

**Untersuchungen und Optimierungen zur photokatalytischen  
Wirksamkeit von immobilisiertem Titandioxid im sichtbaren  
Spektralbereich**



**Dissertation**

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

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

von Diplomchemikerin Franziska Schlott  
geboren am 06.09.1983 in Berlin

Gutachter:

1. Prof. Dr. Günter Kreisel (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
2. Prof. Dr. Burkhard König (Universität Regensburg)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 11. Mai 2011

*„Wissenschaft ist die Schwester des Witzes und des Kindes; wie diese versucht sie stets, alles in einem neuen Licht zu sehen und auf den Kopf zu stellen, um das Prickeln der Überraschung zu spüren. Weshalb sonst würden Kinder so gerne Worte verdrehen und einen Hut verkehrt aufsetzen?“*

Gottfried Schatz

## Bibliographische Informationen

Untersuchungen und Optimierungen zur photokatalytischen Wirksamkeit von immobilisiertem Titandioxid im sichtbaren Spektralbereich

Dissertation

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät

Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

Eingereicht am 21. März 2011 von: Franziska Schlott  
geb. am 06.09.1983  
in Berlin

Diese Arbeit besteht aus: 125 Seiten  
61 Abbildungen  
31 Tabellen

Es wurde ein Katalysatorsystem entwickelt, das die photokatalytische Darstellung von Wasserstoff in einem 1-Raum-Photoreaktor im sichtbaren Spektralbereich erlaubt. Rückgrat dieses Photoreaktors ist die SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht, welche mit Goldpartikeln belegt und mit einem Farbstoffkomplex sensibilisiert wurde.

Um den Einfluss der einzelnen Komponenten dieses Systems (Titandioxidschicht, Farbstoffkomplex und Goldpartikel) zu untersuchen und Optimierungsmöglichkeiten aufzuzeigen, wurden farbstoffsensibilisierte und goldmodifizierte Titandioxidschichten zunächst getrennt betrachtet und photoelektrochemische Messungen sowie Untersuchungen zur photokatalytischen H<sub>2</sub>-Darstellung durchgeführt.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Bibliographische Informationen .....</b>	<b>I</b>
<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>II</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>V</b>
<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>VIII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>X</b>
<b>Danksagung .....</b>	<b>XIV</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Problem- und Aufgabenstellung.....</b>	<b>4</b>
<b>3 Theoretischer Teil.....</b>	<b>9</b>
3.1 Grundlagen photokatalytischer Prozesse .....	9
3.2 Titandioxid – Ein traditioneller Photokatalysator .....	10
3.3 Beeinflussung der photokatalytischen Aktivität von Titandioxid .....	12
3.3.1 Farbstoffsensibilisierung zur Nutzung von sichtbarem Licht .....	12
3.3.2 Steigerung der photokatalytischen Aktivität durch die Oberflächenbeladung mit Metallen .....	13
3.4 Die farbstoffsensibilisierte Solarzelle .....	14
3.4.1 Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle .....	16
3.4.2 Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle .....	18
3.4.3 Charakterisierung einer Farbstoffsolarzelle – Photostromuntersuchungen.....	19
3.5 Photokatalytische Darstellungsmethoden von Wasserstoff .....	21
3.6 Herstellung von immobilisiertem Titandioxid .....	24
3.6.1 Beschreibung des SOLECTRO®-Verfahrens.....	24
3.6.2 Metallbeladung von SOLECTRO®-Titandioxid.....	27
3.7 Farbstoffsensibilisierung von Titandioxid.....	29
<b>4 Die Titandioxidschicht als Substratmaterial – Herstellung neuer Schichtsysteme.....</b>	<b>31</b>
4.1 Generierung neuer Beschichtungselektrolyte durch Variation des Komplexbildners .....	31
4.2 Charakterisierung der generierten SOLECTRO®-TiO <sub>2</sub> -Schichten .....	33
4.2.1 Untersuchungen zur Schichtmorphologie.....	33
4.2.2 Oberfläche und Phasenzusammensetzung der TiO <sub>2</sub> -Schichten .....	35
4.2.3 Untersuchungen zur Lage der Energiebänder.....	36
4.2.4 Photokatalytischen Aktivität der Titandioxidsysteme .....	42

