasserstoff eine Bildung von Kohlenstoffdioxid nachgewiesen werden.



**Abbildung 28:** Wasserstoffproduktion aus wässriger Ameisensäurelösung (11 mol/L) unter Verwendung von TiO<sub>2</sub>/Pd und TiO<sub>2</sub>/Cu nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde

Die Untersuchungen belegen, dass sowohl Formaldehyd als auch Ameisensäure ein Zwischenprodukt der Wasserstoffentwicklung an metallbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid-schichten ist. Demgemäß findet die photokatalytische Gewinnung von Wasserstoff entlang der von *Kawai* und *Sakata* vorgeschlagenen drei Teilreaktionsschritte statt.

## 5.6 Untersuchungen zur Rolle des Lichts

Nach einer Definition der IUPAC ist unter Photokatalyse eine „katalytische Reaktion, bei der Lichtabsorption durch einen Katalysator oder ein Substrat erfolgt“, zu verstehen.<sup>[109]</sup> Für alle in dieser Arbeit nachgewiesenen drei Teilreaktionsschritte soll belegt werden ob diese photokatalytisch erfolgen. Dazu wurde überprüft in wie weit die Reaktionen auch ohne Licht (Dunkelreaktionen) bzw. ohne die Anwesenheit des Katalysators stattfinden.

Die Experimente erfolgten am Beispiel wässriger Reaktionslösungen von Methanol (MeOH/Wasser 1/1, v/v), Formaldehyd (11 mol/L) und Ameisensäure (11 mol/L). Zum einen wurden jeweils 5 mL dieser Reaktionslösungen ohne die Anwesenheit eines Katalysators in der Versuchsanordnung **A1** über Nacht bestrahlt. Eine Untersuchung auf eventuell stattfindende Dunkelreaktionen erfolgte ebenfalls in dieser Versuchsanordnung. Jeweils 5 mL der entsprechenden Reaktionslösung wurden bei Anwesenheit einer palladium- bzw. kupfer-beladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht über Nacht in einem 50 °C-warmen Wasserbad erwärmt. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte in der flüssigen Phase wurde wie in Abschnitt 5.3 beschrieben durchgeführt. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle 11. Die Resultate der Untersuchungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Licht und Katalysator aus den vorangegangenen Abschnitten sind zum Vergleich ebenfalls aufgeführt.

**Tabelle 11:** Ergebnisse der Untersuchungen zur Rolle des Lichts

Bedingungen	MeOH/Wasser	HCHO/Wasser	HCOOH/Wasser
mit Licht, ohne Katalysator	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>keine</u> Gasentwicklung</li> <li>• <u>kein</u> Nachweis von HCHO bzw. HCOOH in der Reaktionslösung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>keine</u> Gasentwicklung</li> <li>• <u>kein</u> Nachweis von HCOOH in der Reaktionslösung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>keine</u> Gasentwicklung</li> </ul>

Bedingungen	MeOH/Wasser	HCHO/Wasser	HCOOH/Wasser
mit Katalysator, ohne Licht	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>keine</u> Gasentwicklung</li> <li>• <u>kein</u> Nachweis von HCHO bzw. HCOOH in der Reaktionslösung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>keine</u> Gasentwicklung</li> <li>• <u>kein</u> Nachweis von HCOOH in der Reaktionslösung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>keine</u> Gasentwicklung</li> </ul>
mit Katalysator und Licht	<ul style="list-style-type: none"> <li>• H<sub>2</sub>-Entwicklung</li> <li>• <u>positiver</u> HCHO-Nachweis in der Reaktionslösung</li> <li>• <u>positiver</u> HCOOH-Nachweis in der Reaktionslösung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• H<sub>2</sub>-Entwicklung</li> <li>• <u>positiver</u> HCOOH-Nachweis in der Reaktionslösung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• H<sub>2</sub>-Entwicklung</li> <li>• CO<sub>2</sub>-Entwicklung</li> </ul>

Die durchgeführten Untersuchungen konnten belegen, dass alle drei Teilreaktionen nur bei Anwesenheit von Katalysator und Licht stattfinden. Somit handelt es sich bei allen drei Schritten um einen photokatalytischen Prozess.

## 5.7 Untersuchungen hinsichtlich einer Beteiligung von Wasser an den ablaufenden Reaktionsprozessen

Eine Gewinnung des verwendeten Elektronendonators Methanol erfolgt großtechnisch aus Wasserstoff und CO/CO<sub>2</sub>.<sup>[110]</sup> Aus diesem Grund ist eine photokatalytische Wasserstoffentwicklung aus Methanol überhaupt nur dann zweckmäßig, wenn zumindest ein Teil des gewonnenen Wasserstoffs aus Wasser stammt. Damit könnte zumindest theoretisch ein katalytischer Zyklus diskutiert werden, der Brutto nur Wasser zersetzt. Eine wesentliche Fragestellung der reaktionsmechanistischen Untersuchungen war es daher, ob Wasser an den ablaufenden Prozessen beteiligt ist.

Entsprechend der Gesamtreaktionsgleichung der photokatalytischen Methanolsplaltung entlang des von *Kawai* und *Sakata* vorgeschlagenen Reaktionsschemas sollte ein Teil des Wasserstoffs aus dem Wasser stammen. Eine Weiterreaktion des im ersten Reaktionsschritt gebildeten Formaldehyds zu Ameisensäure kann demnach nur bei Anwesenheit von Wasser erfolgen. Eine Gegenwart von Wasser ist ebenso hinsichtlich einer Oxidation des Methanols über reaktive OH-Radikale erforderlich (vgl. Abschnitt 3.2.4.1).

### 5.7.1 Wasserstoffentwicklung bei An- und Abwesenheit von Wasser in der Reaktionslösung

Um den Einfluss von Wasser zu begreifen, wurde zunächst die Wasserstoffentwicklung bei Anwesenheit geringer Wassermengen mit der bei Abwesenheit von Wasser verglichen. Als Reaktionslösung kamen Methanol (HPLC-rein) und mit wenig Wasser versetztes Methanol zum Einsatz. Unter Verwendung des palladium- bzw. kupferbeladenen Photokatalysators wurden jeweils 5 mL dieser Lösungen in der Versuchsanordnung **A1** für eine Stunde bestrahlt. Die Ergebnisse der im Anschluss erfolgten Gasanalyse sind in Abbildung 29 und Abbildung 30 zusammengefasst.

Auch bei Abwesenheit von Wasser beobachtete man noch eine gute Wasserstoffproduktion. Durch den Zusatz geringer Wassermengen konnte diese signifikant gesteigert werden. Dabei wurde eine fast doppelt so hohe photokatalytisch generierte Wasserstoffmenge erzielt. Die Untersuchungen konnten demnach zeigen, dass die Anwesenheit von Wasser bei der Umsetzung von Methanol zu Wasserstoff und Formaldehyd eine wesentliche Rolle zu spielen scheint.

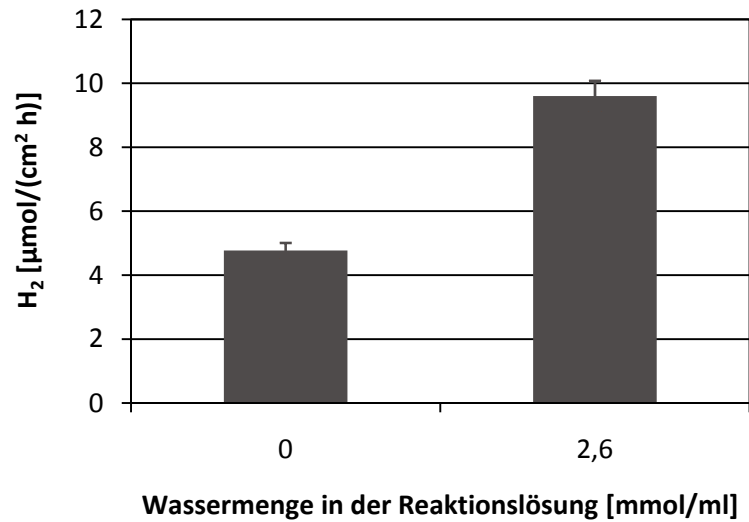


Abbildung 29: Wasserstoffentwicklung aus Methanol bei Ab- und Anwesenheit von Wasser in der Reaktionslösung am Beispiel von  $TiO_2/Pd$  nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde

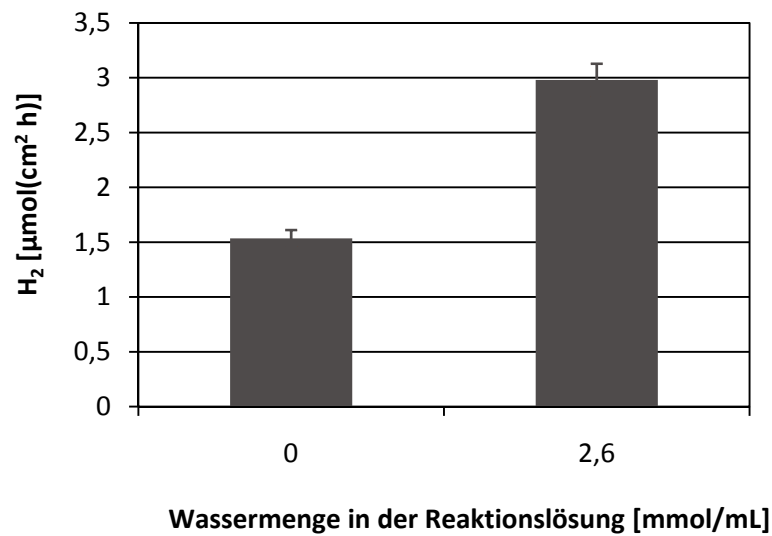
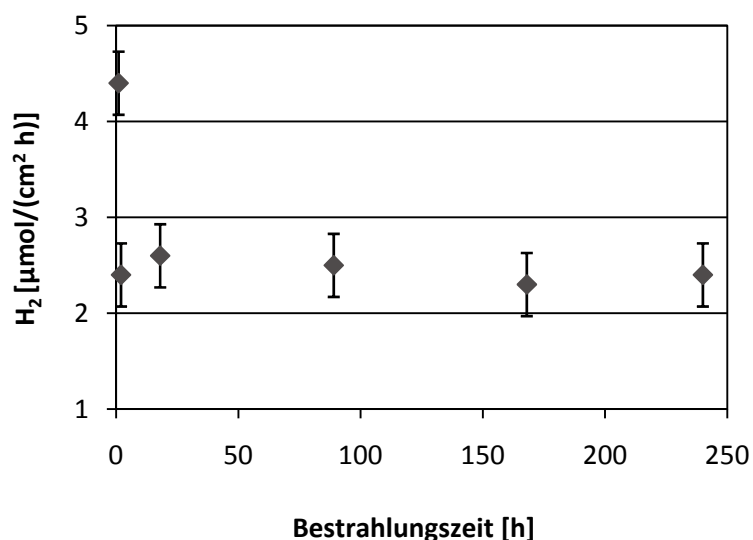


Abbildung 30: Wasserstoffentwicklung aus Methanol bei Ab- und Anwesenheit von Wasser in der Reaktionslösung am Beispiel von  $TiO_2/Cu$  nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde

### 5.7.2 Wasserstoffentwicklung aus Methanol

Selbst bei HPLC-reinem Methanol können Spuren von Wasser vorhanden sein. Aus diesem Grund erfolgten Langzeituntersuchungen. Diese sollten klären ob auch nach Verbrauch der im System noch vorhandenen Wasserspuren eine Produktion von Wasserstoff zu beobachten ist.

Zur Versuchsdurchführung werden 5 mL HPLC-reines Methanol mit einer palladiumbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht in der Versuchsanordnung **A1** bestrahlt. Eine Bestimmung der Anfangsaktivität erfolgt dabei wie in Abschnitt 5.1 beschrieben. Für eine Untersuchung der Wasserstoffentwicklung nach längeren Bestrahlungszeiten wird die Belichtung jeweils unterbrochen, das Gas mit Argon vollständig aus dem Reaktorraum entfernt und der Reaktor mit der Laborverschraubung wieder fest verschlossen. Nach einer erneuten Bestrahlungszeit von einer Stunde entnimmt man aus dem Reaktorraum eine Gasprobe. Die Ergebnisse der durchgeführten gaschromatographischen Untersuchungen sind in Abbildung 31 dargestellt.



**Abbildung 31:** Wasserstoffentwicklung unter Einsatz von wasserfreiem MeOH und TiO<sub>2</sub>/Pd

Bereits in der zweiten Stunde konnte ein signifikanter Abfall der generierten Wasserstoffmenge um ca. 50 % beobachtet werden. Danach blieb diese innerhalb des Fehlerbereiches konstant. Im Gegensatz zu dem wässrigen System konnte unter Verwendung des wasserfreien Methanols keine Kohlenstoffdioxidproduktion nachgewiesen werden.

Die zu Beginn deutlich höhere Wasserstoffentwicklung kann vermutlich auf eine Umsetzung der zunächst noch im System vorhandenen Wasserspuren zurückgeführt werden. Eine im Vergleich

zum wasserhaltigen System beobachtete signifikante Abnahme der Wasserstoffproduktion lässt auf die Beteiligung einer Oxidation von Methanol über OH-Radikale schließen (vgl. Abschnitt 3.2.4.1). Neben dieser „indirekten Oxidation“ findet wahrscheinlich eine Oxidation des Methanols an den im Valenzband erzeugten Löchern als Nebenreaktion statt. Dies kann anhand der beobachteten Generierung von Wasserstoff ohne die Anwesenheit von Wasser geschlossen werden. Die ausbleibende Kohlenstoffdioxidentwicklung zeigte, dass ohne Wasser eine Weiterreaktion des gebildeten Formaldehyds zu Ameisensäure scheinbar nicht möglich ist.



## 5.8 Wasserstoffentwicklung aus Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure im Vergleich

Wie die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, erfolgt die photokatalytische Wasserstoffentwicklung an SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten entlang dem von *Kawai* und *Sakata* vorgeschlagenen Reaktionsschema über die Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure. Durch einen Vergleich der Wasserstoffproduktion der beiden metallbeladenen Photokatalysatoren sollten weitere Einblicke in die ablaufenden Reaktionsprozesse gewonnen werden. Jeweils 5 mL der wässrigen Reaktionslösungen von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure werden hierzu bei Anwesenheit des entsprechenden metallbeladenen Photokatalysators für eine Stunde in der Versuchsanordnung **A1** bestrahlt. Eine Zusammenfassung der so erhaltenen Ergebnisse ist den folgenden beiden Abbildungen (vgl. Abbildung 32 und Abbildung 33) zu entnehmen.

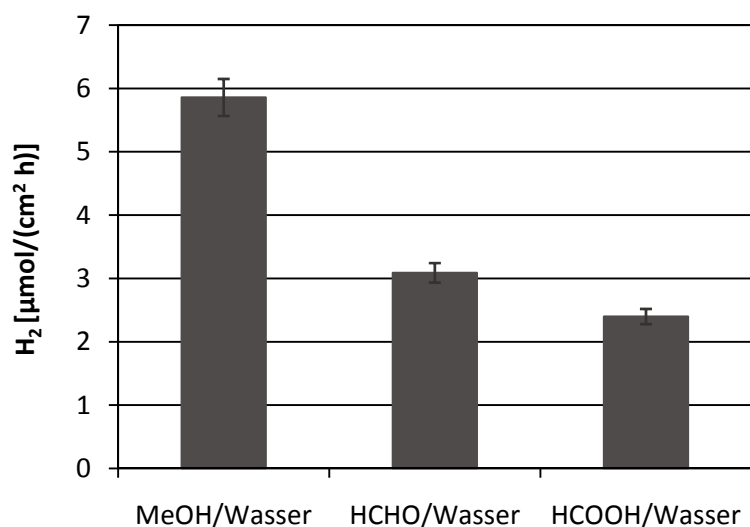
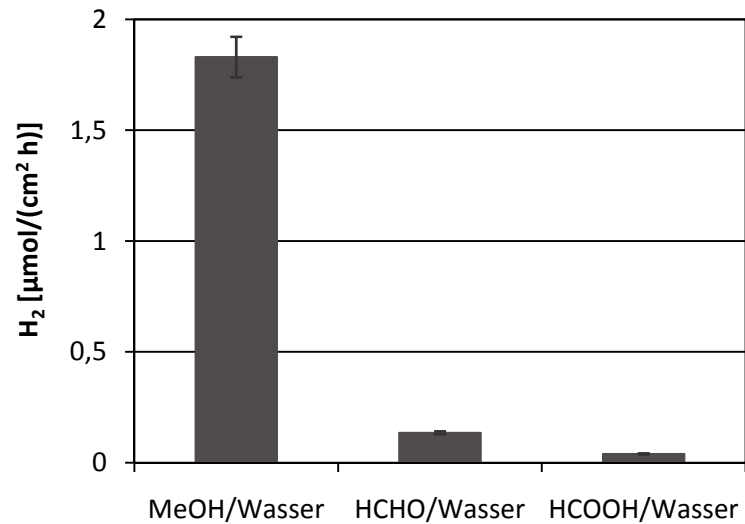


Abbildung 32: Wasserstoffentwicklung aus Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure bei gleichen molaren Konzentrationen (11 mol/L) unter Verwendung von TiO<sub>2</sub>/Pd



**Abbildung 33:** Wasserstoffentwicklung aus Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure bei gleichen molaren Konzentrationen (11 mol/L) unter Verwendung von  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$

Die durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass von Methanol über Formaldehyd zu Ameisensäure ein deutlicher Abfall der Wasserstoffentwicklung zu verzeichnen war. Mit den kupferbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten beobachtete man dabei von Methanol zu den Zwischenprodukten eine wesentlich stärkere Abnahme. Aus diesem Grund wird für  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  im Langzeitversuch infolge der Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure ein deutlich größerer Einfluss der Zwischenprodukte auf die Wasserstoffproduktion des Gesamtsystems erwartet. Dies soll in Abschnitt 7 noch einmal genauer untersucht werden.

## 6 Einfluss ausgewählter Reaktionsparameter auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung

Abgesehen von der Art des chemischen Zusatzes und der Metallbeladung des Photokatalysators kann eine Auswahl der Reaktionsbedingungen einen entscheidenden Einfluss auf die Menge des generierten Wasserstoffs ausüben. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der in Abschnitt 3.2.5 beschriebenen Teilreaktionsschritte der heterogenen Katalyse soll im Rahmen der Arbeit der Einfluss dieses Parameters genauer untersucht werden. Desweiteren werden Adsorptions- und Desorptionsvorgänge von der Konzentration des Elektronendonators beeinflusst. Untersuchungen der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration sollen Aufschluss darüber geben. Ein weiterer Parameter, der laut Literatur einen entscheidenden Einfluss auf die Wasserstoffproduktion an Titandioxidkatalysatoren hat, ist der pH-Wert der Reaktionslösung. Dieser Einfluss soll hier ebenfalls näher betrachtet werden.

### 6.1 Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration

An der Grenze zwischen zwei Phasen bildet sich eine sogenannte Phasengrenzfläche aus. Eine Anreicherung von Gasen bzw. Flüssigkeiten an der Grenzfläche zwischen diesen beiden Phasen wird als Adsorption (lat.: adsorptio bzw. adsorbere = (an)saugen) bezeichnet.<sup>[111]</sup> Die Menge des Stoffes, der bei gegebener Temperatur an der Oberfläche adsorbiert vorliegt, ist dabei abhängig vom Druck des Gases bzw. der Konzentration des Stoffes in Lösung. Dieser Zusammenhang lässt sich graphisch als Adsorptionsisotherme darstellen. Erfolgt die Ausbildung einer monomolekularen Schicht auf der Oberfläche des Adsorptionsmittels, so kann der Adsorptionsvorgang mit Hilfe der Langmuirschen Adsorptionsisotherme beschrieben werden. Eine Auftragung der reziproken Werte der Elektronendonatorkonzentration gegen die Wasserstoffproduktion ergibt hier eine Gerade.<sup>[14, 16, 18]</sup> Besteht ein logarithmischer Zusammenhang zwischen Konzentration und generierter Wasserstoffmenge, so lässt sich der Adsorptionsvorgang anhand der Freundlichschen Adsorptionsisotherme beschreiben.<sup>[80]</sup> In diesem Fall liegen die Stoffe in einer Multilage auf der Katalysatoroberfläche vor.

Untersuchungen zum Einfluss der Methanolkonzentration auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung erfolgten von *Bowker* und *seinen Mitarbeitern*.<sup>[28, 94]</sup> Lediglich bei sehr kleinen Konzentrationen des chemischen Zusatzes bis 0,1 mol/L konnte ein signifikanter Anstieg der

Wasserstoffproduktion verzeichnet werden. Entsprechend dieser Ergebnisse postulierten sie näherungsweise ein Adsorptionsverhalten nach Langmuir mit einer Reaktion nullter Ordnung. Demgemäß liegt hier während der Reaktion eine beinahe vollständige Sättigung der aktiven Zentren mit Methanol in Form einer Monolage vor. Ähnliche Ergebnisse erhielten *Lee et al.*,<sup>[14]</sup> *Li et al.*,<sup>[16]</sup> *Wang et al.*<sup>[18]</sup> und *Lu et al.*<sup>[83]</sup> am Beispiel von Chloressigsäure,  $\text{CN}^-$ , Glukose und Oxalsäure.

*Sun et al.* untersuchten ebenfalls den Einfluss der Anfangskonzentration von Methanol auf die photokatalytisch generierte Wasserstoffmenge.<sup>[80]</sup> Im Gegensatz zu den von *Bowker et al.* veröffentlichten Ergebnissen konnten sie über einen großen Konzentrationsbereich (1-80 Vol.% Methanol) einen deutlichen Einfluss des chemischen Zusatzes feststellen. Aus ihren Resultaten schlussfolgerten sie, dass der Adsorptionsvorgang hier anhand der Freundlichschen Isotherme beschrieben werden kann.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsteilnehmer Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure erfolgten in der Versuchsanordnung **A1**. Jeweils 5 mL der entsprechenden Reaktionslösung wurden dazu bei Anwesenheit des jeweiligen metallbeladenen Photokatalysators für eine Stunde bestrahlt.

### 6.1.1 Untersuchungen am Beispiel des standardmäßig verwendeten Reaktionssystems

Zunächst soll der Einfluss der Methanolkonzentration auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung an SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten untersucht werden. Als Reaktionslösungen verwendete man wässrige Methanollösungen in einem Konzentrationsbereich zwischen 0 und 22 mol/L. Alle Untersuchungen wurden sowohl mit dem palladiumbeladenen Photokatalysator als auch mit  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  durchgeführt. Die Ergebnisse der im Anschluss an die Bestrahlung erfolgten Gasanalyse sind in den folgenden beiden Abbildungen (Abbildung 34 und Abbildung 35) dargestellt.

Mit beiden Katalysatoren zeigte sich über einen Konzentrationsbereich von 0 bis 20 mol/L ein annähernd linearer Anstieg der photokatalytisch generierten Wasserstoffmenge. Nach einer weiteren Erhöhung der Methanolkonzentration stellte sich diese mit  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  auf einen konstanten Wert von  $10 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$ , mit  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  auf  $3 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$  ein. Ein Abfall der Aktivität konnte erst wieder unter Verwendung von wasserfreiem Methanol beobachtet werden (vgl. Abschnitt 5.7.1). Mit beiden metallbeladenen Photokatalysatoren erhielt man im Vergleich

zur Wasserstoffproduktion unter den standardmäßig verwendeten Reaktionsbedingungen eine Steigerung um das 1,5-Fache.

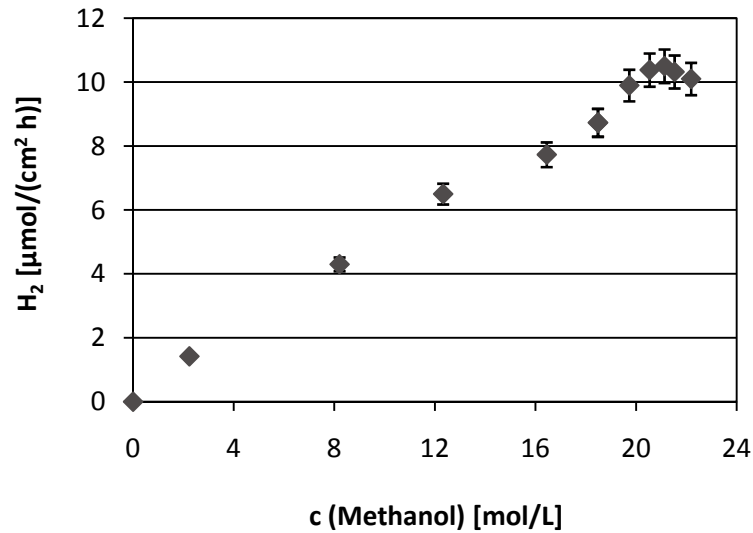


Abbildung 34: Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration am Beispiel von TiO<sub>2</sub>/Pd nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde

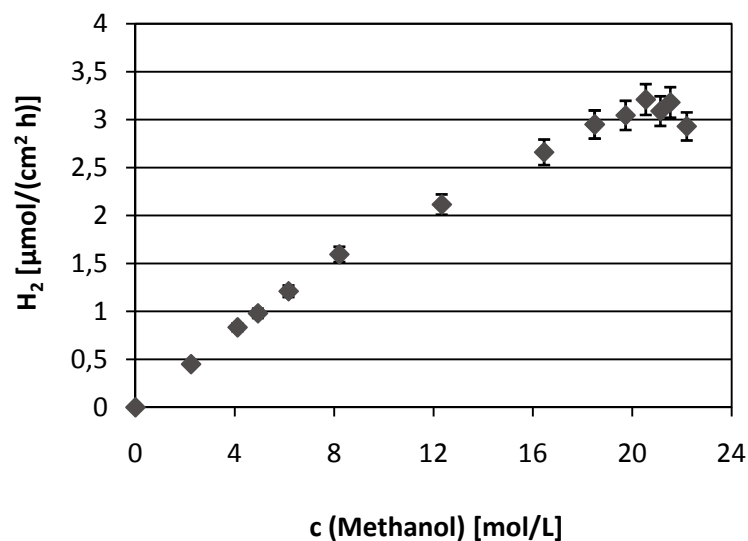
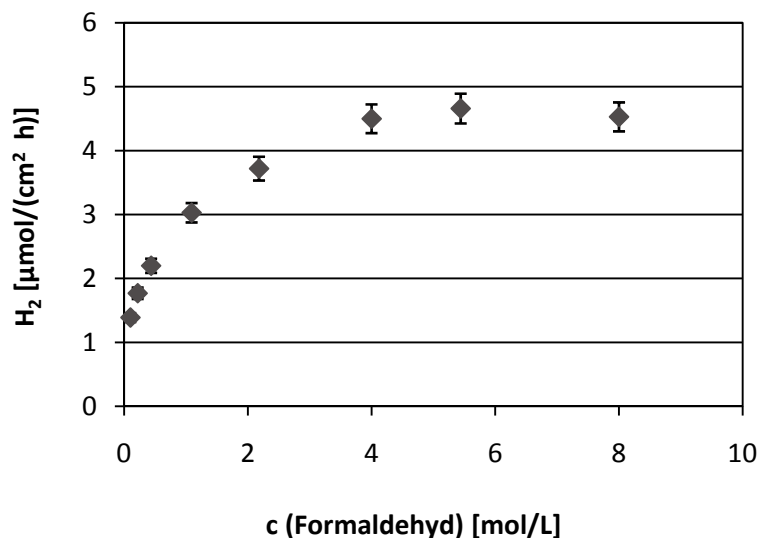


Abbildung 35: Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration am Beispiel von TiO<sub>2</sub>/Cu nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde

Gemäß den von *Sun et al.* veröffentlichten Ergebnissen zeigte sich ebenfalls über einen breiten Konzentrationsbereich ein signifikanter Einfluss des chemischen Zusatzes auf die Wasserstoffentwicklung. Dieses Resultat weist auf eine Multilage des Methanols auf der Katalysatoroberfläche hin. Eine genaue Ableitung der Adsorptionsisothermen erfolgt im Anschluss an die experimentellen Untersuchungen in Abschnitt 6.1.4.

### 6.1.2 Untersuchungen am Beispiel von Formaldehyd

Im Folgenden soll der Einfluss der Formaldehydkonzentration auf die photokatalytisch generierte Wasserstoffmenge betrachtet werden. Wie in Abschnitt 5.8 gezeigt wurde findet an dem kupferbeladenen Photokatalysator trotz der verwendeten hohen Elektronendonatorkonzentration nur eine sehr geringfügige Umsetzung der Zwischenprodukte statt. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen nur am Beispiel des palladiumbeladenen Katalysators durchgeführt. Die Experimente erfolgten unter Verwendung wässriger Formaldehydlösungen in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 8 mol/L. Eine Zusammenfassung der so erhaltenen Ergebnisse zeigt Abbildung 36.

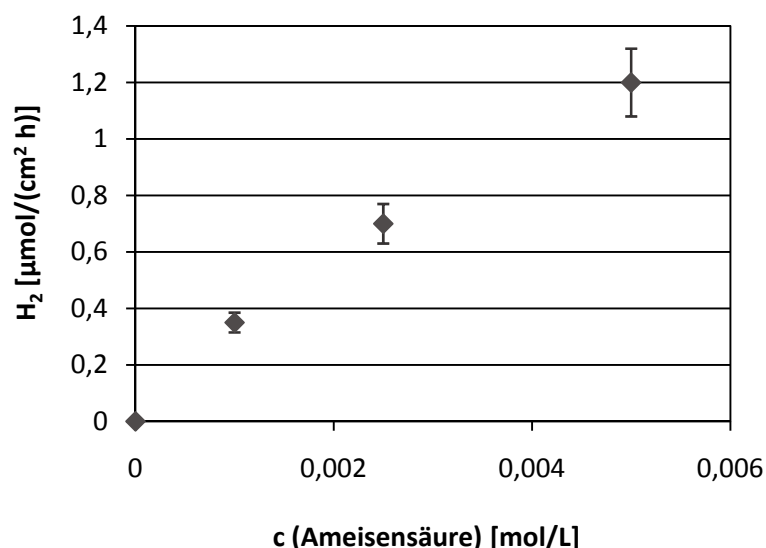


**Abbildung 36:** Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration unter Verwendung von  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde

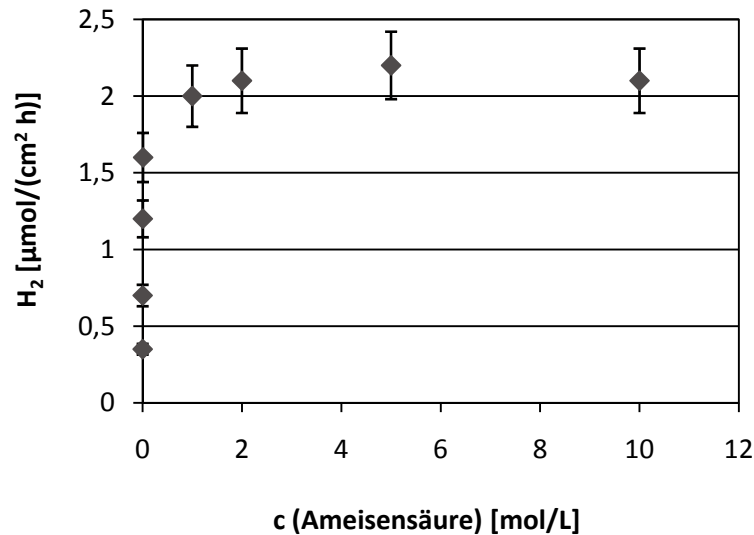
Im Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 1 mol/L stieg die Wasserstoffproduktion annähernd linear an. Im weiteren Verlauf flachte die Kurve allmählich ab und ging schließlich in ein Plateau über. Der Kurvenverlauf zeigt wie bereits zuvor bei Methanol über einen breiten Konzentrationsbereich einen Einfluss des chemischen Zusatzes. Dieses Ergebnis weist ebenfalls auf ein Adsorptionsverhalten gemäß Freundlich hin.

### 6.1.3 Untersuchungen am Beispiel von Ameisensäure

Zum Schluss wurde die photokatalytische Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Ameisensäurekonzentration untersucht. Die Experimente erfolgten unter Verwendung des palladiumbeladenen Photokatalysators und wässriger Ameisensäurelösungen mit einer Konzentration zwischen 0,001 und 10 mol/L. Die Ergebnisse der gasanalytischen Untersuchungen sind den folgenden beiden Abbildungen (vgl. Abbildung 37 und Abbildung 38) zu entnehmen. (Der Übersicht halber wurden in Abbildung 37 zunächst nur die Resultate bei sehr kleinen Konzentrationen aufgetragen. Abbildung 38 zeigt die über den gesamten Konzentrationsbereich erhaltenen Ergebnisse im Überblick.)



**Abbildung 37:** Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Ameisensäurekonzentration unter Verwendung von TiO<sub>2</sub>/Pd nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde (bei sehr kleinen Konzentrationen des chemischen Zusatzes)



**Abbildung 38:** Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Ameisensäurekonzentration unter Verwendung von TiO<sub>2</sub>/Pd nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde (gesamter Konzentrationsbereich des chemischen Zusatzes)

Im Vergleich zu Methanol und Formaldehyd konnte hier nur in einem sehr kleinen Konzentrationsbereich zwischen 0,001 und 0,01 mol/L ein Einfluss des chemischen Zusatzes beobachtet werden. Es hat sich gezeigt, dass die Menge des generierten Wasserstoffs im Bereich kleiner Ameisensäurekonzentrationen nahezu linear anstieg. Ab einer Ameisensäurekonzentration von 0,25 mol/L konnte keine weitere Erhöhung der Wasserstoffproduktion beobachtet werden. Der erhaltene Kurvenverlauf weist im Gegensatz zu Methanol und Formaldehyd auf die Ausbildung einer Monolage hin.

#### 6.1.4 Ableitung der Adsorptionsisothermen

Aus den vorgestellten Untersuchungen zum Einfluss der Konzentration der Reaktionsteilnehmer Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung soll hier eine Ableitung der entsprechenden Adsorptionsisothermen erfolgen. Eine logarithmische Auftragung der Elektronendonatorkonzentration gegen die Wasserstoffproduktion ergab nur für Methanol und Formaldehyd einen linearen Zusammenhang (vgl. Abbildung 39 und Abbildung 40). Somit lässt sich für diese beiden chemischen Zusätze der Adsorptionsvorgang an die metallbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten anhand der Freundlichschen Adsorptions-



isotherme beschreiben. Die Ausbildung einer Multilage auf der Katalysatoroberfläche konnte bestätigt werden.

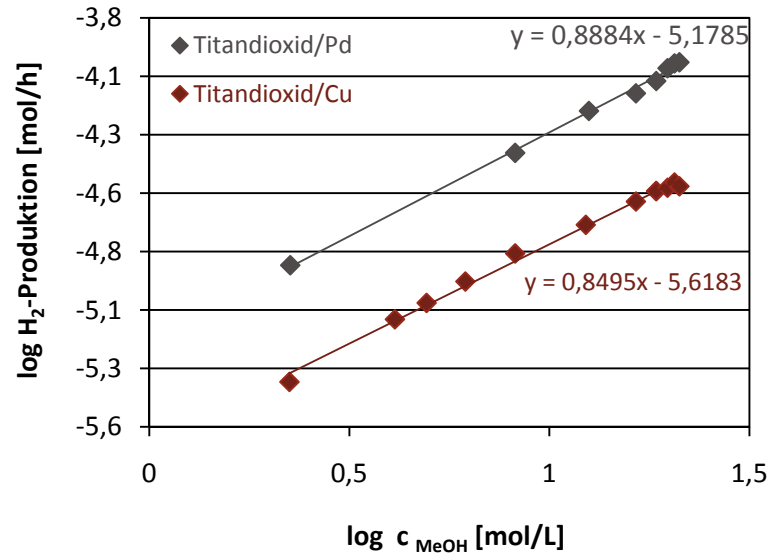


Abbildung 39: Darstellung der Freundlich-Isotherme am Beispiel von Methanol und den beiden metallbeladenen Katalysatoren

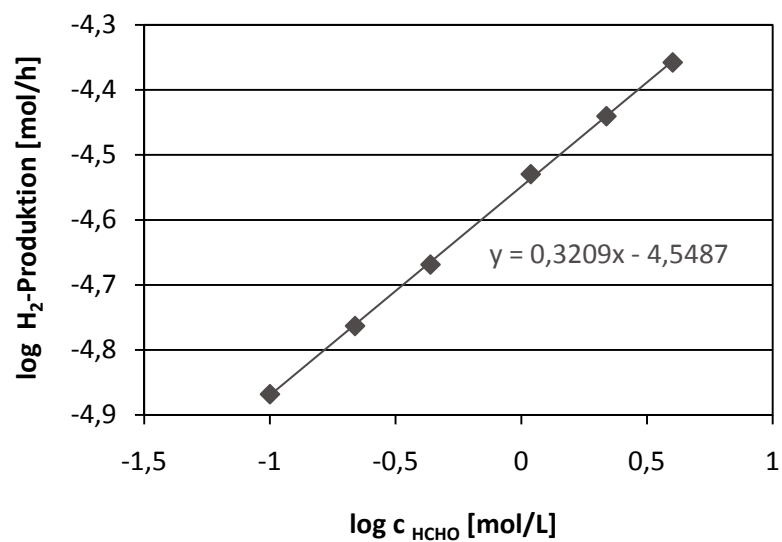
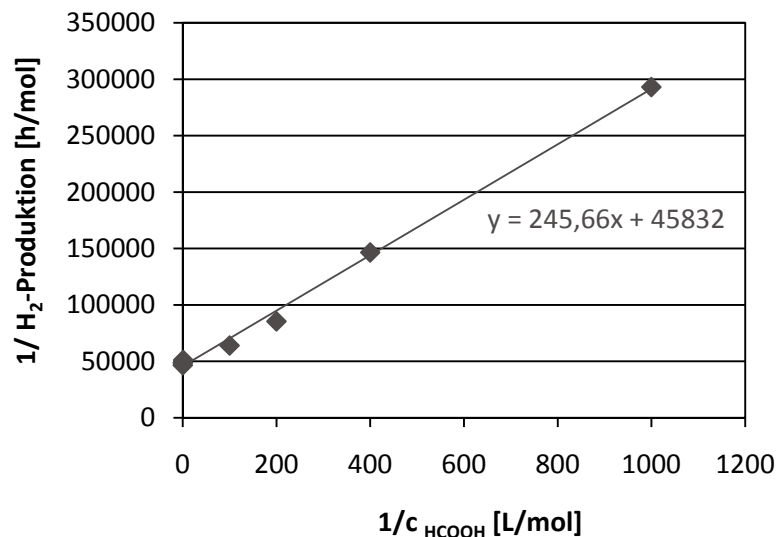


Abbildung 40: Darstellung der Freundlich-Isotherme am Beispiel von Formaldehyd und TiO<sub>2</sub>/Pd

Bei Ameisensäure ergab erst eine Auftragung der reziproken Werte der Konzentration gegen die Wasserstoffproduktion einen linearen Zusammenhang (vgl. Abbildung 41). Der Adsorptionsvorgang kann folglich anhand der Langmuirschen Adsorptionsisotherme beschrieben werden. Die Ausbildung einer Monolage wurde bestätigt.



**Abbildung 41:** Darstellung der Langmuir-Isotherme am Beispiel von Ameisensäure und  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$

Aus der jeweiligen Adsorptionsisotherme lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Wasserstoffproduktion  $R$  und der Konzentration  $c$  ableiten.<sup>[80]</sup> Elektronendonatoren die ein Adsorptionsverhalten nach Freundlich aufweisen folgen der in Formel 1 dargestellten Beziehung. Chemische Zusätze welche auf der Katalysatoroberfläche eine Monolage ausbilden lassen sich entsprechend der Formel 2 beschreiben. Dabei steht „a“ für den Anstieg der Geraden und „b“ für den Schnittpunkt mit der y-Achse.

$$R = 10^b \times c^a \quad \text{Formel 1}$$

$$R = 1/(a \times c) + 1/b \quad \text{Formel 2}$$

Der daraus für Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure abgeleitete Zusammenhang zwischen der Wasserstoffproduktion  $R$  (in mol/h) und der Elektronendonatorkonzentration  $c$  (in mol/L) ist in Tabelle 12 zusammengefasst.

**Tabelle 12: Zusammenhang zwischen der Wasserstoffproduktion und Elektronendonatorkonzentration**

Reaktionssystem	Isotherme	Zusammenhang R zu c
Methanol und TiO <sub>2</sub> /Pd	Freundlich-Isotherme	$R = 6,63 \cdot 10^{-6} \times c^{0,8884}$
Methanol und TiO <sub>2</sub> /Cu	Freundlich-Isotherme	$R = 2,41 \cdot 10^{-6} \times c^{0,8495}$
HCHO und TiO <sub>2</sub> /Pd	Freundlich-Isotherme	$R = 2,83 \cdot 10^{-5} \times c^{0,3209}$
HCOOH und TiO <sub>2</sub> /Pd	Langmuir-Isotherme	$R = 1/(245,66 \cdot c) + 1/45832$

Gemäß den erhaltenen Ergebnissen lässt sich der Adsorptionsvorgang für Methanol und Formaldehyd anhand der Freundlich-Isotherme, für Ameisensäure entsprechend der Langmuir-Isotherme beschreiben. Folglich stellt eine Adsorption dieser Reaktionsteilnehmer an die metallbeladene SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht ebenfalls einen wichtigen Reaktionsschritt im Verlauf der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung dar.

## 6.2 Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur

Eine Erhöhung der Temperatur der Reaktionslösung bewirkt bei photokatalytischen Prozessen aufgrund der im gleichen Maß beschleunigten Elektron-Loch-Paar-Bildung wie Rekombination im Allgemeinen eine Verminderung der photokatalytischen Aktivität.<sup>[14]</sup> Mit der Verwendung eines Elektronendonators können diese Rekombinationsprozesse limitiert werden. Eine Temperaturerhöhung der Reaktionslösung führt dann infolge eines verbesserten An- und Abtransports der Reaktionsteilnehmer an der Katalysatoroberfläche zu einer erhöhten photokatalytischen Wasserstoffentwicklung.<sup>[14]</sup> Untersuchungen zum Temperatureinfluss der Reaktionslösung unter Einsatz der Opfersubstanz  $\text{CN}^-$  wurden von *Lee et al.* durchgeführt.<sup>[14]</sup> Sie konnten zeigen, dass mit einer Erhöhung der Temperatur ein deutlicher Anstieg der Wasserstoffproduktion erzielt wird. *Yang et al.* wiesen in ihren Studien ebenfalls eine Erhöhung der photokatalytisch generierten Wasserstoffmenge nach.<sup>[33]</sup> Bei den von ihnen untersuchten Katalysatoren konnte vor allem mit  $\text{TiO}_2/\text{Rh}$ , für welchen die größte Aktivierungsenergie der Umsetzung bestimmt wurde, ein besonders deutlicher Temperatureinfluss beobachtet werden.

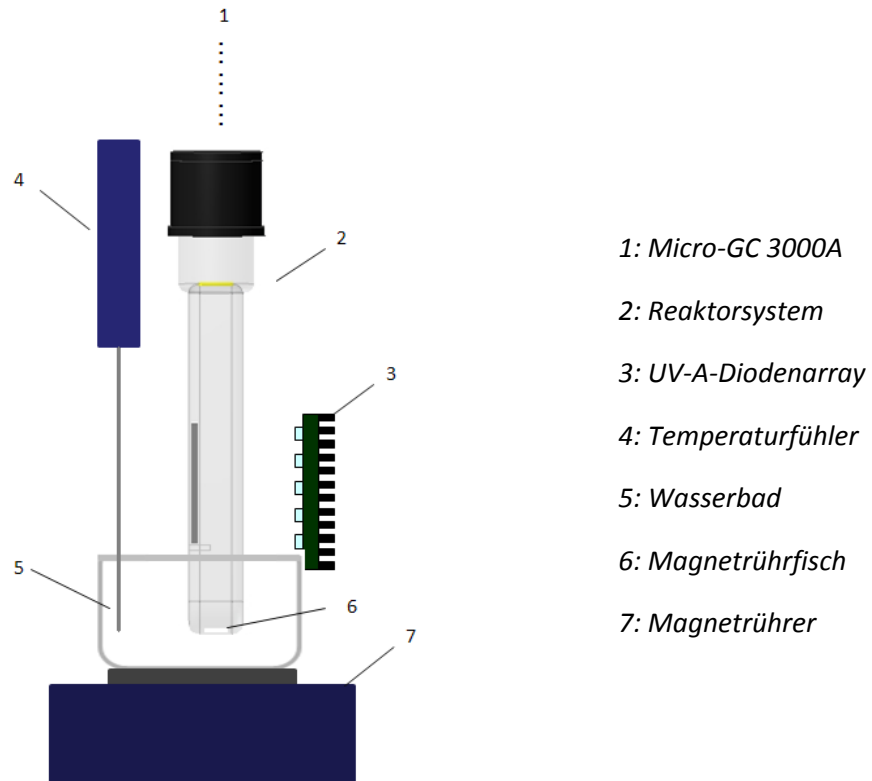
### 6.2.1 Versuchsaufbau

Im Hinblick auf eine Untersuchung der Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit der Temperatur der Reaktionslösung erfolgte zunächst der Aufbau einer entsprechenden Versuchsanordnung. Als Reaktor wird der Reaktortyp **R2** eingesetzt. Die Parameter des Reaktorsystems sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Eine Fixierung des Reaktors und des UV-A-Dioden-Arrays erfolgt hier mithilfe von Stativmaterial. Der Abstand zwischen der Lichtquelle und dem Reaktor beträgt 4,5 cm, die mittlere Lichtintensität  $6 \text{ mW/cm}^2$ . Eine Temperierung und Homogenisierung der Reaktionslösung wird mit Hilfe von Wasserbad, Temperaturfühler und Magnetrührer realisiert.