<b>5</b>	<b>Farbstoffsensibilisierte Titandioxidsysteme</b> .....	<b>45</b>
5.1	Herstellung farbstoffsensibilisierter Titandioxidschichten.....	45
5.2	Entwicklung einer Bestrahlungseinheit für photoelektrochemische Untersuchungen .....	46
5.3	Einfluss der Komplexankergruppe auf den Photostrom.....	49
5.4	Abhängigkeit des Photostroms von der Titandioxidschichtdicke.....	52
5.4.1	Herstellung von TiO-E01-Systemen unterschiedlicher Schichtdicke.....	52
5.4.2	Farbstoffsensibilisierung und Photostrom-Untersuchungen unterschiedlich dicker SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidschichten.....	54
5.5	Zum Einfluss der Schichtmorphologie auf den Photostrom .....	56
<b>6</b>	<b>Photokatalytische Wasserstoffdarstellung an goldmodifizierten Titandioxidschichten</b> .....	<b>59</b>
6.1	Goldbeladung der verschiedenen SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidschichten .....	59
6.2	Durchführung der photokatalytischen H <sub>2</sub> -Darstellung an Au/TiO <sub>2</sub> .....	62
6.3	Modifizierte Titandioxidsysteme – Bestimmung der Wasserstoff-bildungsraten	63
6.4	Abschirmung der Goldpartikel – Einfluss auf die Wasserstoffbildungs-raten ....	66
<b>7</b>	<b>Photokatalytische Wasserstoffdarstellung an goldmodifizierten und farbstoffsensibilisierten Titandioxidschichten</b> .....	<b>68</b>
7.1	Herstellung von farbstoffsensibilisierten und goldmodifizierten SOLECTRO <sup>®</sup> - Schichten.....	68
7.2	Wasserstoffbildung aus reinem Isopropanol.....	69
7.3	Wasserstoffbildung aus Isopropanol/Wasser-Mischungen .....	71
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>74</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>81</b>
	<b>Anhang A: Versuchsdurchführungen</b> .....	<b>88</b>
A.1	Herstellung von SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidschichten .....	88
A.2	Herstellung der Elektrolytsysteme .....	90
A.3	Elektrochemische Goldabscheidung.....	90
A.4	Methanolkonversion .....	91
A.5	Bestrahlungsexperimente zur Wasserstoffgenerierung.....	92
A.6	Durchführung photoelektrochemischer Messungen.....	93
A.7	Bestimmung der Lage der Energiebänder .....	94
A.8	Farbstoffsensibilisierung der SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidschichten.....	94
	<b>Anhang B: Spektren, Diagramme und Chromatogramme</b> .....	<b>95</b>
B.1	KLSM-Aufnahmen zur Bestimmung der Schichtdicke.....	95
B.2	Diagramme und Chromatogramme zur Methanolkonversion .....	96
B.3	Diagramme und Chromatogramme zur photokatalytischen H <sub>2</sub> -Bildung.....	98

<b>Anhang C: Tabellen .....</b>	<b>101</b>
<b>Lebenslauf.....</b>	<b>104</b>
<b>Veröffentlichungen .....</b>	<b>106</b>
<b>Selbständigkeitserklärung .....</b>	<b>107</b>