**Tabelle 13:** Parameter des Reaktorsystems der Versuchsanordnung A2

Reaktor	Katalysator	Reaktionslösung
Reaktortyp: R2 Rauminhalt: 16 mL	Größe: 0,8 cm x 4,0 cm	Volumen: 7,5 mL

Die verwendete Versuchsanordnung ist in Abbildung 42 schematisch dargestellt. Diese soll in der Arbeit mit „A2“ bezeichnet werden.

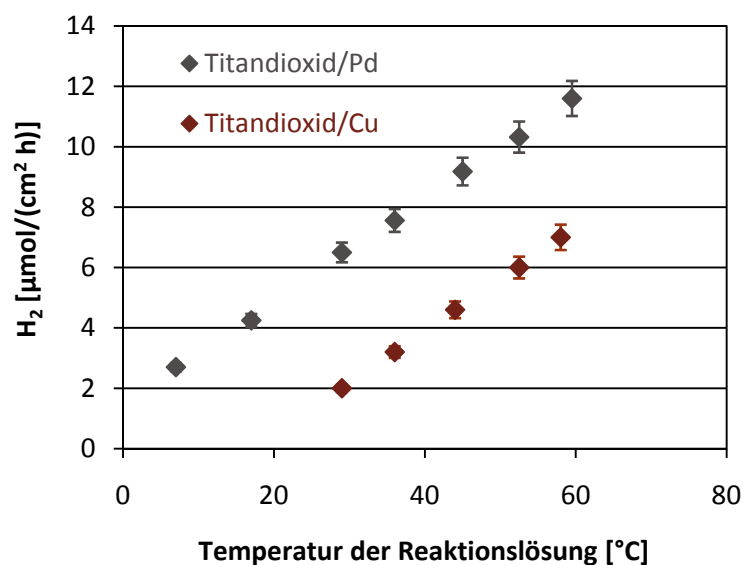


**Abbildung 42: Versuchsaufbau zur Untersuchung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur der Reaktionslösung**

Zur Versuchsdurchführung werden der entsprechende metallbeladene Photokatalysator und die jeweilige wässrige Reaktionslösung (standardmäßig Methanol/Wasser 1/1, v/v) in den Reaktor eingebracht, das Reaktorsystem für 10 Minuten mit Argon entgast und anschließend fest verschlossen. Danach taucht man den Reaktor bis zur Unterkante der Katalysatorschicht in das temperierte Wasserbad ein und startet den Rührer. Nach 10 Minuten wird die Lichtquelle eingeschaltet und für eine Stunde bestrahlt. Im Anschluss daran erfolgt die Entnahme einer Gasprobe mittels Micro-GC 3000A.

### 6.2.2 Untersuchungen am Beispiel des standardmäßig verwendeten Reaktionssystems

Erste Untersuchungen zur Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur der Reaktionslösung erfolgten am Beispiel des standardmäßig verwendeten Reaktionssystems. Da Methanol bei 65 °C siedet, wurde die Temperatur der Reaktionslösung bis auf maximal 60 °C erhöht. Die Ergebnisse der im Anschluss an die Experimente durchgeführten gaschromatographischen Analyse sind in Abbildung 43 dargestellt.

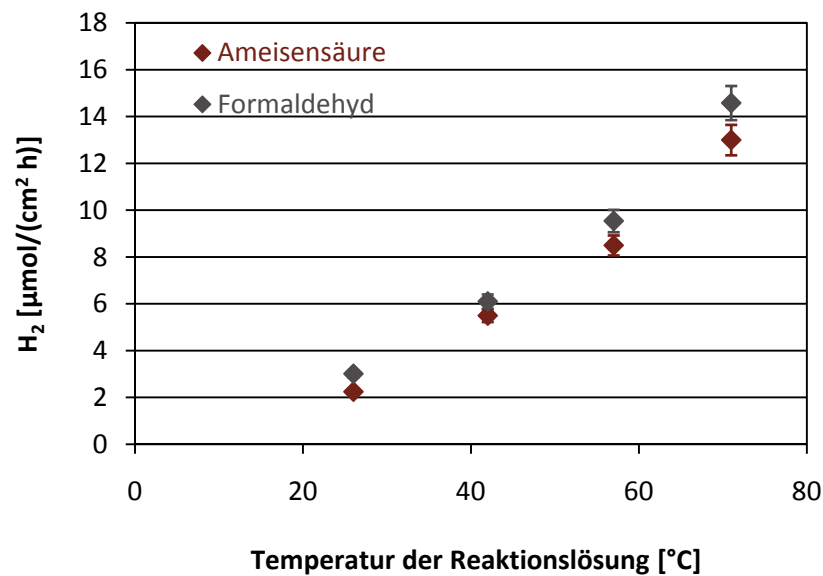


**Abbildung 43:** Einfluss der Temperatur der Reaktionslösung auf die Wasserstoffentwicklung am Beispiel des standardmäßig verwendeten Reaktionssystems

Die durchgeführten Untersuchungen konnten zeigen, dass sowohl unter Verwendung von TiO<sub>2</sub>/Pd als auch von TiO<sub>2</sub>/Cu eine deutliche Temperaturabhängigkeit vorlag. Mit einer Erhöhung der Temperatur ergab sich für beide metallbeladene Katalysatoren ein nahezu linearer Anstieg der produzierten Wasserstoffmenge. Im Vergleich zu TiO<sub>2</sub>/Pd wurde mit dem kupferbeladenen Photokatalysator ein deutlich größerer Temperatureinfluss beobachtet. Infolge der Temperaturerhöhung der Reaktionslösung auf 60 °C konnte mit TiO<sub>2</sub>/Cu in etwa eine Verbesserung der Wasserstoffentwicklung um den Faktor vier erzielt werden. Mit dem palladiumbeladenen Katalysator ergab sich im Vergleich dazu nur etwa eine Steigerung um das Zweifache.

### 6.2.3 Untersuchungen am Beispiel von Formaldehyd und Ameisensäure

Weitere Untersuchungen zum Temperatureinfluss der Reaktionslösung auf die Wasserstoffproduktion wurden am Beispiel wässriger Formaldehyd- und Ameisensäurelösungen durchgeführt. Als Katalysator verwendete man  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$ . Die Experimente erfolgten in einem Temperaturbereich zwischen 28 °C und 76 °C. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 44 zusammengefasst.



**Abbildung 44:** Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur der Reaktionslösung unter Verwendung von  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  und wässriger Formaldehyd- bzw. Ameisensäurelösung einer Konzentration von 11 mol/L

Eine Temperaturerhöhung der Reaktionslösung konnte auch hier zu einer deutlichen Steigerung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung beitragen. Eine Gegenüberstellung mit den im vorangegangenen Abschnitt am Beispiel von Methanol vorgestellten Untersuchungen zeigt, dass hier ein wesentlich größerer Temperatureinfluss vorliegt. Mit beiden Zwischenprodukten konnte im Vergleich zur Gewinnung von Wasserstoff bei Raumtemperatur eine Erhöhung um etwa das Fünffache beobachtet werden.

### 6.2.4 Eine Abschätzung der Aktivierungsenergien

Die Aktivierungsenergie ist die Energie, welche die Reaktanden benötigen, sodass sie miteinander reagieren und Produkte bilden können. Je größer die Aktivierungsenergie einer Reaktion umso stärker ist die Geschwindigkeit dabei von der Temperatur abhängig.<sup>[112]</sup> Anhand der zuvor erhaltenen Ergebnisse zum Einfluss der Temperatur auf die Wasserstoffproduktion soll hier eine Abschätzung der „Aktivierungsenergien  $E_a$ “ der ablaufenden drei Teilreaktionen durchgeführt werden.<sup>[33]</sup>

Eine Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgt aus dem Arrhenius-Diagramm. Als Arrhenius-Plot wird die graphische Darstellung der logarithmisch gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragenen Messgröße bezeichnet. Aus der Steigung der Geraden, welche dem Ausdruck  $-E_a/R$  ( $R$ : universelle Gaskonstante,  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) entspricht, lässt sich die Aktivierungsenergie ableiten. Zur Ermittlung der jeweiligen „Aktivierungsenergie“ wurde in dieser Arbeit der natürliche dekadische Logarithmus der Wasserstoffproduktion (mol/h) gegen den Kehrwert der Temperatur ( $1/K$ ) aufgetragen. Ein so erhaltenes Arrhenius-Diagramm ist exemplarisch für Methanol und den palladiumbeladenen Photokatalysator in Abbildung 45 gezeigt. Die weiteren Diagramme sind dem Anhang (vgl. Anhang C8) zu entnehmen.

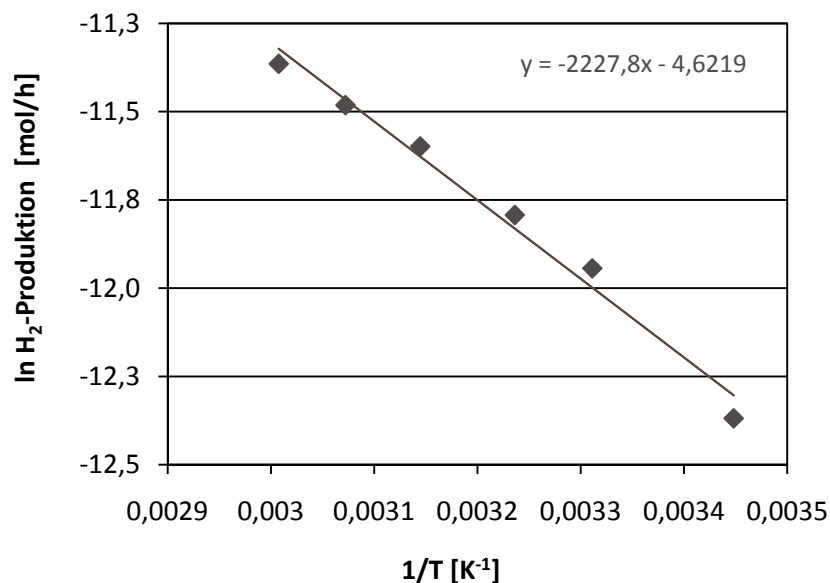


Abbildung 45: Arrhenius-Diagramm der produzierten Wasserstoffmenge bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung von  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  und  $\text{MeOH}/\text{Wasser}$  (1/1, v/v)



Eine Zusammenfassung der erhaltenen Geradengleichungen und der aus dem Anstieg ermittelten Aktivierungsenergien zeigt Tabelle 14. Vergleicht man die Aktivierungsenergie für Methanol mit der von Formaldehyd und Ameisensäure so zeigt sich, dass die Umsetzung der beiden Zwischenprodukte eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie erfordert. Aus diesem Grund konnte mit Formaldehyd und Ameisensäure ein größerer Einfluss der Temperatur auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung beobachtet werden. Mit  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  erhielt man im Vergleich zu dem palladiumbeladenen Photokatalysator ebenfalls eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie. Dieses Ergebnis stand in Korrelation zu dem mit  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  beobachteten größeren Einfluss der Temperatur auf die Wasserstoffproduktion. Eine mögliche Ursache könnte eine unterschiedliche Lage der Flachbandpotentiale der beiden metallbeladenen Photokatalysatoren sein. *Saborowski* zeigte, dass die Lage des Flachbandpotentials mit der generierten Wasserstoffmenge in Korrelation steht.<sup>[41]</sup>

**Tabelle 14:** Ermittelte „Aktivierungsenergien“ der Umsetzung von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure

Reaktionssystem	Geradengleichung	„Aktivierungsenergie“
Methanol und $\text{TiO}_2/\text{Pd}$	$y = -2227,8 x - 4,6219$	$E_a = 18,5 \text{ kJ/mol}$
Methanol und $\text{TiO}_2/\text{Cu}$	$y = -4200 x + 0,8726$	$E_a = 35,0 \text{ kJ/mol}$
HCHO und $\text{TiO}_2/\text{Pd}$	$y = -3536,4 x + 1,3518$	$E_a = 29,4 \text{ kJ/mol}$
HCOOH und $\text{TiO}_2/\text{Pd}$	$y = -3943,1 x + 2,546$	$E_a = 32,8 \text{ kJ/mol}$

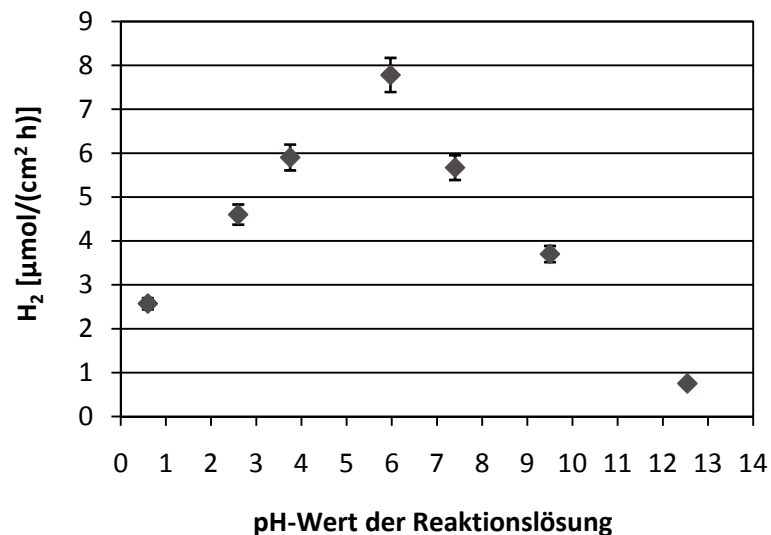
Ein Vergleich der Ergebnisse mit den Literaturdaten zeigt, dass die hier ermittelten Aktivierungsenergien in einem ähnlichen Größenordnungsbereich liegen. *Yang et al.* erhielten für die photokatalytische Wasserstoffentwicklung unter Verwendung von Ethanol und palladium-platin- bzw. rhodiumbeladenen Titandioxidproben Aktivierungsenergien zwischen 10,5 und 26,5 kJ/mol.<sup>[33]</sup>

### 6.3 Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit vom pH-Wert

Entsprechend den Literaturveröffentlichungen kann ein Einfluss des pH-Wertes der Reaktionslösung auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung von sehr komplexer Natur sein.<sup>[16, 18, 23, 36, 81, 83]</sup> Neben den Oberflächenladungen des Titandioxids (vgl. Abschnitt 3.2.1.1) wird der chemische Zustand des Elektronendonators vom pH-Wert bestimmt.<sup>[18]</sup> Dies führt zu einer unterschiedlichen Wechselwirkung zwischen dem Reaktant und der Katalysatoroberfläche.<sup>[36]</sup>

Chemische Zusätze mit großen  $pK_s$ -Werten, wie Alkohole, liegen in der Reaktionslösung molekular vor und adsorbieren in dieser Form an die Katalysatoroberfläche.<sup>[18]</sup> Infolge eines Anstieges des pH-Wertes der Reaktionslösung wird der adsorbierte Alkohol zur „Dissoziation“ angeregt.<sup>[18]</sup> Laut Literatur ist die „deprotonierte“ Form einer Opfersubstanz im Vergleich zu der molekularen ein effizienterer Fänger von Elektronenlöchern.<sup>[18, 115]</sup> Dies korreliert mit dem infolge der Erhöhung des pH-Wertes beobachteten Anstieg der Wasserstoffentwicklung. Ist der pH-Wert in der Reaktionslösung größer als der Ladungsnullpunkt des Halbleiters kommt es zwischen der negativ geladenen Katalysatoroberfläche und der „deprotonierten“ Form des chemischen Zusatzes zu einer Abstoßung.<sup>[16, 18, 83]</sup> Dies führt zu einer starken Abnahme der Wasserstoffproduktion. Aufgrund der im sauren stattfindenden Abstoßung zwischen der positiv geladenen Katalysatoroberfläche und den Protonen in der Reaktionslösung, können Protonen nicht direkt zu einer Erhöhung der photokatalytisch erzeugten Wasserstoffmenge beitragen.<sup>[36]</sup>

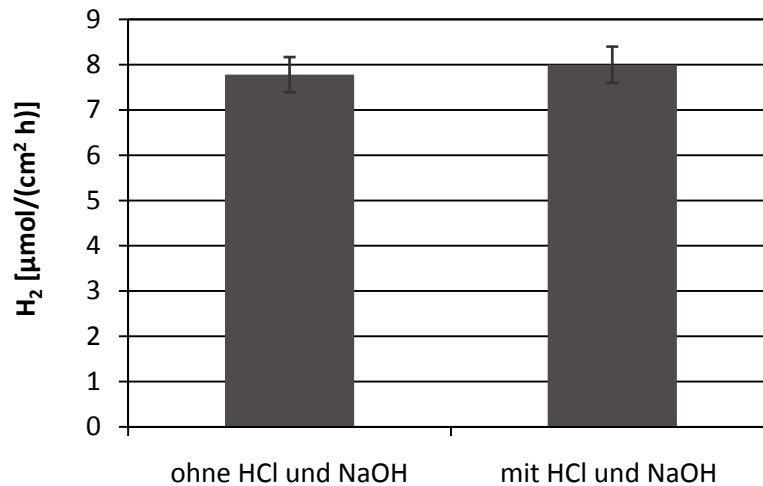
Die Untersuchung des pH-Wert-Einflusses auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung an SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten soll im Folgenden betrachtet werden. Um die Zusammensetzung der Reaktionslösung so einfach wie möglich zu gestalten verzichtete man auf die Verwendung von Puffersystemen. Die pH-Werte der Reaktionslösungen, welche in einem Bereich zwischen 0,6 und 12,5 lagen, wurden mit Salzsäure bzw. Natronlauge eingestellt. Dazu mischte man 5 mL Methanol mit 5 mL wässriger Salzsäure- bzw. Natronlauge in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,0005 und 0,1 mol/L. Jeweils 5 mL dieser Lösungen wurden bei Anwesenheit des palladiumbeladenen Photokatalysators in der Versuchsanordnung **A1** für eine Stunde bestrahlt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der durchgeführten gaschromatographischen Analysen zeigt Abbildung 46.



**Abbildung 46:** Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes der Reaktionslösung auf die Wasserstoffentwicklung am Beispiel von TiO<sub>2</sub>/Pd und MeOH/Wasser (1/1, v/v)

Die höchste Wasserstoffproduktion konnte bei einem pH-Wert von 6 erzielt werden. Mit einem pH-Wert oberhalb bzw. unterhalb von 6 beobachtete man einen konstanten Rückgang der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung.

Eine Anwesenheit der Chlorid- bzw. Natriumionen in der Reaktionslösung könnte ebenfalls einen Einfluss auf die generierte Wasserstoffmenge ausüben. Aus diesem Grund erfolgten vergleichende Untersuchungen mit und ohne Gegenwart von Salzsäure und Natronlauge. Zur Versuchsdurchführung vermengt man 5 mL Methanol mit 5 mL destilliertem Wasser bzw. 5 mL eines Gemisches aus Natronlauge und Salzsäure. Der pH-Wert beider Reaktionslösungen lag bei 6. Anschließende Untersuchungen zeigten, dass sowohl mit als auch ohne Anwesenheit von Salzsäure und Natronlauge innerhalb des Fehlerbereichs eine annähernd gleich große Wasserstoffproduktion beobachtet werden konnte (vgl. Abbildung 47). Der in Abhängigkeit vom pH-Wert erhaltene Verlauf der Wasserstoffentwicklung resultiert somit eindeutig aus der pH-Wert-Änderung der Reaktionslösung.



**Abbildung 47:** Vergleich der Wasserstoffentwicklung unter Verwendung von TiO<sub>2</sub>/Pd und Methanol/Wasser (1/1, v/v) mit und ohne Anwesenheit von Salzsäure und Natronlauge in der Reaktionslösung; der pH-Wert beider Reaktionslösungen lag bei 6

Mit einem  $pK_s$ -Wert von 16<sup>[113]</sup> liegt der hier verwendete chemische Zusatz Methanol in der Reaktionslösung molekular vor. Eine Adsorption an die Katalysatoroberfläche erfolgt vermutlich ebenfalls in dieser Form. Der infolge einer pH-Wert-Erhöhung der Reaktionslösung beobachtete Anstieg der Wasserstoffentwicklung lässt sich wahrscheinlich auf eine Zunahme der „deprotonierten“ Form des Methanols auf der Katalysatoroberfläche zurückführen. Die höchste Wasserstoffentwicklung erhielt man bei einem pH-Wert von 6. Dieser Wert liegt in etwa am Ladungsnullpunkt der SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten. Meyer ermittelte in ihren Arbeiten einen Ladungsnullpunkt von 5,9.<sup>[68]</sup> Durch eine Metallbeladung des Photokatalysators kann dieser noch etwas verschoben werden.<sup>[120]</sup> Ein weiterer Anstieg des pH-Wertes über den Ladungsnullpunkt hinaus führt wahrscheinlich aufgrund einer Abstoßung zwischen der negativ geladenen Katalysatoroberfläche und des Methanols zu dem beobachteten Abfall der photokatalytisch erzeugten Wasserstoffmenge.

## 7 Untersuchungen zum Langzeitverhalten

Weitere Einblicke in die ablaufenden Reaktionsprozesse sollen anhand der Untersuchung des Langzeitverhaltens gewonnen werden. Da gleichzeitig mehrere Teilreaktionen nebeneinander ablaufen handelt es sich hier um ein sehr komplexes Reaktionssystem. Die Experimente sollen Aufschluss darüber geben welche Parameter die photokatalytische Wasserstoffentwicklung dabei maßgeblich beeinflussen. Neben der Wasserstoff- und der Kohlenstoffdioxidentwicklung wurde der pH-Wert der Reaktionslösung betrachtet.

### 7.1 Verlauf der Wasserstoffentwicklung und des pH-Wertes im Langzeitversuch

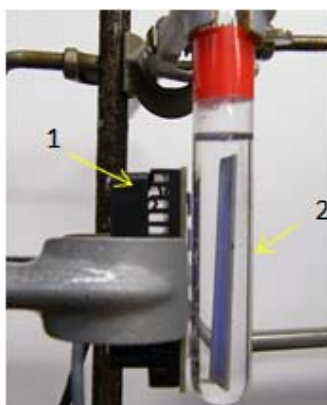
#### 7.1.1 Versuchsaufbau

Die Untersuchungen zum Verlauf der Wasserstoffentwicklung und des pH-Wertes im Langzeitversuch wurden sowohl an palladium- als auch an kupferbeladenen Photokatalysatoren durchgeführt. Als Reaktionsgefäß kam ein Reagenzglas aus Borosilikatglas zum Einsatz. Die Fixierung von Reaktorsystem und UV-A-Diodenarray erfolgte hier mit Stativmaterial. Um die ablaufenden Reaktionsprozesse zu beschleunigen wurde eine Lichtintensität  $15 \text{ mW/cm}^2$  gewählt. Der Abstand zwischen dem Reaktionsgefäß und der Lichtquelle betrug dabei 1,5 cm. Die Parameter des Reaktorsystems sind in der folgenden Tabelle (vgl. Tabelle 15) zusammengefasst.

**Tabelle 15:** Parameter des Reaktorsystems der Versuchsanordnung A3

Reaktor	Katalysator	Reaktionslösung
Reagenzglas Rauminhalt: 33,3 mL	Größe: 1,5 cm x 6,5 cm	Volumen: 13 mL

Eine Darstellung der verwendeten Versuchsanordnung ist Abbildung 48 zu entnehmen. Diese soll hier mit „A3“ bezeichnet werden.



1: UV-A-Diodenarray

2: Reaktorsystem

**Abbildung 48:** Einfache Versuchsanordnung zur Untersuchung der Wasserstoffentwicklung und des pH-Wertes im Langzeitversuch

Zur Versuchsdurchführung wurde der jeweilige metallbeladene Photokatalysator und 13 mL der wässrigen methanolischen Reaktionslösung (Methanol/Wasser 1/1, v/v) in den Reaktor eingebracht, das Reaktorsystem für 10 Minuten mit Argon entgast und anschließend mit einem Septum verschlossen. Nach einer Bestrahlungszeit von 20 Minuten erfolgte zunächst die Bestimmung der Anfangsaktivität. Danach bestrahlte man bis zur nächsten Messung weiter. Zur Ermittlung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung im weiteren Verlauf des Langzeitversuches wurde die Beleuchtung jeweils unterbrochen und der Gasraum für 5 Minuten mit Argon entgast. Nach einer weiteren Bestrahlungszeit von zwei Stunden erfolgte die Analyse einer Gasprobe. Zur Bestimmung des pH-Wertes wurde eine pH-Elektrode der Firma *Mettler* (Toledo InLab®Science Pro) verwendet. Die Messung erfolgte jeweils im Anschluss an die gaschromatographische Untersuchung durch Eintauchen der Elektrode in die Reaktionslösung.

### 7.1.2 Ergebnisse

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden beiden Abbildungen (vgl. Abbildung 49 und Abbildung 50) zusammengefasst. Mit dem palladiumbeladenen Photokatalysator konnte zu Beginn der Bestrahlung zunächst ein deutlicher Abfall der Wasserstoffentwicklung um ca. 50 % beobachtet werden. Im weiteren Verlauf nahm die Generierung des Wasserstoffs nur langsam weiter ab. Ein ähnlicher Kurvenverlauf konnte mit  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  beobachtet werden. Im Vergleich zu den palladiumbeladenen Schichten erfolgte der Abfall hier mit etwas Zeitverzögerung. Zum

Schluss lag die Wasserstoffproduktion bei  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  in etwa bei einem Drittel der Anfangsaktivität, mit  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  nur in etwa bei einem Zehntel.

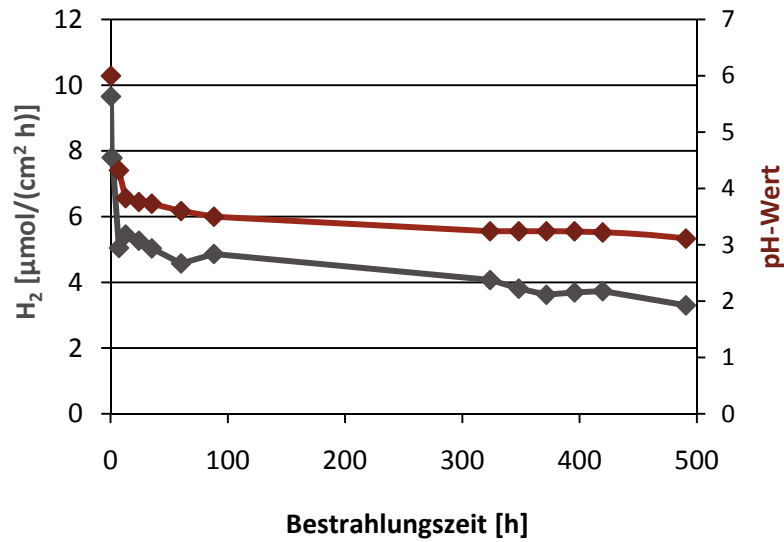


Abbildung 49: Verlauf der Wasserstoffentwicklung im Langzeitversuch am Beispiel von  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  und Methanol/Wasser 1/1 (v/v)

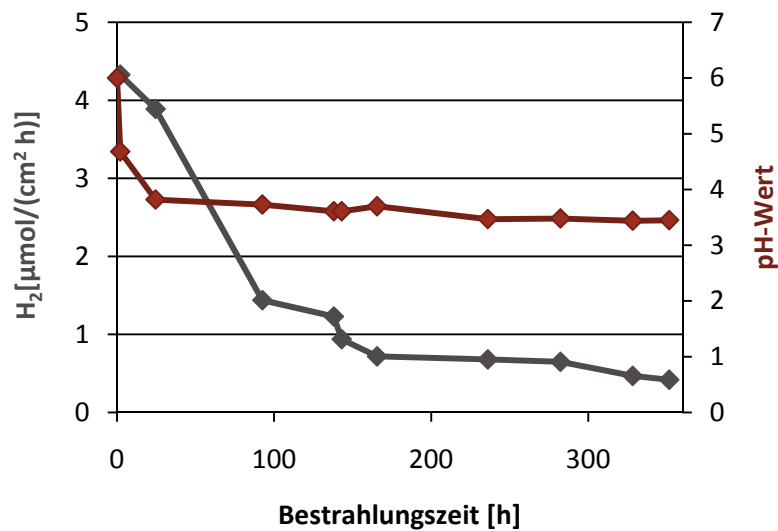
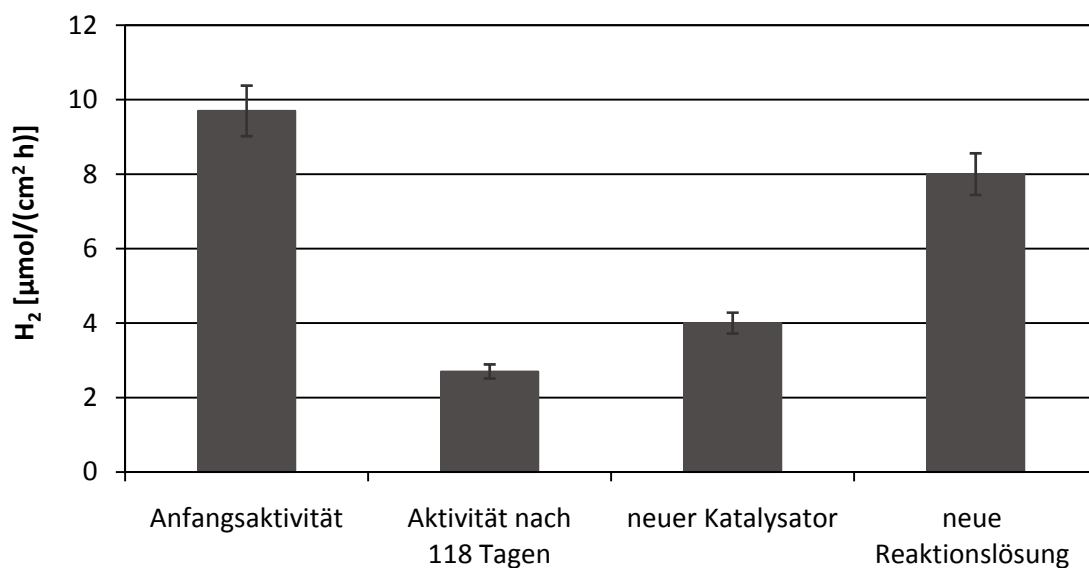


Abbildung 50: Verlauf der Wasserstoffentwicklung im Langzeitversuch am Beispiel von  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  und Methanol/Wasser 1/1 (v/v)

Da bereits gezeigt werden konnte, dass der pH-Wert der Reaktionslösung einen wesentlichen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionsprozesse an den SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten ausübt, erfolgten zudem Untersuchungen zum Verlauf des pH-Wertes der Reaktionslösung. Hier konnte ebenfalls eine kontinuierliche Abnahme beobachtet werden.

Sowohl eine „Vergiftung“ des Katalysators als auch die in der Lösung vorliegenden Bedingungen können den beobachteten Abfall verursachen. Am Beispiel des palladiumbeladenen Photokatalysators zeigte *Saborowski*, dass sich die starke Abnahme der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung nicht auf eine Verschlechterung des Katalysatorsystems zurückführen lässt (vgl. Abbildung 51).<sup>[41]</sup> Mit der Verwendung einer neuen Reaktionslösung konnte eine annähernd gleich große Wasserstoffmenge wie zu Versuchsbeginn generiert werden. Der beobachtete Abfall ergibt sich somit eindeutig aus einer Veränderung der Zusammensetzung der Reaktionslösung.



**Abbildung 51: Photokatalytische Wasserstoffentwicklung von  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  nach Austausch des Katalysators bzw. der Reaktionslösung im Anschluss an das Langzeitexperiment im Vergleich zur Anfangsaktivität und der Aktivität nach 118 Tagen<sup>[41]</sup>**

Entsprechend den bisher in der Arbeit gewonnenen Erkenntnissen kann neben dem beobachteten pH-Wert-Abfall der Reaktionslösung das Einsetzen der Folgereaktionen eine Ursache für den beobachteten Aktivitätsabfall sein. Die unter Verwendung des kupferbeladenen Photokatalysators deutlich stärkere Abnahme der Wasserstoffentwicklung im Langzeitversuch steht in Korrelation zu den in Abschnitt 5.8 erhaltenen Ergebnissen. Mit  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  zeigte sich dort von



Methanol über Formaldehyd zu Ameisensäure ein drastischer Abfall der Wasserstoffproduktion. Diese deutlich geringere Umsetzung der Zwischenprodukte führt im Langzeitversuch vermutlich zu der beobachteten stärkeren Abnahme der Gasentwicklung.

Aus den ermittelten pH-Werten der Reaktionslösungen wurde, wie in Abschnitt 5.4.2 beschrieben, die Ameisensäuremenge berechnet. Am Ende der Bestrahlung betrug diese mit  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  in etwa  $50 \mu\text{mol}$  und mit  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$   $10 \mu\text{mol}$ . Anhand dieser sehr kleinen Mengen muss davon ausgegangen werden, dass der Großteil der im Verlauf der Langzeituntersuchungen gebildeten Ameisensäure wahrscheinlich am Katalysator direkt weiter zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt wird.

## 7.2 Verlauf der Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidentwicklung

### 7.2.1 Entwicklung eines Versuchsaufbaus mit integrierter online-Gasanalytik

Eine exakte Bestimmung der Kohlenstoffdioxidproduktion war aufgrund der erforderlichen Nachweisgrenze für Kohlenstoffdioxid von  $0,2 \mu\text{mol/mL}$  mit der im vorangegangenen Abschnitt verwendeten Versuchsanordnung nicht möglich. Zur gleichzeitigen Bestimmung der Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidproduktion im Langzeitversuch wurde ein Versuchsaufbau mit integrierter online-Gasanalytik unter Verwendung des speziellen GC-Moduls (GCM 5000) aufgebaut. Vorversuche zeigten, dass infolge der  $\mu\text{m}$ -kleinen Kanäle des Gerätes das Gasgemisch für eine hinreichende Analyse mit einem geringen Überdruck von  $0,2 \text{ bar}$  durch die Probenschleife strömen muss. Dies wurde bei der Konzipierung der Versuchsanlage berücksichtigt.

Ein Austrag der gasförmigen Reaktionsteilnehmer aus dem Reaktorraum sollte hier mit Hilfe eines kontinuierlich eingestellten Gastroms erfolgen. Gemäß den durchgeführten Voruntersuchungen (vgl. Abschnitt 5.2.2) wurde zunächst eine im Vergleich zu Wasserstoff sehr geringfügige Kohlenstoffdioxidentwicklung erwartet. Dies musste bei der Auswahl des Trägergases beachtet werden. Aufgrund des großen Unterschiedes in der Wärmeleitfähigkeit zwischen Kohlenstoffdioxid und Helium (vgl. Tabelle 16) bietet sich vor allem Helium für den Nachweis geringer Kohlenstoffdioxidmengen hervorragend an.

**Tabelle 16:** Überblick der Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter Gase<sup>[116]</sup>

Gase	Wärmeleitfähigkeit [W/(K m)]
Argon	0,016
Helium	0,144
Wasserstoff	0,18
Kohlenstoffdioxid	0,015

Als Reaktor verwendete man hier den Reaktortyp **R1**. Um eine möglichst hohe Konzentration der gasförmigen Reaktionsteilnehmer in der Analysenprobe zu realisieren, erfolgte eine Vergrößerung des Reaktorsystems. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Parameter des Reaktorsystems der Versuchsanordnung A4

Reaktor	Katalysator	Reaktionslösung
Reaktortyp: R1 Rauminhalt: 135 mL	Größe: 7,5 cm x 32,5 cm	Volumen: 25 mL

Als Übergangsstück zwischen den Reaktoröffnungen und der Trägergaszufuhr bzw. dem Probeneingang des GC-Moduls wurde eine in die Laborverschraubung eingepasste Edelstahlscheibe mit entsprechendem Stift verwendet. Zur Gewährleistung möglichst kontinuierlicher Versuchsbedingungen sollte der Druck im Reaktionsraum und der aus dem Reaktor ausgetragene Gasstrom konstant gehalten werden. Aus diesem Grund positionierte man vor den Reaktor einen digitalen Hinterdruckregler und am Ausgang einen digitalen Massedurchflussregler. Zur Vermeidung einer zu großen Verdünnung der Analysenprobe sollte der Gasstrom so klein wie möglich gehalten werden. Ein Gerät der Firma *Bronkhorst*, mit einem Fluss von 0,25 NmL/min, war für diese Aufgabe am besten geeignet. Die Druckregelung im Reaktor erfolgte mit einem digitalen Hinterdruckregler der gleichen Firma. Eine Ansteuerung der beiden Geräte wurde über den Computer mit Hilfe einer speziellen Software durchgeführt. Die Bestrahlung des Reaktorsystems erfolgte über fünf nebeneinander angeordnete UV-A-Diodenarrays. Der Abstand zwischen Lichtquelle und Reaktorsystem betrug 4,5 cm, die mittlere Lichtintensität 6 mW/cm<sup>2</sup>. Ein Schema des Versuchsaufbaus, welcher in der Arbeit mit „A4“ bezeichnet werden soll, ist in Abbildung 52 dargestellt.

Die entsprechenden Untersuchungen wurden unter Verwendung des palladiumbeladenen Photokatalysators durchgeführt. Zur Versuchsdurchführung werden fünf Katalysatorschichten einer Größe von 1,5 cm x 6,5 cm und 10 bis 15 Glaskugeln in den Reaktor eingebracht und die zuvor mit Helium entgaste Reaktionslösung (Methanol/Wasser 1/1, v/v) hinzugefügt. Anschließend verbindet man den Reaktoreingang (Reaktoröffnung GL 25) mit dem Hinterdruckregler und den Reaktorausgang (Reaktoröffnung GL 14) mit dem Massedurchflussregler. Danach wird das System für 15 Minuten mit Helium gespült. Anschließend schaltet man die Lichtquelle ein und analysiert jede Minute eine Gasprobe aus der Probenschleife des GC-Moduls. Die Detektion des Wasserstoffs erfolgt hier bei einer Retentionszeit von 1,5 Sekunden, die von Kohlenstoffdioxid bei 17,5 Sekunden. Ein Kalibriergas (10 % H<sub>2</sub> und 3 % CO<sub>2</sub> in Helium) diente zur Kalibration des Gaschromatographen. Entsprechende Geräteparameter und ein Beispieldiagramm sind dem Anhang zu entnehmen (vgl. Anhang A7 und C9).

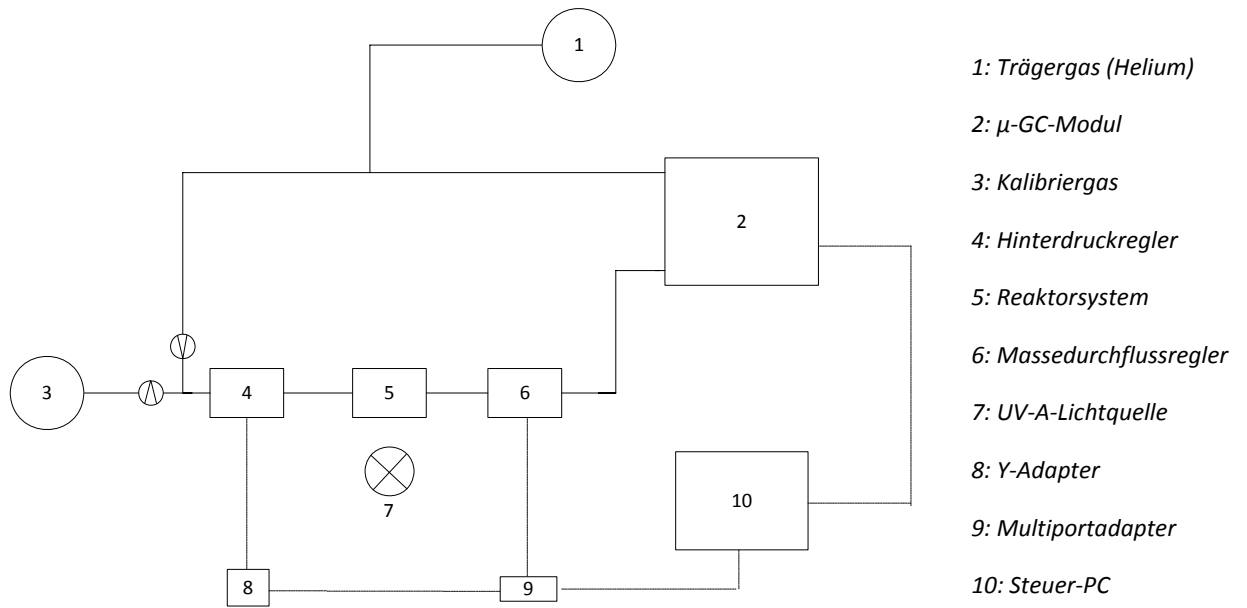


Abbildung 52: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus mit integrierter online-Gasanalytik (A4)

## 7.2.2 Ergebnisse

Die so erhaltenen Ergebnisse zum Verlauf der Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidentwicklung im Langzeitversuch sind in der folgenden Abbildung 53 zusammengefasst.

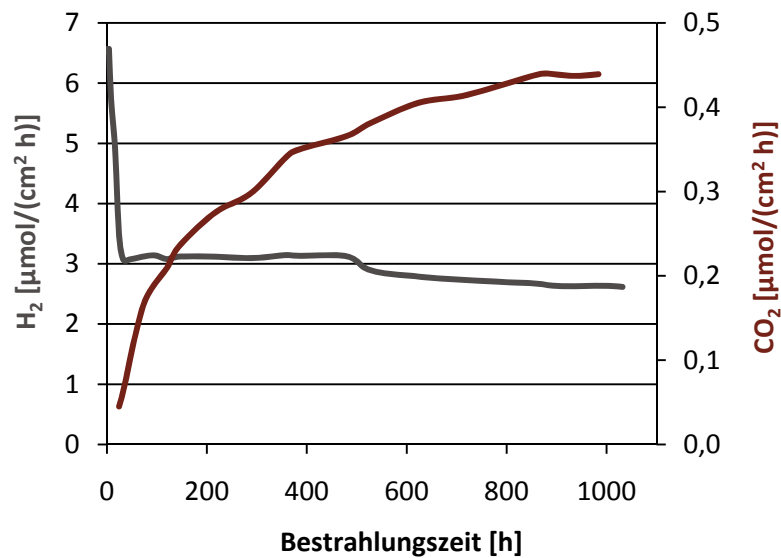
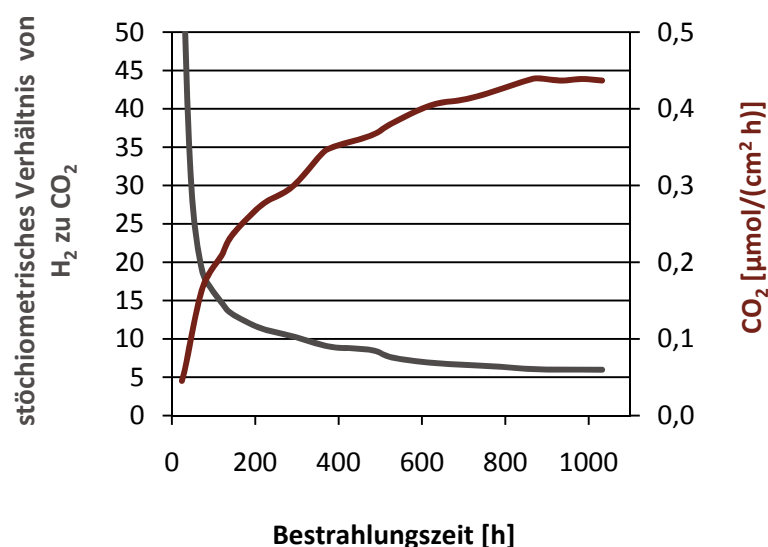


Abbildung 53: Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidentwicklung am Beispiel von  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  und Methanol/Wasser 1/1 (v/v) im Langzeitversuch in der Versuchsanordnung A4

Es hat sich gezeigt, dass mithilfe der konzipierten Versuchsanlage sowohl die Wasserstoff- als auch die Kohlenstoffdioxidentwicklung im Langzeitversuch verfolgt werden konnte. Die zunächst sehr kleine Kohlenstoffdioxidproduktion stieg stetig weiter an und stellte sich schließlich auf einen konstanten Wert ein. Der Verlauf der Wasserstoffentwicklung stimmte mit den Resultaten aus dem vorangegangenen Abschnitt überein.

Berechnet man aus den erhaltenen Ergebnissen das stöchiometrische Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffdioxid, so ergeben sich die in Abbildung 54 dargestellten Werte. Der Übersicht halber wurde der maximale Achsenwert der y-Achse auf 50 begrenzt. Aufgrund der zunächst sehr kleinen Kohlenstoffdioxidentwicklung lag das Verhältnis zu Beginn deutlich auf der Seite von Wasserstoff. Mit steigender Kohlenstoffdioxidentwicklung ergab sich dabei allmählich ein Wert von 6 zu 1.