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1-1:</b> Wellenlängenbereiche des elektromagnetischen Spektrums.....	1
<b>Abbildung 2-1:</b> Reaktionsmechanismen der intermolekularen photokatalytischen H <sub>2</sub> -Darstellung .....	4
<b>Abbildung 2-2:</b> Reaktionsmechanismen der intramolekularen photokatalytischen H <sub>2</sub> -Darstellung .....	5
<b>Abbildung 2-3:</b> Photoreaktor mit zwei Photoredoxkatalysatoren, die eine gleichzeitige Oxidation eines Alkohols und eine Reduktion von Protonen zu Wasserstoff durch einen Photoelektronentransfer (PET) gewährleisten.....	6
<b>Abbildung 2-4:</b> Photoreaktor ohne zweiten Photoredoxkatalysator.....	7
<b>Abbildung 2-5:</b> Darstellung des Arbeitsweges zum Aufbau eines Photokatalysators für die Wasserstoffdarstellung mit sichtbarem Licht .....	8
<b>Abbildung 3-1:</b> Schematische Darstellung der Abläufe an einem Photokatalysator nach der Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge.....	10
<b>Abbildung 3-2:</b> Darstellung der Redoxpotentiale und Bandlücken ausgewählter Halbleiter .....	11
<b>Abbildung 3-3:</b> Strukturbeispiele für einen Rutheniumpolypyridyl-Komplex, Porphyrinligand und Kupferphthalocyanin-Komplex.....	13
<b>Abbildung 3-4:</b> Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer Siliziumsolarzelle .....	15
<b>Abbildung 3-5:</b> Verankerungsmöglichkeiten einer Carbonsäuregruppe an Titandioxid .....	16
<b>Abbildung 3-6:</b> Chemische Struktur des Standardfarbstoffes <i>cis</i> -Dithiocyanato-bis(2,2'-bipyridin-4,4'-dicarbonsäure)Ru(II) (N3). .....	17
<b>Abbildung 3-7:</b> Schema einer Farbstoffsolarzelle .....	18
<b>Abbildung 3-8:</b> Schematische Darstellung einer Strom-Spannungskurve als Ergebnis von Photostromuntersuchungen. ....	20
<b>Abbildung 3-9:</b> Mechanismus der durch Licht im sichtbaren Bereich induzierten H <sub>2</sub> -Darstellung an farbstoffsensibilisierten und metallbeladenen TiO <sub>2</sub> .....	23
<b>Abbildung 3-10:</b> Chemische Reaktion von Tetraethylorthotitanat mit Acetylaceton unter Bildung von Titan(IV)-diethoxy-bisacetylacetonat (a) als Zwischenstufe und Titanylacetylacetonat (b). .....	25
<b>Abbildung 3-11:</b> REM-Aufnahme einer SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> -Schicht im Querschnitt ....	26
<b>Abbildung 3-12:</b> Reduktion von SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> durch Anlegung einer Spannung in einem Elektrolyten.....	28
<b>Abbildung 3-13:</b> REM-Aufnahme einer mit Gold beladenen SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> -Schicht.....	29
<b>Abbildung 3-14:</b> Strukturformel von Bis(2,2'-bipyridin)(2,2'-bipyridin-4,4'-diphosphonsäure)-Ru(II)-dihexafluorophosphat ([Ru(bpy) <sub>2</sub> (4,4'-(PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> bpy)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ) als Beispiel für einen Rutheniumkomplex mit Phosphonatankergruppen. ....	30
<b>Abbildung 4-1:</b> Strukturformeln der für die SOLECTRO <sup>®</sup> -Beschichtung verwendeten Chelatbildner .....	32
<b>Abbildung 4-2:</b> REM-Aufnahmen zur Untersuchung der Schichtmorphologie von TiO-E01 (a), TiO-E02 (b) und TiO-E03 (c,d). ....	34
<b>Abbildung 4-3:</b> $\mu$ -Raman-Aufnahmen der drei SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> -Schichtsysteme: TiO-E01 (a), TiO-E02 (b) und TiO-E03 (c). ....	35