**Abbildung 54:** Ermittelttes Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffdioxid; zum Vergleich wurde der Verlauf der Kohlenstoffdioxidproduktion mit aufgetragen

Entsprechend der Gesamtreaktionsgleichung (vgl. Gleichung 22 Abschnitt 3.2.4.1) der photokatalytischen Spaltung von Methanol entlang der Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure lässt sich über den gesamten Reaktionsverlauf bei vollständigem Umsatz ein theoretisches stöchiometrisches Wasserstoff- zu Kohlenstoffdioxidverhältnis von 3 zu 1 ableiten. Das im Rahmen der Untersuchungen erhaltene Verhältnis ist damit überraschenderweise deutlich in Richtung zu Wasserstoff verschoben. Möglicherweise könnte eine im Vergleich zu Wasserstoff

langsamere Desorptionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffdioxids eine Ursache für dieses Ergebnis sein. Eine Untersuchung der Gasentwicklung am Beispiel wässriger Formaldehyd- und Ameisensäurelösungen kann Aufschluss darüber geben.

### 7.3 Gasentwicklung am Beispiel wässriger Formaldehyd- und Ameisensäurelösungen

Um die im vorangegangenen Abschnitt erhaltene  $\text{CO}_2$ -Bilanz besser zu verstehen wurde die Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidentwicklung am Beispiel wässriger Formaldehyd- und Ameisensäurelösungen untersucht.

Die Versuchsdurchführung erfolgte dabei in der Anordnung **A2**. Jeweils 7,5 mL einer 11 mol/L konzentrierten Lösung wurde bei Anwesenheit der palladiumbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht bestrahlt. Die Bestimmung der Anfangsaktivität erfolgte wie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben. Zur Untersuchung der Wasserstoffentwicklung im weiteren Versuchsverlauf wurde die Belichtung jeweils unterbrochen, das Gas mit Argon vollständig aus dem Reaktorraum entfernt und danach für weitere zwei Stunden bestrahlt. Die Ergebnisse der im Anschluss durchgeführten gaschromatographischen Untersuchungen sind in Abbildung 55 und Abbildung 56 zusammengefasst.

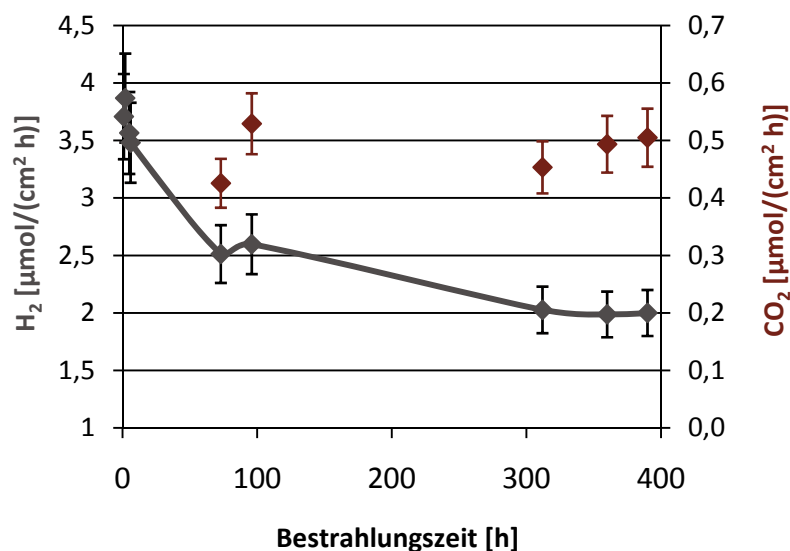
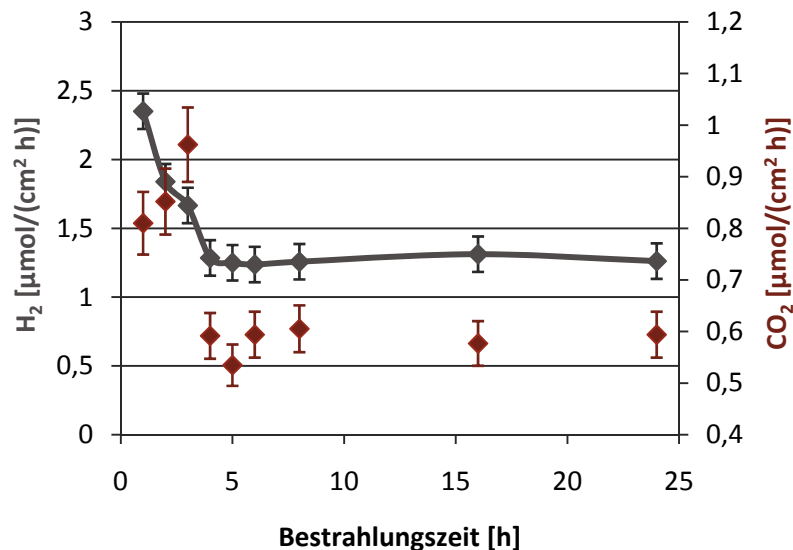


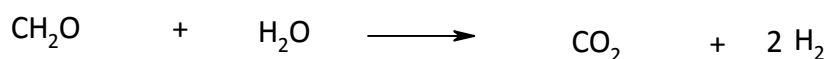
Abbildung 55: Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidentwicklung unter Verwendung wässriger Formaldehydlösung (11 mol/L) und  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$



**Abbildung 56:** Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidproduktion unter Verwendung wässriger Ameisensäurelösung (11 mol/L) und TiO<sub>2</sub>/Pd

Unter Einsatz der wässrigen Formaldehydlösung konnte zunächst eine deutliche Abnahme der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung beobachtet werden. Danach stellte sich diese auf einen im Fehlerbereich konstanten Wert von 2 µmol/(cm<sup>2</sup> h) ein. Neben Wasserstoff wurde nach einer Bestrahlungszeit von etwa 100 Stunden Kohlenstoffdioxid im System nachgewiesen. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffdioxid stellte sich im weiteren Versuchsverlauf allmählich auf einen Wert von 4 zu 1 ein. Der beobachtete Abfall der Wasserstoffproduktion kann vermutlich auf das Einsetzen der Folgereaktion (Umsetzung von Ameisensäure zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff) zurückgeführt werden.

Entsprechend der Gesamtreaktionsgleichung der Umsetzung von Formaldehyd über Ameisensäure zu Kohlenstoffdioxid (vgl. Gleichung 51) lässt sich entlang des gesamten Reaktionsverlaufs bei vollständigem Umsatz ein theoretisches Wasserstoff- zu Kohlenstoffdioxidverhältnis von 2 zu 1 ableiten. Das experimentell ermittelte Verhältnis ist demnach auch hier wieder deutlich zugunsten von Wasserstoff verschoben.



**Gleichung 51**

Die unter Verwendung von Ameisensäure durchgeführten Untersuchungen ergaben zu Beginn der Bestrahlung zunächst ebenfalls einen Abfall der photokatalytisch generierten Wasserstoffmenge. Danach stellte sich diese sehr schnell auf einen im Fehlerbereich konstanten Wert ein. Neben dem



Reaktionsprodukt Wasserstoff wurde Kohlenstoffdioxid nachgewiesen. Das experimentell ermittelte stöchiometrische Verhältnis der beiden Reaktionsteilnehmer ergab einen Wert von 2 zu 1. Gemäß der Reaktionsgleichung der Umsetzung von Ameisensäure zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff (vgl. Abschnitt 3.2.4.1. Gleichung 21) sollte sich theoretisch ein Wasserstoff- zu Kohlenstoffdioxidverhältnis von 1 zu 1 ergeben. Wie zuvor unter Einsatz von Methanol und Formaldehyd erhielt man hier ebenfalls ein höheres Wasserstoff- zu Kohlenstoffdioxidverhältnis.

Da sich an die Umsetzung der Ameisensäure keine weitere Teilreaktion anschließt, welche die Wasserstoffentwicklung des Gesamtsystems beeinflussen kann, muss der beobachtete Abfall der Wasserproduktion eine andere Ursache haben. Gemäß dem in Richtung zu Wasserstoff verschobenen Verhältnis könnte eine Desorption des gebildeten Kohlenstoffdioxids von der Katalysatoroberfläche möglicherweise langsamer als die des Wasserstoffs stattfinden. Dies hätte eine „Blockierung“ der aktiven Zentren zur Folge und führt somit zu einem Abfall der generierten Wasserstoffmenge. Eine Untersuchung des Reaktionssystems im Anschluss an die photokatalytische Wasserstoffentwicklung sollte Aufschluss darüber geben.

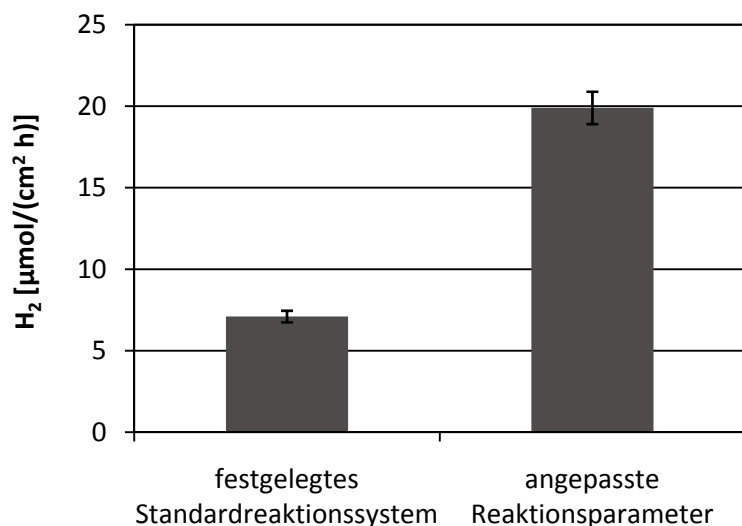
Nach Entgasung mit Argon wurde das Reaktorsystem ohne eine erneute Bestrahlung für eine Stunde bei 80 °C im Wasserbad erhitzt. Die anschließenden Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchungen zeigten eine Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid im Gasraum. Wasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Die zum Vergleich ohne die Anwesenheit des palladiumbeladenen Photokatalysators für eine Stunde im Wasserbad erhitzte Reaktionslösung ergab keine Kohlenstoffdioxidfreisetzung. Das im Gasraum detektierte Kohlenstoffdioxid stammt somit eindeutig von der Katalysatoroberfläche und nicht aus der Reaktionslösung.

Es konnte gezeigt werden, dass Kohlenstoffdioxid im Vergleich zu Wasserstoff vermutlich langsamer von der Katalysatoroberfläche desorbiert wird. Anhand dieser Untersuchungen lässt sich auch das zugunsten von Wasserstoff verschobene Verhältnis besser verstehen.

## 8 Verbesserung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung

Zum Schluss der Arbeit sollten die gewonnenen Erkenntnisse dazu dienen unter Verwendung der Modellschubstanz Methanol und den beiden metallbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten die bestmöglichen Wasserstoffausbeuten zu realisieren. Wie sich in Abschnitt 6 gezeigt hat, konnten mit einer Konzentration von 20 mol/L, einem pH-Wert der Reaktionslösung von 6 und einer Temperatur von 60 °C die höchsten photokatalytischen generierten Wasserstoffmengen erzielt werden. Eine Bestimmung der Wasserstoffentwicklung bei den genannten Reaktionsparametern soll den Gegenstand der folgenden Untersuchungen bilden.

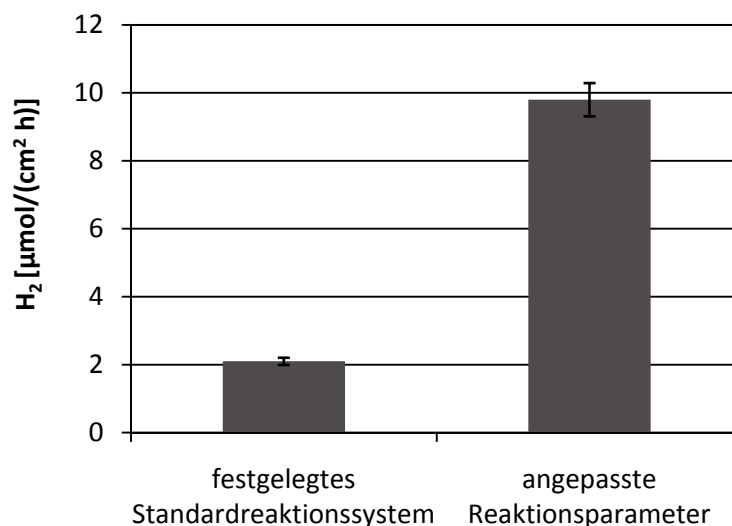
Die Versuchsdurchführung erfolgte in der Anordnung **A2**. Unter Verwendung des palladiumbeladenen Photokatalysators wurde im Mittel eine Wasserstoffproduktion von 19,9 [ $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$ ] erzielt. Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit dem zu Beginn der Arbeit erhaltenen Wert zeigt, dass eine deutliche Steigerung der Wasserstoffentwicklung realisiert werden konnte (vgl. Abbildung 57). Eine Anpassung der Reaktionsbedingungen führte hier zu einer Steigerung um etwa das Dreifache.



**Abbildung 57:** Wasserstoffentwicklung nach Anpassung der Reaktionsbedingungen im Vergleich zum standardmäßig verwendeten Reaktionssystem unter Einsatz von  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$

Neben  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  wurde der mit Kupfer beladene Photokatalysator eingesetzt. Mit diesem erhielt man bei einer Methanolkonzentration von 20 mol/L, einem pH-Wert von 6 und einer Temperatur

der Reaktionslösung von 60 °C eine photokatalytisch generierte Wasserstoffmenge von 9,8  $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \text{ h})$ . Ein Vergleich den zu Beginn der Arbeit erzielten Resultaten zeigt, dass hier eine Steigerung um das Fünffache erreicht werden konnte (vgl. Abbildung 58).



**Abbildung 58:** Wasserstoffentwicklung nach Anpassung der Reaktionsbedingungen im Vergleich zum standardmäßig verwendeten Reaktionssystem unter Verwendung von  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$

Die unter Verwendung der kupferbeladenen Titandioxidschichten im Vergleich zu  $\text{TiO}_2/\text{Pd}$  beobachtete deutlich höhere Steigerung der Wasserstoffgewinnung lässt sich im Wesentlichen auf die größere Aktivierungsenergie einer Umsetzung von Methanol an diesen Schichten zurückzuführen (vgl. Abschnitt 6.2.4). Infolge eines Temperaturanstiegs wird die Reaktionsgeschwindigkeit der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung hier wesentlich stärker beeinflusst.

## 9 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen der Dissertation ist es gelungen einen Einblick in die ablaufenden Reaktionsprozesse der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an palladium- und kupferbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten zu gewinnen. Als Elektronendonator wurde Methanol verwendet.

In der Literatur existieren bisher zwei unterschiedliche Annahmen zum Reaktionsmechanismus der photokatalytischen Wasserstoffgewinnung an metallbeladenem Titandioxid. *Bowker et al.* beschreiben den Prozess als Reforming, die organische Spezies, hier Methanol, wird demnach an das Palladium adsorbiert und dort sukzessive zu Kohlenstoffmonoxid oxidiert (vgl. Abschnitt 3.2.4.2).<sup>[28]</sup> Bis zu diesem Punkt findet die Reaktion im Dunkeln statt. Da das Kohlenstoffmonoxid die Palladiumoberfläche vergiftet, kommt die Reaktion schnell zum Erliegen. Erst durch die photoinjizierte Bildung eines Elektron-Loch-Paares erfolgt die Oxidation zum CO<sub>2</sub>, welches anschließend von der Oberfläche desorbiert. Am Palladium entsteht eine freie Koordinationsstelle und der Zyklus kann von vorn beginnen.

Im Kontrast dazu stehen die reaktionsmechanistischen Betrachtungen von *Kawai* und *Sakata* (vgl. Abschnitt 3.2.4.1).<sup>[84]</sup> Sie schlugen vor, dass die photokatalytische Spaltung des Methanols über die Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure erfolgt. Im ersten Reaktionsschritt findet die Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd und Wasserstoff statt. Formaldehyd reagiert im nächsten Schritt mit Wasser zu Ameisensäure und Wasserstoff weiter. Schließlich wird aus der Säure im letzten Reaktionsschritt Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff gebildet. Gemäß der Theorie von *Chen et al.*<sup>[85]</sup> erfolgt die Oxidation des Methanols an den aktiven Zentren des Photohalbleiters. Die Elektronen migrieren dagegen zu den Metallpartikeln an denen die entstandenen Protonen zu Wasserstoff reduziert werden.

In dieser Arbeit konnte an den metallbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten der von *Kawai* und *Sakata* postulierte Mechanismus bestätigt werden. Als gasförmiges Reaktionsprodukt wurde neben Wasserstoff Kohlenstoffdioxid sicher nachgewiesen. In der Reaktionslösung erfolgte eine Identifizierung der Stoffe Formaldehyd und Ameisensäure. Anschließende Untersuchungen mit Formaldehyd bzw. Ameisensäure als Elektronenspender ergaben, dass beide Reaktionsteilnehmer hier die Funktion eines Zwischenproduktes übernehmen. Es zeigte sich, dass die Umsetzung des Methanols entlang der genannten drei Teilreaktionsschritte nur bei Anwesenheit des jeweiligen metallbeladenen Photokatalysators und einer Bestrahlung mit UV-A-Licht möglich ist.

Gegen den Mechanismus nach *Bowker et al.* sprechen die Ergebnisse eines Experimentes bei dem anstelle von Methanol Kohlenstoffmonoxid als Edukt eingesetzt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass keine photokatalytische Reaktion zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff erfolgt. Eine Dunkelreaktion von Methanol konnte ebenfalls ausgeschlossen werden.

Desweiteren ist es gelungen, die Beteiligung von Wasser an dem ablaufenden Reaktionsmechanismus nachzuweisen. Dazu wurde die photokatalytisch generierte Wasserstoffmenge aus Methanol bei An- und Abwesenheit von Wasser in der Reaktionslösung verglichen. Bereits zu Beginn lag die Wasserstoffentwicklung deutlich unter der des Methanol/Wasser-Gemisches. Nach einer Bestrahlungszeit von zwei Stunden konnte mit dem wasserfreien System ein weiterer Abfall der Wasserstoffproduktion um ca. 50 % beobachtet werden. Danach blieb diese jedoch innerhalb des Fehlerbereiches konstant. Die zu Beginn deutlich höhere Wasserstoffentwicklung kann vermutlich auf eine Umsetzung der zunächst noch im System vorhandenen Wasserspuren zurückgeführt werden. Im Vergleich zum wasserhaltigen System wurde keine Bildung von Kohlenstoffdioxid beobachtet.

Aus den Untersuchungen konnte Folgendes geschlossen werden: Die im Vergleich zum wasserhaltigen System beobachtete signifikante Abnahme der photokatalytischen Wasserstoffproduktion lässt auf die Beteiligung einer OH-Radikal vermittelten Oxidation von Methanol schließen. Dabei reagiert Wasser höchstwahrscheinlich mit den nach Lichteinstrahlung im Valenzband gebildeten Löchern zu OH-Radikalen (vgl. Abschnitt 3.2.4.1 Gleichung 34), welche anschließend über mehrere Schritte mit Methanol zu Formaldehyd und Wasserstoff umgesetzt werden. Neben dieser „indirekten“ Oxidation findet vermutlich eine Oxidation des Methanols an den im Valenzband erzeugten Löchern als Nebenreaktion statt. Dies kann anhand der beobachteten Generierung von Wasserstoff ohne die Anwesenheit von Wasser im System geschlossen werden. Die bei Einsatz von wasserfreiem Methanol ausbleibende Kohlenstoffdioxidentwicklung zeigte, dass ohne Wasser eine Weiterreaktion des gebildeten Formaldehyds zu Ameisensäure scheinbar nicht möglich ist.

Die folgende Abbildung (vgl. Abbildung 59) soll die während der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an palladium- und kupferbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten potentiell ablaufenden Reaktionsprozesse noch einmal zusammenfassen.

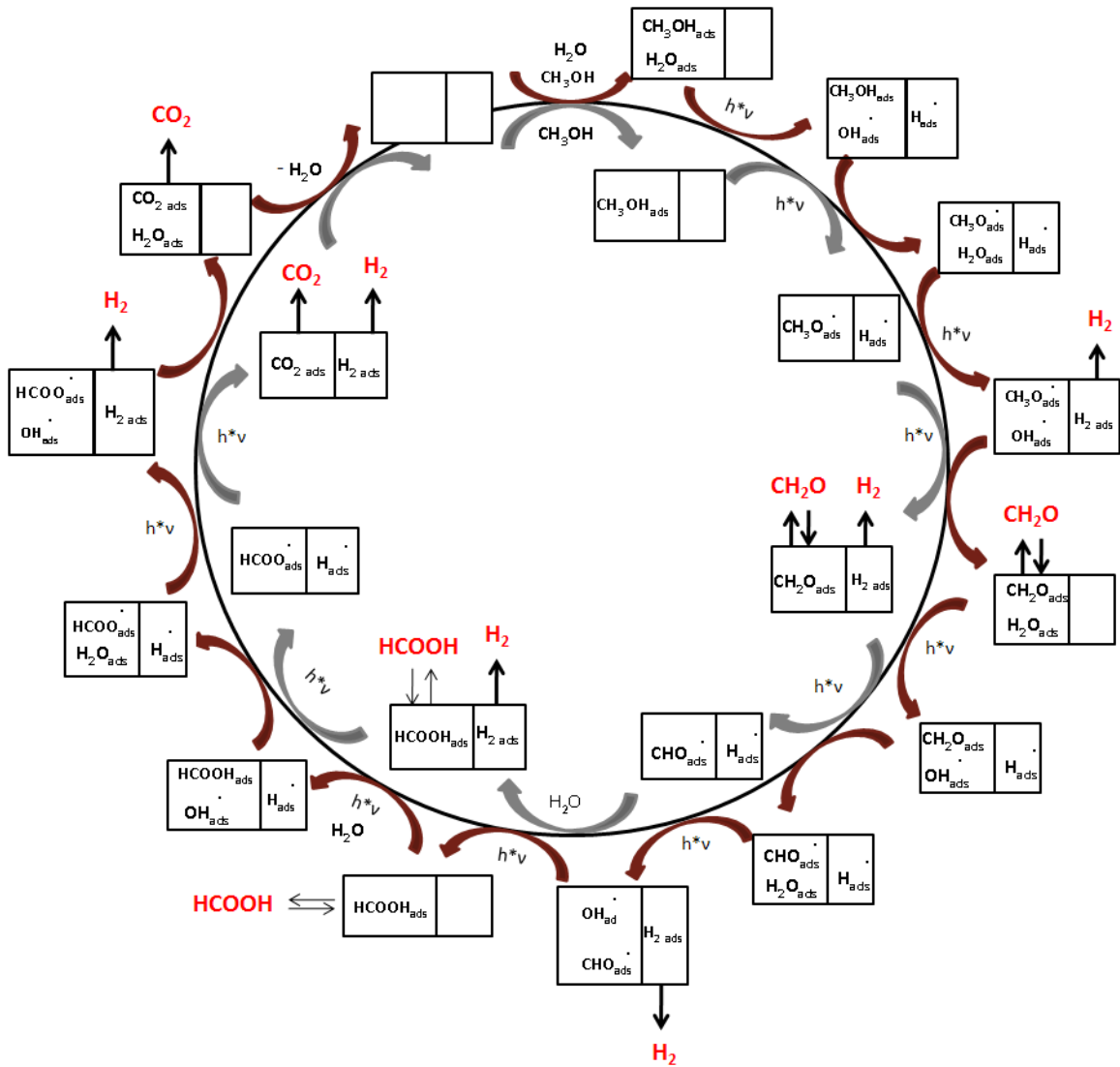
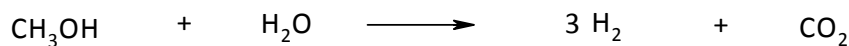


Abbildung 59: Formaler Reaktionsablauf der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung an SOLECTRO®-Titandioxidschichten in Anlehnung an *Chen et al.*,<sup>[85]</sup> außerhalb des Kreises ist der OH-Radikal vermittelte Oxidationsweg dargestellt, im Inneren die Oxidation des Methanols an den im Valenzband erzeugten Löchern; □□ = Katalysator (links: Reaktion am Photokatalysator; rechts: Reaktion am Metallpartikel)

In Summe werden aus einem Molekül Methanol und einem Molekül Wasser entlang der Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure bei vollständigem Umsatz drei Moleküle Wasserstoff und ein Molekül Kohlenstoffdioxid gebildet (vgl. Gleichung 52).



Gleichung 52

Nachdem die prinzipiellen Fragestellungen hinsichtlich der ablaufenden Reaktionsprozesse beantwortet waren erfolgten Untersuchungen zur Abhängigkeit der Effektivität der Wasserstoffproduktion von der Anfangskonzentration des Elektronendonators, der Temperatur und des pH-Wertes der Reaktionslösung.

Zunächst ist es gelungen einen Einblick in das Adsorptionsverhalten der Reaktionsteilnehmer Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure zu erlangen. Dazu wurden Untersuchungen zur Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Elektronendonatorkonzentration durchgeführt. Eine Variation der Konzentration von Methanol und Formaldehyd zeigte über einen breiten Konzentrationsbereich einen signifikanten Einfluss auf die gebildete Wasserstoffmenge. Mit Ameisensäure konnte im Gegensatz dazu lediglich im Konzentrationsbereich zwischen 0,001 und 0,01 mol/L eine Abhängigkeit der Wasserstoffproduktion von der Konzentration beobachtet werden. Wie auch in der Literatur beschrieben, wiesen diese Resultate auf eine multilagige Adsorption der beiden Reaktionsteilnehmer hin.<sup>[80]</sup> Im Gegensatz dazu lies sich für Ameisensäure an Hand der Ergebnisse vermuten, dass diese in einer monomolekularen Schicht auf der Oberfläche des Adsorptionsmittels vorliegt.<sup>[28, 94]</sup> Eine Ableitung des Adsorptionsverhaltens aus den experimentellen Ergebnissen sollte genaueren Aufschluss darüber geben.

Die logarithmische Auftragung der Konzentration des jeweiligen chemischen Zusatzes gegen die photokatalytisch produzierte Wasserstoffmenge ergab für Methanol und Formaldehyd eine Adsorptionsisotherme nach Freundlich.<sup>[80]</sup> Demgemäß liegen die beiden Reaktionsteilnehmer höchstwahrscheinlich unter den Reaktionsbedingungen in einer Multilage auf der Katalysatoroberfläche vor. Bei Einsatz von Ameisensäure wurde eine Langmuir-Isotherme abgeleitet. Daraus konnte die Ausbildung einer Monolage postuliert werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Temperatur der Reaktionslösung einen erheblichen Einfluss auf die Wasserstoffentwicklung ausübt. Die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass vor allem die Umsetzung der Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure bei Temperaturerhöhung der Reaktionslösung positiv begünstigt ist. Desweiteren konnte bei den kupferbeladenen Titandioxidkatalysatoren mit Methanol im Vergleich ein weit deutlicherer Temperatureinfluss beobachtet werden. Aus diesen experimentellen Resultaten erfolgte eine Abschätzung der jeweiligen „Aktivierungsenergie“. Dabei ergab sich über die drei Reaktionsschritte ein Anstieg der Aktivierungsenergie. Mit dem SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid/Cu-Katalysator wurde im Vergleich zu dem palladiumbeladenen Photokatalysator für die Umsetzung von Methanol ebenfalls eine deutlich höhere Aktivierungsenergie erhalten. Diese Daten korrelieren mit der bei Temperaturerhöhung

beobachteten verbesserten Wasserstoffproduktion der Zwischenprodukte und der mit „Kupfer“ beladenen Titandioxidschichten.

Gleichfalls einen wesentlichen Einfluss auf die photokatalytische Wasserstoffentwicklung zeigte der pH-Wert der Reaktionslösung. Die besten Ergebnisse konnten nahe des Ladungsnullpunktes der SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten beobachtet werden. Mit einem pH-Wert oberhalb bzw. unterhalb des Ladungsnullpunkts erfolgte eine Abnahme der generierten Wasserstoffmenge. Eine Erklärung für dieses Verhalten lässt sich aus einer Beeinflussung der Wechselwirkung des Methanols mit der Katalysatoroberfläche ableiten. Nach Literaturangaben ist die „deprotonierte“ Form des Elektronendonators ein besonders effizienter Löcherfänger und führt somit zu einer Steigerung der Wasserstoffproduktion.<sup>[18, 115]</sup>

Aus den durchgeführten Untersuchungen lässt sich in Summe das folgende Fazit ableiten: Unter Verwendung der Modellsubstanz Methanol und palladium- bzw. kupferbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten können die besten Ergebnisse bei den nachstehenden Reaktionsbedingungen erhalten werden:

- Methanolkonzentration: 20 mol/L
- pH-Wert: 6
- Temperatur der Reaktionslösung: 60 °C.

Im Gegensatz zu den meisten Untersuchungen in der Literatur wurde in dieser Arbeit ein Einblick in das Langzeitverhalten der metallbeladenen Photokatalysatoren erlangt. Mit beiden Katalysatoren beobachtete man im Verlauf einer mehrwöchentlichen Bestrahlung einen deutlichen Rückgang der Wasserstoffentwicklung. Dabei zeigte sich unter Verwendung des kupferbeladenen Titandioxidkatalysators ein um etwa den Faktor 3 stärkerer Abfall. Der pH-Wert der Reaktionslösungen nahm bei beiden metallbeladenen Photokatalysatoren ebenfalls deutlich ab. Mit einem in der Dissertation entwickelten Versuchsaufbau mit integrierter online-Gasanalytik ist es zudem gelungen den Verlauf beider gasförmiger Reaktionsprodukte im Langzeitversuch reproduzierbar zu verfolgen. Überraschenderweise ergab sich dabei ein Wasserstoff- zu Kohlenstoffdioxidverhältnis von 6 zu 1, während es theoretisch 3 zu 1 betragen sollte.

Sowohl eine „Vergiftung“ des Katalysators als auch die in der Lösung vorliegenden Reaktionsbedingungen können den beobachteten Abfall der Wasserstoffproduktion verursachen. *Saborowski* konnte zeigen, dass dieser hier eindeutig aus der Veränderung der Zusammensetzung

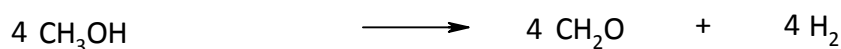


der Reaktionslösung herrührt.<sup>[41]</sup> Eine Ursache für die Abnahme der generierten Wasserstoffmenge im Langzeitversuch könnte die beobachtete pH-Wert-Änderung der Reaktionslösung sein. Wie die in Abhängigkeit vom pH-Wert durchgeführten Untersuchungen zeigten, erfolgt mit einer Verschiebung des pH-Wertes ins saure Milieu eine deutliche Verschlechterung der Wasserstoffentwicklung.

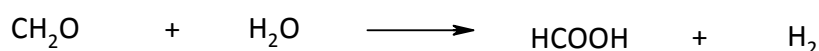
Aufgrund der höheren Aktivierungsenergien der Zwischenprodukte sollten die Bildung von Formaldehyd und besonders Ameisensäure die begrenzenden Reaktionsschritte sein. Da die Reaktionsgeschwindigkeit eines Gesamtsystems immer von dem langsamsten Reaktionsschritt bestimmt wird, könnte dies eine weitere mögliche Ursache für den erhaltenen Aktivitätsabfall darstellen.

Ein Vergleich der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung der beiden metallbeladenen Photokatalysatoren unter Verwendung von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure als Edukte ergab weitere Erklärungen für das beobachtete Langzeitverhalten. In dieser Reihenfolge nahm die Menge des gebildeten Wasserstoffs kontinuierlich ab. Unter Einsatz des kupferbeladenen Photokatalysators beobachtete man dabei eine deutlich stärkere Verringerung. Mit Ameisensäure konnte hier nur noch eine sehr kleine Gasproduktion nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse korrelieren mit dem im Langzeitversuch unter Verwendung des SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid/Cu-Katalysators beobachteten stärkeren Abfall der Wasserstoffentwicklung.

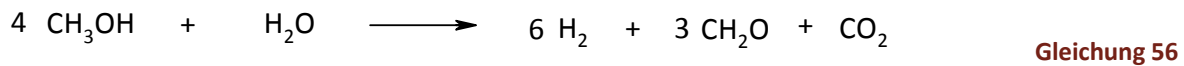
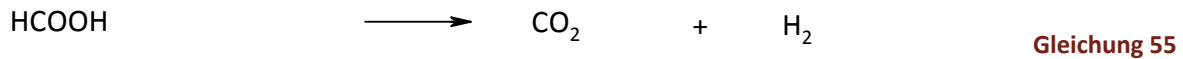
Entsprechend der Gesamtreaktionsgleichung (vgl. Gleichung 52) der photokatalytischen Spaltung von Methanol über die Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure lässt sich über den gesamten Reaktionsverlauf bei vollständigem Umsatz ein theoretisches Wasserstoff- zu Kohlenstoffdioxidverhältnis von 3 zu 1 ableiten. Untersuchungen am Beispiel wässriger Ameisensäurelösung zeigten, dass hier ein Teil des gebildeten Kohlenstoffdioxids offenbar an der Katalysatoroberfläche verbleibt. Diese Beobachtung könnte eine mögliche Teilerklärung für des experimentell erhaltene höhere Wasserstoff- zu Kohlenstoffdioxidverhältnis und die Verlangsamung der Reaktion über die Zeit sein. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass es entsprechend den in Gleichung 53 bis 55 dargestellten Prozessen und der daraus resultierenden Gesamtreaktionsgleichung (Gleichung 56) zu einer Anreicherung von Formaldehyd in der Reaktionslösung kommt. Eine weitere potentielle Erklärung könnte eine als Nebenreaktion ablaufende direkte Spaltung von Wasser darstellen.



**Gleichung 53**



**Gleichung 54**



Insgesamt trugen die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse am Ende zu einer maßgeblichen Verbesserung der photokatalytischen Wasserstoffgewinnung an metallbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten bei. Mit einer Methanolkonzentration von 20 mol/L, einem pH-Wert der Reaktionslösung von 6 und einer Temperatur von 60 °C wurde mit dem kupferbeladenen Photokatalysator im Mittel eine Wasserstoffproduktion von 9,8 µmol/(cm<sup>2</sup> h) erzielt. Ein Vergleich mit dem zu Beginn der Untersuchungen ermittelten Wert zeigt, dass dieser um das Fünffache gesteigert werden konnte. Die höchste Wasserstoffausbeute erhielt man unter Verwendung des palladiumbeladenen Katalysators. Mit einer Wasserstoffproduktion von 19,9 µmol/(cm<sup>2</sup> h) wurde hier infolge der Anpassung der Reaktionsparameter eine Steigerung um das Dreifache erzielt. Die mit TiO<sub>2</sub>/Cu im Vergleich zu TiO<sub>2</sub>/Pd erhaltene größere Verbesserung der photokatalytischen Wasserstoffentwicklung lässt sich auf die höhere Aktivierungsenergie dieser Umsetzung zurückführen.

Im Rahmen der Dissertation ist es damit gelungen den Einfluss verschiedener Reaktionsbedingungen auf die ablaufenden Reaktionsprozesse zu charakterisieren und dadurch die Wasserstoffproduktion deutlich zu verbessern. Für das sich derzeit noch im Stadium der Forschung und Entwicklung befindende Verfahren sollte daher auch in folgenden Arbeiten neben der Weiterentwicklung des Katalysators besonders der Einfluss der Reaktionsbedingungen im Fokus der Untersuchungen stehen.

## 10 Ausblick

Neben dem Katalysatordesign sollte der Einfluss der Reaktionsbedingungen noch stärker in den Fokus des Interesses gerückt werden, insbesondere unter Berücksichtigung verfahrenstechnischer Fragestellungen.

Mithilfe der Photokatalyse an Titandioxid können gute Wasserstoffausbeuten momentan nur unter Verwendung von Hilfsstoffen wie Methanol erzielt werden. Da Methanol aus fossilen Energieträgern gewonnen wird, sollten im Hinblick auf eine umweltfreundliche und ressourcenschonende Bereitstellung von Wasserstoff mittels Photokatalyse hier alternative Wege eingeschlagen werden. Eine Möglichkeit findet sich zum Beispiel in der Verwendung organischer Abfallprodukte. Eine weitere Alternative bietet eine direkte photokatalytische Spaltung von Wasser. Da im Rahmen der Arbeit mit der Verwendung des Elektronendonators Methanol lediglich die bei der Wasserspaltung im Leitungsband stattfindende Reduktion untersucht wurde, müssen zunächst die im Valenzband stattfindenden Oxidationsprozesse in den Fokus der Forschungsarbeiten gestellt werden.

Im Hinblick auf eine möglichst energieeffiziente Gestaltung der photokatalytischen Wasserstofferzeugung sollte als Lichtquelle die Sonne eingesetzt werden. Entsprechend der Bandlücke von Titandioxid und des Wellenlängenspektrums der Sonne können derzeit jedoch nur ca. 5 Prozent des eingestrahlten Lichtes genutzt werden.<sup>[12]</sup> Ohne eine effiziente Umwandlung von Sonnen- in Wasserstoffenergie stellt eine Wasserstoffentwicklung über Photokatalyse keine wirtschaftlich interessante Alternative dar. Eine durch Katalysatormodifikation erzielte Verschiebung des Absorptionsmaximums des Photokatalysators in den sichtbaren Bereich des Lichtes könnte hierbei wesentlich zur Lösung dieser Aufgabe beitragen. Eine Möglichkeit das Absorptionsmaximum von Titandioxid bathochrom zu verschieben, ist der Einbau von Fremtteilchen (Dotierungen) in das Kristallgitter.<sup>[117]</sup> Eine gleichzeitige Nutzung des Sonnenlichtes als Strahlungsquelle und zur Erwärmung der Reaktionslösung könnte im Hinblick auf spätere Anwendungen ebenfalls vielversprechend sein.

Für eine ausreichende Energiebereitstellung mittels Wasserstoff sind große Wasserstoffmengen erforderlich. In diesem Zusammenhang stellen die an den Transport und die Lagerung gerichteten Anforderungen weitere Felder zukünftiger Forschungsarbeiten dar.

Erst eine hinreichende Bearbeitung dieser genannten Aufgabenstellungen kann die photokatalytische Wasserstoffentwicklung zu bereits vorhanden alternativen Methoden der Wasserstoffbereitstellung, wie der elektrolytischen Wasserspaltung unter Nutzung von Solarstrom, konkurrenzfähig gestalten.

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *Angewandte Chemie* 46, **2007**, 52–66.
- [2] BP Statistical Review of World Energy, **2007**.
- [3] <http://bmwi.de/BMWi/Navigation/Energie/energiestatistiken,did=177110.html> (08.10.09).
- [4] N. Allnoch, *Energiewirtschaftliche Tagesfragen* 50. Jg., Heft 5, **2000**.
- [5] K.-H. Tetzlaff, *Bio-Wasserstoff*, Books on Demand GmbH, Norderstedt, März **2005**, 27-29.
- [6] <http://www.hysolutions-hamburg.de/index.php?id=16> (13.06.2006).
- [7] <http://de.wikipedia.org/wiki/Brennstoffzelle> (02.10.09).
- [8] Dr. E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 4. Auflage, **1999**, 370.
- [9] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238, **1972**, 37-38.
- [10] O. Charp, C. L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry* 32, **2004**, 33-177.
- [11] J. Yuan, M. Chen, J. Shi, W. Shangguan, *International Journal of Hydrogen Energy* 31, **2006** 1326 -1331.
- [12] S. Peng, Y. Li, F. Jiang, G. Lu, S. Li, *Chemical Physics Letters* 398, **2004**, 235-239.
- [13] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, **2007**, 401-425.
- [14] S. G. Lee, S. Lee, H. I. Lee, *Applied Catalysis A: General* 207, **2001**, 173-181.
- [15] A. Galinska, J. Walendziewski, *Energy & Fuels* 19, **2005**, 1143-1147.
- [16] Y. Li, Y. Xie, S. Peng, G. Lu, S. Li, *Chemosphere* 63, **2006**, 1312-1318.
- [17] M. Ashokkumar, *International Journal of Hydrogen Energy* 23 (6), **1998**, 427-438.
- [18] X. Fu, J. Long, X. Wang, D. Y. C. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li, X. Fu, *International Journal of Hydrogen Energy* 33, **2008**, 6484–6491.
- [19] K. Sayama, H. Arakawa, *Journal of Chemical Society and Chemical Communication* 2, **1992**, 150–152.
- [20] K. Sayama H. Arakawa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 77 (2-3), **1994**, 243-247.
- [21] H. Arakawa, K. Sayama, *Catalysis Surveys from Japan* 4, **2000**, 75–80.
- [22] M. R. Si. John, A. J. Furgala, A. F. Sammells, *Journal of Physical Chemistry* 87, **1983**, 801-805.

- [23] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 89, **1995**, 177-189.
- [24] N.-L. Wu, M.-S. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy* 29, **2004**, 1601-1605.
- [25] M. Bowker, D. James, P. Stone, R. Bennett, N. Perkins, L. Millard, J. Greaves, A. Dickinson, *Journal of Catalysis* 217, **2003**, 427-433.
- [26] S. Yoshikawa, T. Sreethawong, *Catalysis Communications* 6, **2005**, 661-668.
- [27] W. Cui, L. R. Feng, C. H. Xu, S. J. Lu, F. Qiu, *Catalysis Communications* 5, **2004**, 533-536.
- [28] A. Dickinson, D. James, N. Perkins, T. Cassidy, M. Bowker, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 146, **1999**, 211-221.
- [29] L. Millard, M. Bowker; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148, **2002**, 91-95.
- [30] M. K. I. Senevirathna, P. K. D. D. P. Pitigala, K. Tennakone, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, **2006**, 2918-2923.
- [31] J. Bandara, C. P. K. Udawatta, C. S. K. Rajapakse, *Photochemistry and Photobiology Science* 4, **2005**, 857-861.
- [32] M. Bowker, L. Millard, J. Greaves, D. James, J. Soares, *Gold Bulletin* 37 (3-4), **2004**, 170-173.
- [33] Y. Z. Yang, C.-H. Chang, H. Idriss, *Applied Catalysis B: Environmental* 67, **2006**, 217-222.
- [34] T. Sakata, T. Kawai, *Chemical Physics Letters* 80 (2), **1981**, 341-344.
- [35] J.-J. Zou, C.-J. Liu, K.-L. Yu, D.-G. Cheng, Y.-P. Zhang, F. He, H.-Y. Du, Lan Cui, *Chemical Physics Letters* 400, **2004**, 520-523.
- [36] T. Sreethawong, T. Puangpetch, S. Chavadej, S. Yoshikawa, *Journal of Power Sources* 165, **2007**, 861-869.
- [37] A. Patsoura, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Catalysis Today* 124, **2007**, 94-102.
- [38] J. Käßboher, Diplomarbeit, Friedrich Schiller Universität Jena, **1997**.
- [39] S. Meyer, S. Saborowski, B. Schäfer, *Chemical Physical Chemistry* 7 (3), **2006**, 572-574.
- [40] S. Saborowski, Diplomarbeit, Friedrich Schiller Universität Jena, **2006**.
- [41] S. Saborowski, Dissertation, Friedrich Schiller Universität Jena, **2010**.
- [42] Dr. E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 4. Auflage, **1999**, 368-372.
- [43] <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoff> (1.10.09).
- [44] <http://www.hydox.de/wasserstoff> (1.10.09).
- [45] <http://www.hydrogeit.de/wasserstoff.htm> (2.10.09).

- [46] Dr. E. Riedel, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 4. Auflage, **1999**, 369.
- [47] Dr. E. Riedel, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 4. Auflage, **1999**, 371.
- [48] Dr. E. Riedel, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 4. Auflage, **1999**, 366.
- [49] <http://www.hydrogeit.de/brennstoffzelle.htm> (4.10.09).
- [50] [http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Brennstoffzelle\\_funktionsprinzip.png&filetimestamp=20051010163533](http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Brennstoffzelle_funktionsprinzip.png&filetimestamp=20051010163533) (4.10.09).
- [51] S. Geitmann, Wasserstoff & Brennstoffzellen –Die Technik von morgen, Hydrogeit Verlag, Kremmen, **2004**, 142-153
- [52] C. H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 3. Auflage, **1998**, 123-126.
- [53] A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 101. Auflage, **1995**, 1310-1313.
- [54] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Jr., Chemical Review 95, **1995**, 735-758.
- [55] A. Mills. S. Le Hunte, Journal of Photochemistry and Photobiology 108, **1997**, 1.
- [56] M. Schiavello, Heterogeneous Photocatalysis, Wiley, Chichester, **1997**.
- [57] [http://www.bauunternehmen.com/artikel\\_33227\\_titandioxid+findet+s.htm](http://www.bauunternehmen.com/artikel_33227_titandioxid+findet+s.htm). (6.10.09).
- [58] A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 101. Auflage, **1995**, 1399-1407.
- [59] R. Pagel, Dissertation, FU Berlin, **2006**.
- [60] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, Environmental Science and Technology 25, **2001**, 494–500.
- [61] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Chemical Review 95, **1995**, 69.
- [62] N. P. Sluginov, Journal of the Russian Physical and Chemical Society 12, **1880**, 193.
- [63] N. P. Sluginov, Zhurnal Russkogo Fiziko-Khimicheskogo Obshchestva 15, **1883**, 232.
- [64] G. Kreisel, I. Hennig, Weinzierl, Bayer, J. Käßbohrer, Patent DE 198 41 650.4, **1998**.
- [65] G. Kreisel, I. Hennig, Käßbohrer, Maenz, Hollstein, Patent DE 101 18 763.7, **2001**.
- [66] I. Hennig, Dissertation, Friedrich Schiller Universität Jena, **2001**.
- [67] J. Käßbohrer, Dissertation, Friedrich Schiller Universität Jena, **2003**.
- [68] S. Meyer, Dissertation, Friedrich Schiller Universität Jena, **2004**.
- [69] S. Peng, Y. Li, F. Jiang, G. Lu, S. Li, Chemical Physics Letters 398, **2004**, 235-239.

- [70] Y. Li, S. Peng, F. Jiang, G. Lu, S. Li, *Journal of the Serbian Chemical Society* 72 (4), **2007**, 393–402.
- [71] C. Huang, W. You, L. Dang, Z. Lei, Z. Sun, L. Zhang, *Chinese Journal of Catalysis* 27(3), **2006**, 203–209.
- [72] D. Jing, Y. Zhang, L. Guo, *Chemical Physics Letters* 415, **2005**, 74–78.
- [73] K. E. Karakitsou, X. E. Verykios, *Journal of Physical Chemistry* 97 (6), **1993**, 1184–1189.
- [74] M. Zalas, M. Laniecki, *Solar Energie Materials Solar Cells* 89, **2005**, 287–296.
- [75] S.-C. Moon, H. Mametsuka, S. Tabata, E. Suzuki, *Catalysis Today* 58, **2000**, 125–132.
- [76] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan, *Water Research* 38, **2004**, 3001–3008.
- [77] F. B. Li, X. Z. Li, *Chemosphere* 48, **2002**, 1103–1111.
- [78] A. J. Brad, B. Kraeutler, *Journal of the American Chemical Society*, **1978**, 4317–4318.
- [79] M. Anpo, M. Takeuchi, *Journal of Catalysis* 216, **2003**, 505–516.
- [80] S. Xu, D. D. Sun, *International Journal of Hydrogen Energy* 34, **2009**, 6096–6104.
- [81] A. A. Nada, M. H. Barakat, H. A. Hamed, N. R. Mohamed, T. N. Veziroglu, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (7), **2005**, 687–691.
- [82] Y. X. Li, G. X. Lu, S. B. Li, *Chemosphere* 52 (5), **2003**, 843–850.
- [83] Y. Li, G. Lu, S. Li, *Applied Catalysis A: General* 214, **2001**, 179–185.
- [84] T. Kawai, T. Sakata, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **1980**, 694.
- [85] J. Cheng, D. F. Ollis, W. H. Rulkens, H. Bruning, *Water Research* 33, **1999**, 669.
- [86] M.-K. Jeon, J.-W. Park, M. Kang, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 13 (1), **2007**, 84–91.
- [87] J. G. Highfield, M. H. Chen, P. T. Nguyen, Z. Chen, *Energy Environmental Science* 2, **2009**, 991–1002.
- [88] D. F. Ollis, E. Pelizzetti, M. Schiavello, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, **1991**, 593–622.
- [89] O. I. Micic, Y. Zhang, K. R. Cromack, A. D. Trifunac, M. C. Thurnauer, *Journal of Physical Chemistry* 97 (50), **1993**, 13284–13288.
- [90] A. R. Gonzalez-Elipe, G. Munuera, J. Soria, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 75 (4), **1979**, 748–761.
- [91] G. Munuera, V. Rives-Arnau, A. Saucedo, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 75(4), **1979**, 736–747.

- [92] G. Nagomi, *Journal of Electrochemical Society* 139, **1992**, 3415-3421.
- [93] K. Schwister, *Taschenbuch der Verfahrenstechnik*, Carl Hanser Verlag, München, **2007**, 305.
- [94] L. S. Al-Mazroai, M. Bowker, P. Davies, A. Dickinson, J. Greaves, D. James, L. Millard, *Catalysis Today* 122, **2007**, 46–50.
- [95] <http://www.elektronik-kompodium.de/sites/grd/1007251.htm> (23.10.09).
- [96] G. Kreisel, T. Fidler, S. Meyer, A. Kirsch, R. Gorges, S. Rau, B. Schäfer, D. Tietze; *Chemie Ingenieur Technik*, **2007**, 79.
- [97] Datenblatt L395 LED, *Epitex*, **2005**.
- [98] Datenblatt PURPLE Hi Serie, *Toyoda Gosei*, **2004**.
- [99] Datenblatt NSHU550A, *Nichia*, **2007**.
- [100] Datenblatt NCCU033T-E, *Nichia*, **2008**.
- [101] Datenblatt NCCU033AT, *Nichia*, **2008**.
- [102] <http://www.hydrogeit.de/grundwissen.htm> (18.11.09).
- [103] R. Gorges, Dissertation, Friedrich Schiller Universität Jena, **2004**.
- [104] G. Chiavari, C. Bergamini, *Journal of Chromatography* 318, **1985**, 427.
- [105] M. Mopper, X. Zhou, *Science* 250, **1990**, 660.
- [106] E. Lang, H. Lang, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* 260, **1972**, 8–10.
- [107] [http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa\\_compilation.pdf](http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf) (03.03.2010).
- [108] *Das große Tabellenwerk*, Volk und Wissen Verlag GmbH, Berlin, 2. Auflage, **1994**, 108.
- [109] S. E. Braslavsky, K. N. Houk, *Pure and Applied Chemistry* 60, **1988**, 1055–1106.
- [110] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 101. Auflage, **1995**, 867.
- [111] <http://de.wikipedia.org/wiki/Adsorption> (01.12.09).
- [112] P. W. Atkins, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Walter de Gruyter, Weinheim, 2. Auflage, **1996**, 828-830.
- [113] S. Hauptmann, *Reaktion und Mechanismus in der Organischen Chemie*, Teubner Verlag, **1991**, 61.
- [114] W. Bierwerth, *Tabellenbuch Chemietechnik*, Europa-Lehrmittel, Haan-Gruiten, 1. Auflage, **1997**, 15.
- [115] Z. D. Draganic, M. M. Kosanic, M. T. Nenadovic, *Journal of Physical Chemistry* 71, **1967**, 2390.



- 
- [116] <http://de.wikipedia.org/wiki/W%C3%A4rmeleitf%C3%A4higkeit> (06.12.09).
- [117] W. K. Wong, M. A. Malati, *Solar Energy* 36 (2), **1986**, 163-168.
- [118] <http://de.wikipedia.org/wiki/Formaldehyd> (03.03.2010).
- [119] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 102. Auflage, **2007**.
- [120] P. Pichat, B. Jenny, *Helvetica, Physica Acta* 60 (2), **1986**, 277.

## Anhang A: Geräte und Parameter

### A1: UV-A-Dioden NCCU033AT der Firma *Nichia*

#### A1.1: 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	

**A2: Lichtintensitätsmessgerät UVM-CP der Firma A. C. Peschl****A2.1: 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> ± 2% v.M.	±1 mW/cm <sup>2</sup> ± 2% v.M.	±10 mW/cm <sup>2</sup> ± 2% v.M.	-
Information	-			Messzelle mit 1 m Verbindungsleitung und hochwertigem Anschlußstecker. Die Messzelle wird bei Auslieferung auf das mitgelieferte UV-Messgerät kalibriert.

**A3: micro-Gaschromatograph 3000A der Firma Agilent****A3.1: Programmparameter**

Programmparameter		Channel A (Plot U)	Channel B (Molsieb)
<b>Zeit</b>	<i>Inject time</i>	50 msec	50 msec
	<i>Post run time</i>	5 sec	5 sec
	<i>Sample pump</i>	35 sec	35 sec
<b>Temperatur</b>	<i>Sample inlet</i>	100 °C	100 °C
	<i>Injector</i>	100 °C	100 °C
	<i>Column</i>	120 °C	120 °C
<b>Druck</b>	<i>Equilibration time</i>	10 sec	10 sec
	<i>Column</i>	30 psi	30 psi
	<i>Post run</i>	25 psi	25 psi

**A4: HPLC-Anlage zum Nachweis von Formaldehyd in der Reaktionslösung**

## A4.1: Geräteparameter

Geräteparameter	
Pumpe	Gynkotec Modell M480
Autosampler	Gynkotec Gina 50
Säule	Knauer Eurosoher 100-C18, 4,00 mm ID
Detektor	Gynkotec Diodenarraydetektor UVD 340 s
Fluss	1800 µL/min
Eluent	Acetonitril/Wasser 70/30 (v/v)
Injektionsvolumen	20 µL
Wellenlänge	360 nm

**A5: pH-Elektrode (InLab®Science Pro) der Firma Mettler**

## A5.1: Technische Daten

Technische Daten	
Reference system	ARGENTHAL™ with Ag+ -trap
Shaft length	170 mm
Shaft material	Glass
Temperature range °C	0 ... 100
Cable and connections	MultiPin™
pH-range	0 ... 12
Temperature probe	NTC 30 kOhm
Type of membrane glass	A41
Shaft diameter	12 mm
Storage longterm	3 mol/L KCl
Reference electrolyte	3 mol/L KCl
Membrane resistance (25 °C)	< 600 MOhm

**A6: UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen zum Nachweis von Ameisensäure in der Reaktionslösung**

A6.1: Geräteparameter

Geräteparameter	
UV-Vis-Spektrometer	UV-2101
Schichtdicke	0,5 cm
Detektionswellenlänge	515 nm

**A7: GC-Modul (GCM 500) der Firma SLS MICRO TECHNOLOGY**

A7.1: Modulparameter

Modulparameter	
Analyse Time	80 sec
Autom. Meas. Loop	0 1/0
AM Loop Intervall	1 min
AM Num Mes. Cycle	1
Col. Temp. Cool	40,0 °C
Col. Temp. Min	40,0 °C
Col. Temp. Max	240 °C
Col. Temp. Rise	4,0 °C
Col. Temp. Cond	250 °C
Cond Time	300 sec
Heat Time	0 sec
Heat Delay Time	6 sec
Van Time out Time	0 sec
Start Delay Time	0
Cnt of. Inject	2
Time btw. Inject	100 sec
Dir. Of Init	0
StandByTemp	100 °C
CommFormat	0

**A8: Hinterdruck- und Massedurchflussregler der Firma Bronkhorst**

## A8.1: Technische Daten

digitaler Hinterdruckregler	digitaler Massedurchflussregler
Typ: P-602CV-6K0A-RAD-19-V	Typ: F-200CV-002-RAD-99-V
Vordruck: 0,5...6 barü	Messbereich: (0)... 0,02...1 mln/min He
Hinterdruck: 1...6 bara	Vordruck: 0,2...2 barü
Durchfluss: ca. 1 mln/min He	Hinterdruck: 0,1 barü
Regelvolumen: 22 ml	Mediums-/Umgebungstemperatur: 20 °C
Sollwertvorgabe: digital	Sollwertvorgabe: digital
Mediums-/Umgebungstemperatur: 20°C	Eingang: 1/16" Klemmringverschraubung
Differenzdruck Eingang zu Ausgang 0,5...1 bar	Ausgang: 1/16" Klemmringverschraubung
Eingang: 1/8" Klemmringverschraubung	-
Ausgang: 1/16" Klemmringverschraubung	-

## A8.2: Geräteparameter

Massedurchflussregler	Hinterdruckregler
0,25 NmL/min	1,3 bar
25 %	21,7 %

## Anhang B: Experimentelle Vorschriften

### B1: Vorschrift zur Herstellung von 1 L Standardelektrolyt

#### Herstellung Lösung 1

Zunächst werden 37,2 g EDTA-Na<sub>2</sub> in 500 mL destilliertem Wasser gelöst und anschließend 10 mL 25%iges NH<sub>4</sub>OH und 1 g Ammoniumacetat zugegeben.

#### Herstellung Lösung 2

50 mL 2-Propanol mit 11,7 g Tetraethylorthotitanat werden vorgelegt und 50 mL Acetylaceton hinzugefügt.

Lösung 1 wird langsam und unter ständigem Rühren zu Lösung 2 gegeben. Es wird so lange weitergerührt bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird mit destilliertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt.

### B2: Probenvorbereitung zur Bestimmung der Metallbeladung mittels ICP-MS

Für eine entsprechende Analyse musste das abgeschiedene Metall wieder in Lösung gebracht werden. Der Aufschluss erfolgte mit Königswasser (HCl/HNO<sub>3</sub> im Verhältnis 3/1). Nach einer Einwirkzeit von 10 Minuten wurde die jeweilige Katalysatorschicht aus dem Königswasser entfernt, die Lösung in einen Maßkolben überführt und mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Zum Aufschluss der Proben mit einer Substratgröße von 0,8 cm x 4,0 cm wurde ein 25 mL Maßkolben verwendet, für die 1,5 cm x 6,5 cm großen Schichten ein 50 mL Maßkolben.

### B3: Vorschrift zur Herstellung der Derivatisierungslösung (2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung)

25 mg in Acetonitril umkristallisiertes 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 5 mL HPLC-reinem Acetonitril und 10 mL 1 molarer Salzsäure gelöst.

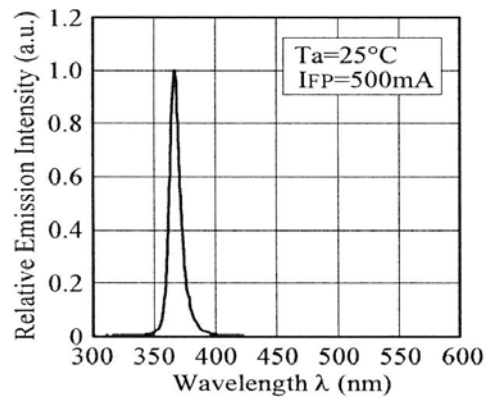
**B4:    Vorschrift zur Herstellung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons**

Zu 0,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin gibt man ca. 2 mL konzentrierte Schwefelsäure. Anschließend fügt man unter gutem Rühren tropfenweise 3 mL Wasser zu. Der noch warmen Lösung wird 10 mL 95%iger Ethylalkohol zugesetzt. Zu dieser frisch hergestellten Lösung wird unter Rühren ca. 1 mL einer 10- bis 20%igen ethanolischen Formalinlösung zugegeben. Das ausgefallene 2,4-Dinitrophenylhydrazon wird abgesaugt und anschließend gründlich mit Wasser gewaschen. Zur Aufreinigung wird aus Ethanol umkristallisiert.



## Anhang C: Diagramme, Spektren, Tabellen und Bilder

C1: Spektrum der Hochleistungs-UV-A-Diode des Typs NCCU033AT der Firma *Nichia*



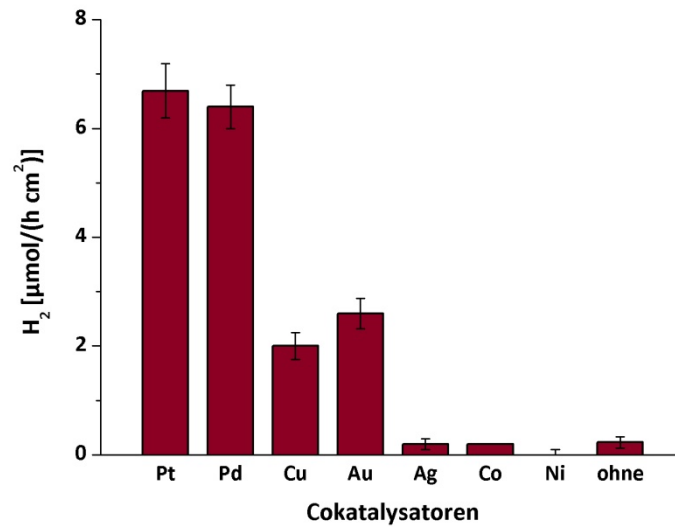
C2: Stoffdaten des verwendeten Standardelektrolytsystems<sup>[68]</sup>

Kennwert	
kinematische Viskosität $\nu$ [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]	1,335
Leitfähigkeit $\lambda$ [ $\text{mS}/\text{cm}$ ]	12,5
pH-Wert	6,5
Dichte $\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,017

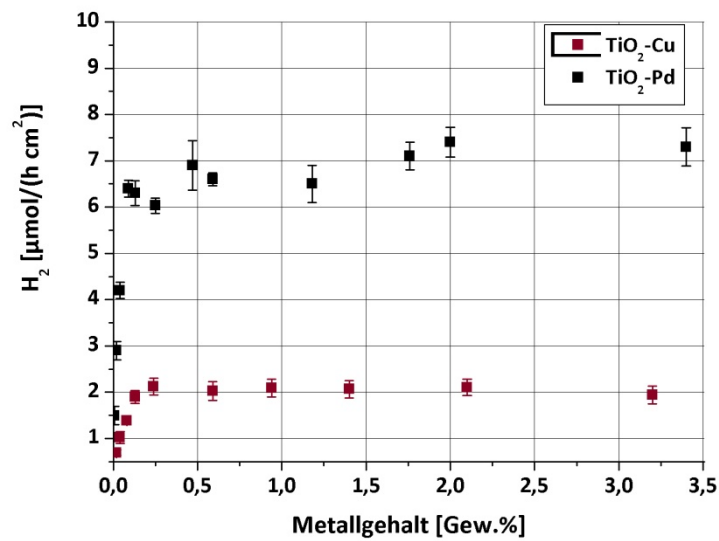
C3: Darstellung der Versuchsanordnung A1 im verschießbaren Aluminiumgehäuse

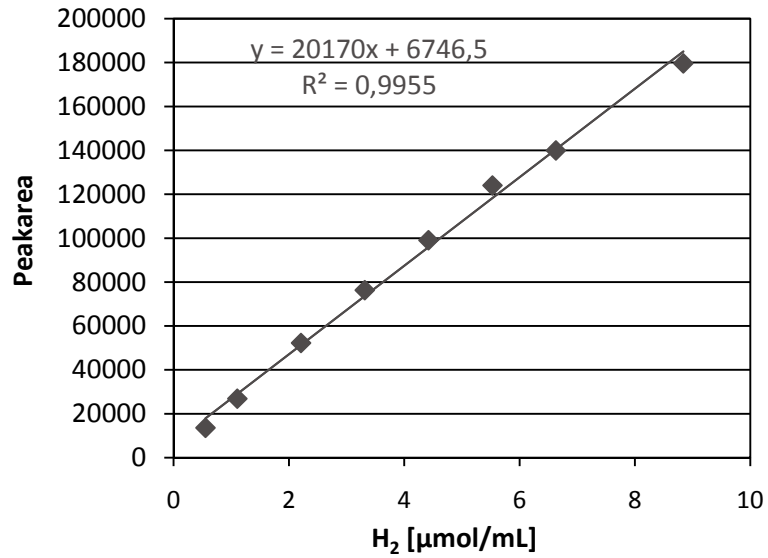
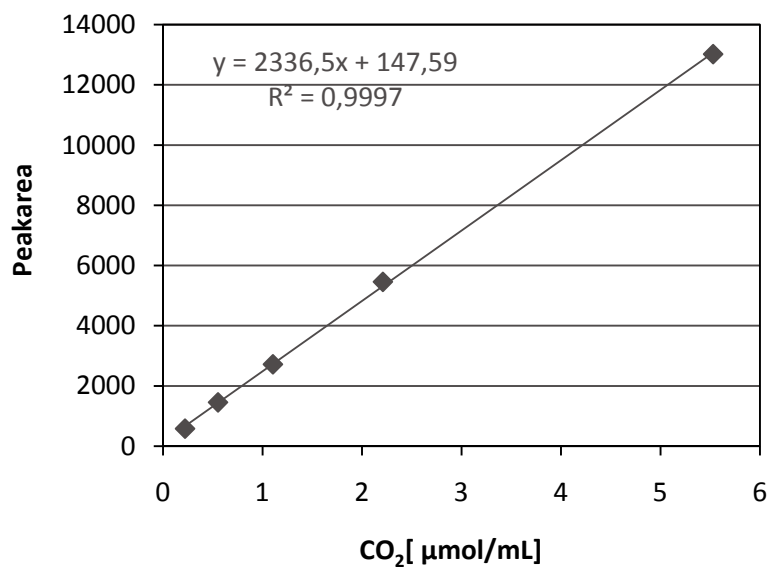


C4: Photokatalytische Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Art der Metallbeladung unter Verwendung von Methanol/Wasser 1/1 (v/v)<sup>[41]</sup>

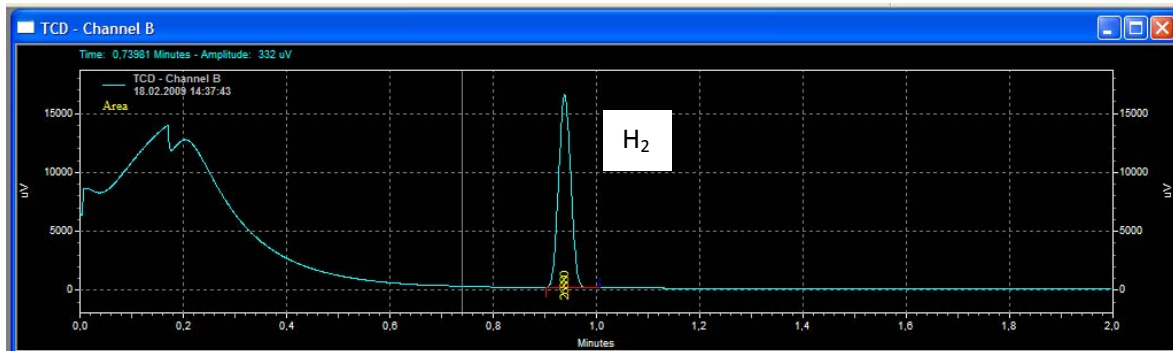


C5: Photokatalytische Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Menge der Metallbeladung unter Verwendung von Methanol/Wasser 1/1 (v/v)<sup>[41]</sup>

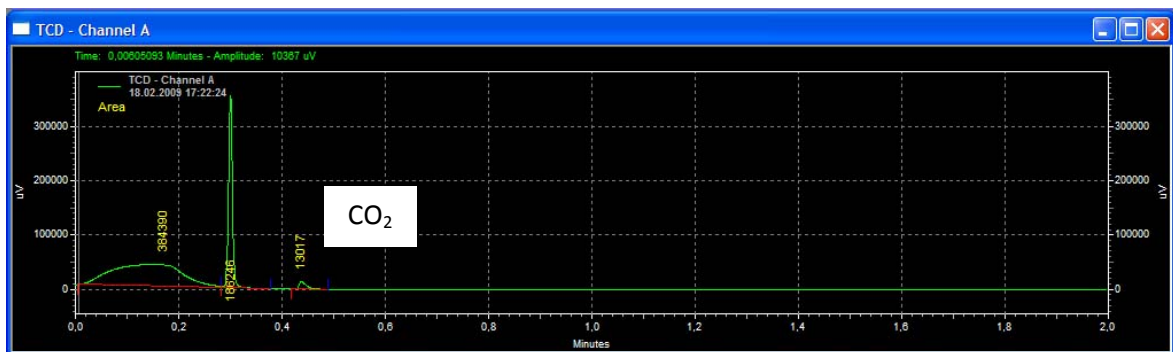


**C6: Gasanalytik mit dem micro-GC 3000A der Firma Agilent****C6.1: Kalibrationsgerade zur Bestimmung von Wasserstoff****C6.2: Kalibrationsgerade zur Bestimmung von Kohlenstoffdioxid**

## C6.3: Beispieldiagramm Wasserstoff

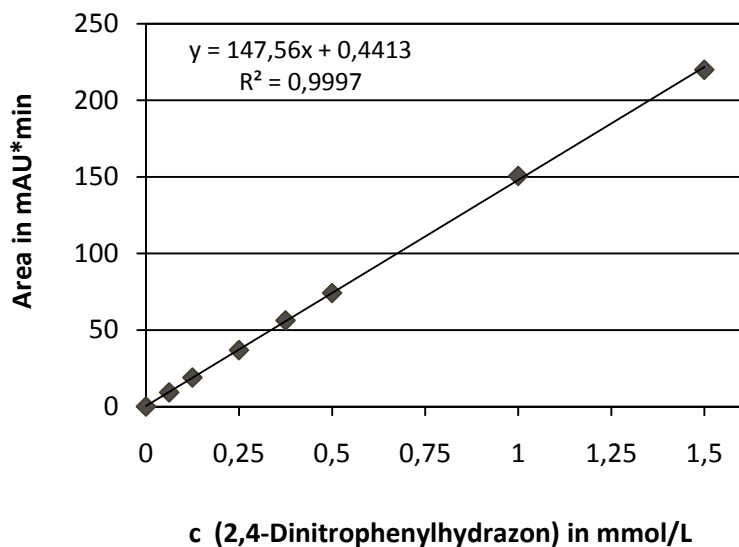


## C6.4: Beispieldiagramm Kohlenstoffdioxid

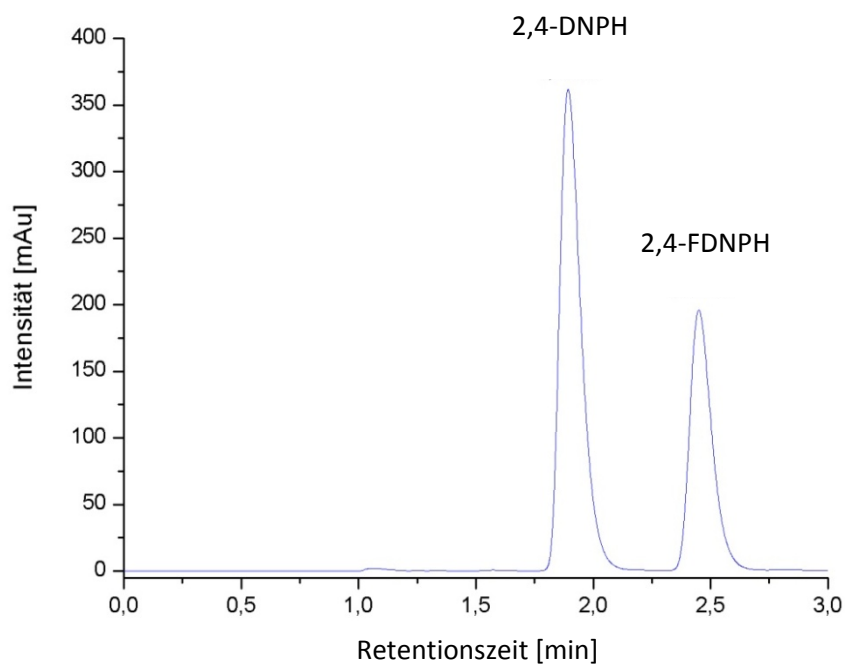


**C7: HPLC-Analytik: Bestimmung von Formaldehyd in der Reaktionslösung**

## C7.1: Kalibrationsgerade 2,4-Dinitrophenylhydrazon

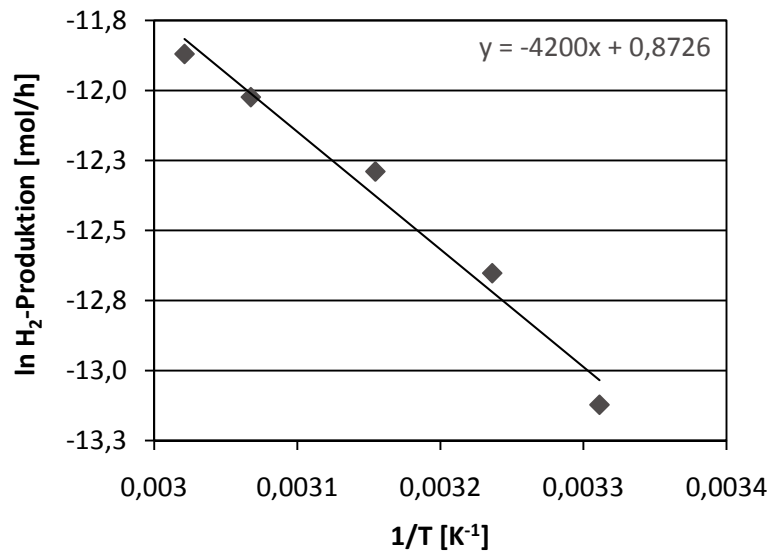


## C7.2: Beispielchromatogramm 2,4-Dinitrophenylhydrazin (kurz: 2,4-DNPH) und -hydrazon (kurz: 2,4-FDNPH)

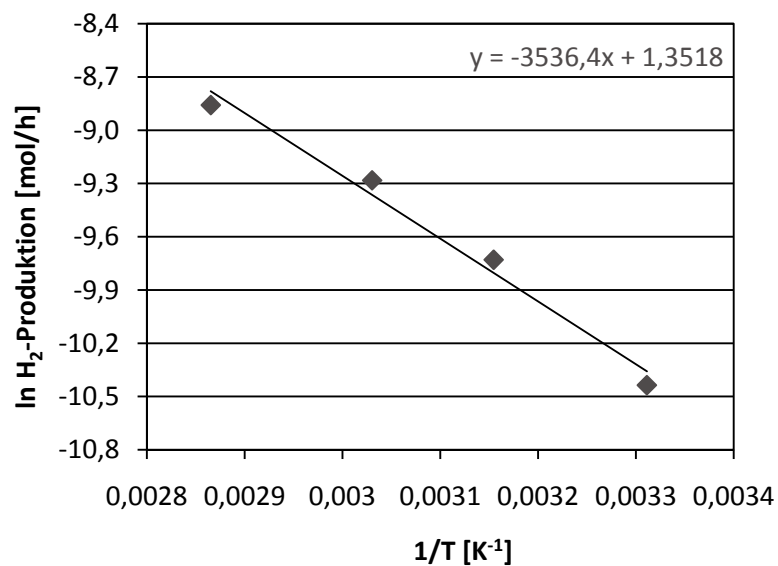


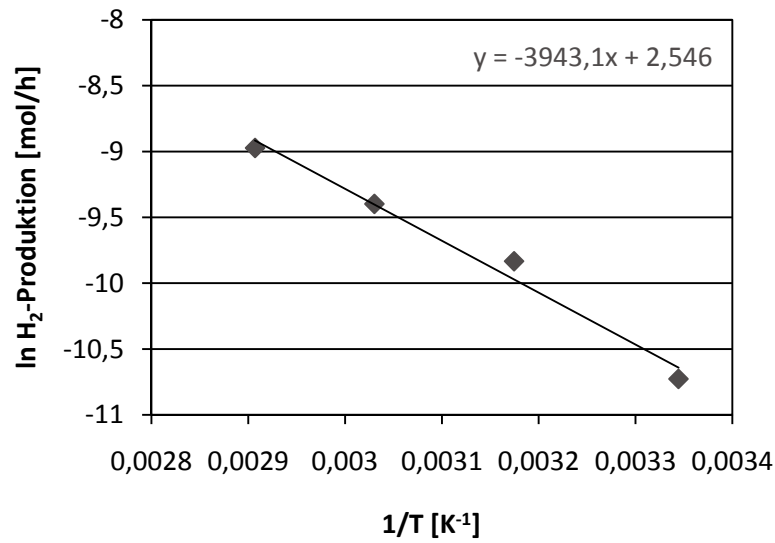
**C8: Arrhenius-Diagramme der produzierten Wasserstoffmenge bei verschiedenen Temperaturen**

C8.1: Arrhenius-Diagramm für TiO<sub>2</sub>/Cu und MeOH/Wasser (1/1, v/v)



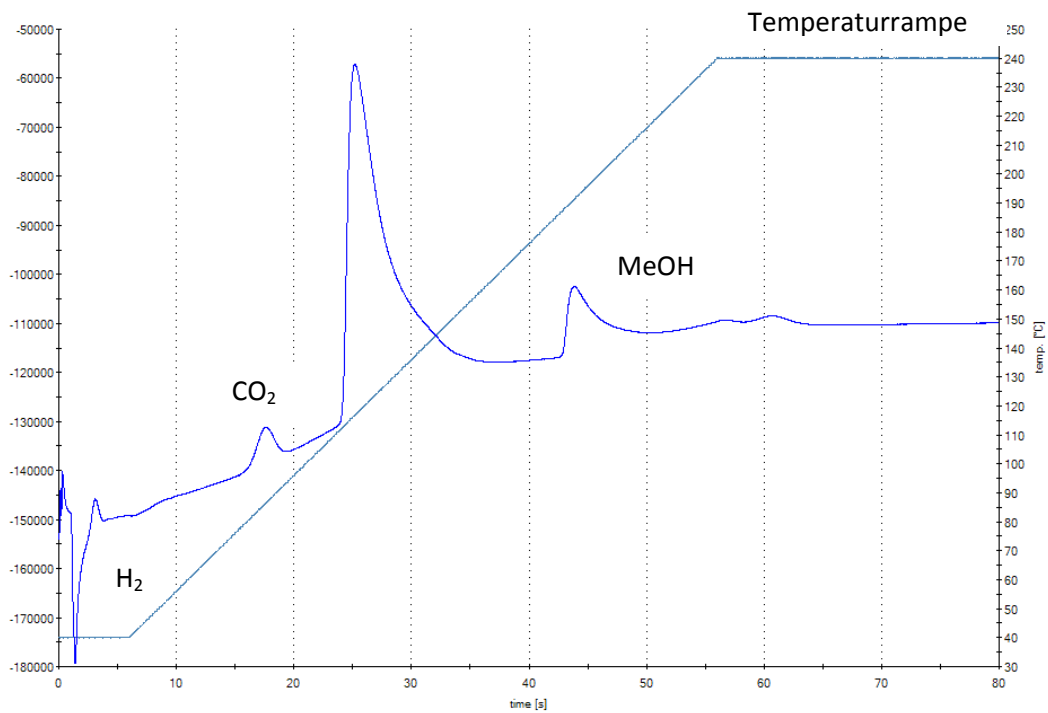
C8.2: Arrhenius-Diagramm für TiO<sub>2</sub>/Pd und wässriger Formaldehydlösung (11 mol/L)



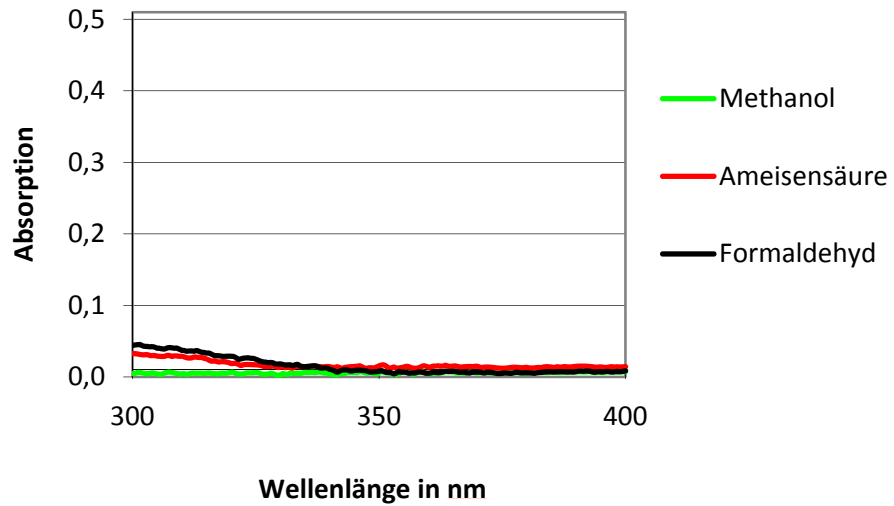
C8.3: Arrhenius-Diagramm für TiO<sub>2</sub>/Pd und wässriger Ameisensäurelösung (11 mol/L)

## C9: Gasanalytik mittels GC-Modul (GCM 500) der Firma SLS MICRO TECHNOLOGY

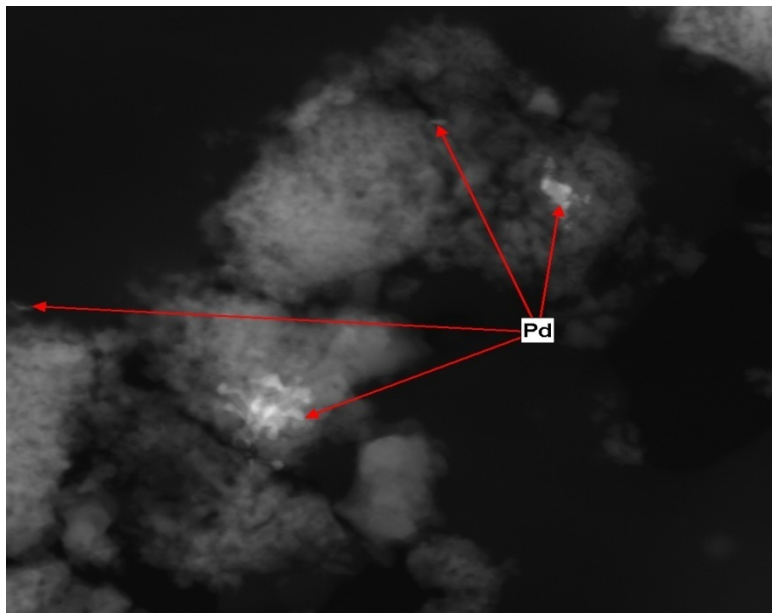
## C9.1: Beispieldiagramm



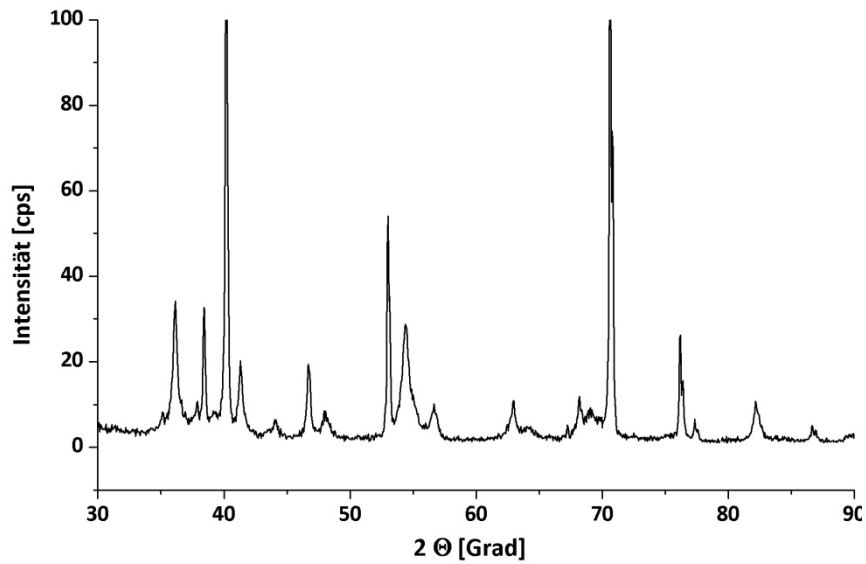
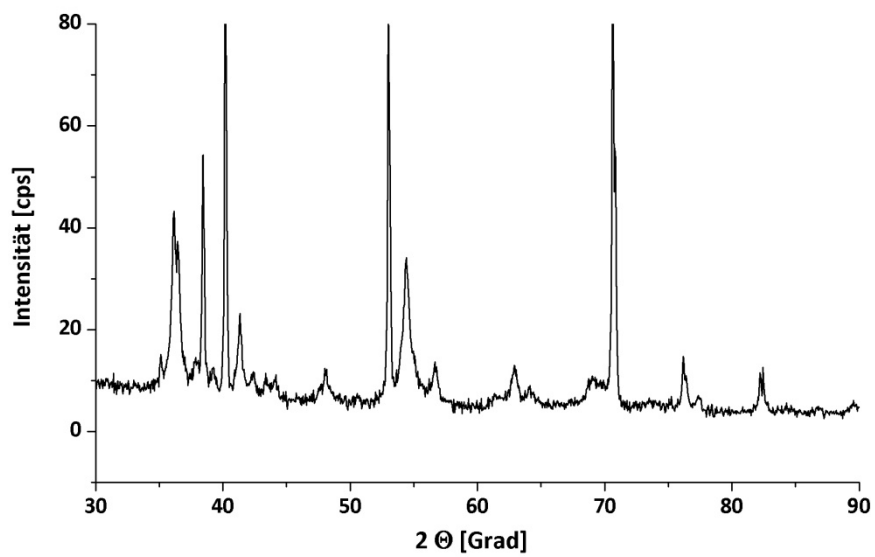
**C10: UV-Vis-Spektren der wässrigen Reaktionslösungen von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure im Bereich zwischen 300 und 400 nm**

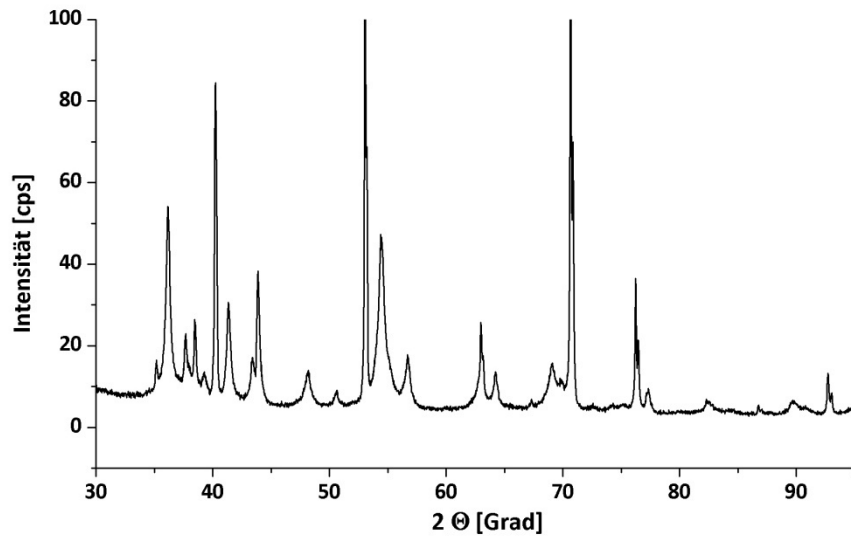


**C11: HAADF-STEM Abbildung der Pd-beladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht**





**C12: XRD-Diagramme der metallbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht****C12.1: XRD-Diagramm der Pd/SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht<sup>[41]</sup>****C12.2: XRD-Diagramm der Cu<sub>2</sub>O/SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht<sup>[41]</sup>**

C12.3: XRD-Diagramm der Cu/SOLELECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht<sup>[41]</sup>

## Lebenslauf

Name: Doreen Keil  
Geburtsdatum: 13.03.1979  
Geburtsort: Neuhaus am Rennweg  
Familienstand: verheiratet

## Derzeitige Tätigkeit

10/2006-  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Institut für Technische Chemie  
und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

## Schulbildung

1985 - 1992  
Grundschule Mellenbach-Glasbach/Katzhütte  
1992 - 1997  
Staatliches Gymnasium Neuhaus am Rennweg  
06/1997  
Abitur

## Freiwilliges Soziales Jahr

09/1997 – 08/1998  
Lebensgemeinschaft Wickersdorf e.V.

## Berufsausbildung

09/1998 – 08/2000  
Staatliche Berufsbildende Schule Jena-Burgau  
08/2000  
Abschluss: Staatlich geprüfte Chemisch-Technische Assistentin

## Hochschulausbildung

10/2000 - 06/2006	Diplomstudiengang Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
09/2005 – 06/2006	Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
06/2006	Hochschulabschluss: Diplom-Chemikerin
Seit 10/2006	Promotion am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

## Praktika/Beschäftigungen

01/2004 – 03/2004	Betriebspraktikum im Fachbereich Biotechnologie, Innovent e.V., Jena
10/2005 – 11/2005	Hilfswissenschaftliche Tätigkeit am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
08/2006 – 09/2006	Betriebspraktikum im Fachbereich Katalysatorforschung, BASF SE, Ludwigshafen/Rhein
02/2009 – 08/2009	Ausbildungsbegleitende Hilfe, FAA Bildungsgesellschaft Südost, Standort Gera

Jena, den 12.03.2010

Doreen Keil

## Veröffentlichungen

### Patent-Anmeldungen

#### *Verbesserte Photokatalysatoren und ihre Verwendung in der Photokatalyse*

Frau Dr. Alexandra Seeber, Herrn Dr. Götz-Peter Schindler, Frau Dr. Florina Patcas,  
Herr Prof. Günter Kreisel, Frau Dr. Susann Schäfer, Frau Sarah Saborowski, Frau Doreen Keil

Eingereicht am: 01.07.2009

Aktenzeichen: 091 64 324.7

#### *Co-Katalysatoren in Titandioxidkatalysatoren*

Frau Dr. Alexandra Seeber, Herrn Dr. Götz-Peter Schindler, Frau Dr. Florina Patcas,  
Herr Prof. Günter Kreisel, Frau Dr. Susann Schäfer, Frau Sarah Saborowski, Frau Doreen Keil

Eingereicht am: 01.07.2009

Aktenzeichen: 091 64 323.9

#### *Verfahren zur Herstellung eines Photokatalysators*

Frau Dr. Alexandra Seeber, Herrn Dr. Götz-Peter Schindler, Frau Dr. Florina Patcas,  
Herr Prof. Günter Kreisel, Frau Dr. Susann Schäfer, Frau Sarah Saborowski, Frau Doreen Keil

Eingereicht am: 01.07.2009

Aktenzeichen: 091 64 330.4

## Selbstständigkeitserklärung

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

Jena, den 12.03.2010

Doreen Keil