<b>Abbildung 4-4:</b> XRD-Diffraktogramme der Titandioxidsysteme TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 zur Bestimmung der Phasenverhältnisse .....	36
<b>Abbildung 4-5:</b> Schematischer Verlauf des Potentials an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt .....	37
<b>Abbildung 4-6:</b> Mott-Schottky-Plots der SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidschichten TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 (Frequenz 100 Hz) .....	39
<b>Abbildung 4-7:</b> Reflexionsspektren der SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidschichten TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 .....	40
<b>Abbildung 4-8:</b> Reaktionsweg der Derivatisierung von Formaldehyd mittels 2,4-DNPH .....	43
<b>Abbildung 4-9:</b> Ergebnisse der Methanolkonversion an TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 .....	44
<b>Abbildung 5-1:</b> Darstellung des verwendeten Titansubstrats, einer reinen und einer farbstoffsensibilisierten SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidschicht .....	46
<b>Abbildung 5-2:</b> Entwickelte Bestrahlungsapparatur zur Untersuchung von Photoströmen .....	47
<b>Abbildung 5-3:</b> Relative Intensität des Beleuchtungsfeldes .....	47
<b>Abbildung 5-4:</b> Aufbau der Messzellen für die Photostromuntersuchungen .....	48
<b>Abbildung 5-5:</b> UV/Vis-Spektrum des für die Photostromuntersuchungen verwendeten Elektrolyten .....	49
<b>Abbildung 5-6:</b> Übersicht der erzielten IPCE-Werte des N3-Komplexes in Abhängigkeit der Wellenlänge .....	50
<b>Abbildung 5-7:</b> UV/Vis-Spektrum des Rutheniumkomplexes P1 .....	51
<b>Abbildung 5-8:</b> Vergleich der erzielten IPCE-Werte von N3- und P1-farbstoffsensibilisierten TiO-E01-Schichten .....	51
<b>Abbildung 5-9:</b> KLSM-Abbildungen zweier unterschiedlich dicker SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO-E01-Schichten .....	53
<b>Abbildung 5-10:</b> Erzielte IPCE-Werte der in der Schichtdicke variierten TiO-E01-Schichten .....	55
<b>Abbildung 5-11:</b> Erzielte IPCE-Werte an den drei farbstoffsensibilisierten (N3) SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> -Systemen TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03. ....	57
<b>Abbildung 6-1:</b> Reflexionsspektren der goldmodifizierten SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidschichten Au/TiO-E01, Au/TiO-E02 und Au/TiO-E03 .....	61
<b>Abbildung 6-2:</b> Versuchsaufbau für die photokatalytische H <sub>2</sub> -Darstellung an Au/TiO <sub>2</sub> .....	62
<b>Abbildung 6-3:</b> Wasserstoffbildungsraten von Au/TiO-E01, Au/TiO-E02 und Au/TiO-E03 .....	63
<b>Abbildung 6-4:</b> Goldpartikel auf der SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> -Oberfläche vor (links) und nach (rechts) der photokatalytischen H <sub>2</sub> -Darstellung in Isopropanol .....	65
<b>Abbildung 6-5:</b> Wasserstoffbildungsraten an Au/TiO-E01 und mit Thiofunktionen belegte Goldpartikel .....	67
<b>Abbildung 7-1:</b> Wasserstoffbildungsraten der Systeme Au/TiO-E01/P1, TiO-E01/P1 und Au/TiO-E01 .....	70
<b>Abbildung 7-2:</b> Wasserstoffbildungsraten der Systeme Au/TiO-E01/P1, TiO-E01/P1 und Au/TiO-E01 .....	72
<b>Abbildung 8-1:</b> Schematische Darstellung des Photoreaktors .....	74

<b>Abbildung 8-2:</b> Strukturen der verwendeten Farbstoffe <i>cis</i> -Dithiocyanato-bis(2,2'-bipyridin-4,4'-dicarbonsäure)Ru(II) (N3, links) und Bis(2,2'-bipyridin)(2,2'-bipyridin-4,4'-diphosphonsäure)Ru(II)-dihexa-fluorophosphat (P1, rechts) .....	76
<b>Abbildung 0-1:</b> KLSM-Aufnahme eine 14 µm-dicken TiO-E01-Schicht .....	95
<b>Abbildung 0-2:</b> KLSM-Aufnahme einer 27 µm-dicken TiO-E01-Schicht. ....	95
<b>Abbildung 0-3:</b> Kalibrationsgerade 2,4-DNPH. ....	96
<b>Abbildung 0-4:</b> Kalibrationsgerade 2,4-FDNPH .....	96
<b>Abbildung 0-5:</b> Beispielchromatogramm für die Analyse von DNPH und FDNPH.....	97
<b>Abbildung 0-6:</b> HPLC-Chromatogramme zur Methanolkonversion an TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03. ....	97
<b>Abbildung 0-7:</b> Beispielkalibrationsgerade für Wasserstoff.....	98
<b>Abbildung 0-8:</b> Beispielchromatogramm für die Analyse von Wasserstoff. ....	98
<b>Abbildung 0-9:</b> GC-Chromatogramme zur photokatalytischen Wasserstoffbildung an Au/TiO-E01, Au/TiO-E02 und Au/TiO-E03 ( $\lambda = 365$ nm, 2 h Bestrahlung).....	99
<b>Abbildung 0-10:</b> GC-Chromatogramme zur photokatalytischen Wasserstoffbildung an Au/TiO-E01 und Au/TiO-E01/Thiol ( $\lambda = 365$ nm, 2 h Bestrahlung).....	99
<b>Abbildung 0-11:</b> GC-Chromatogramme zur photokatalytischen Wasserstoffbildung an SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> aus Isopropanol/Triethylamin ( $\lambda = 470$ nm, 6 h Bestrahlung)..	100
<b>Abbildung 0-12:</b> GC-Chromatogramme zur photokatalytischen Wasserstoffbildung an SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> aus einer Isopropanol/Triethylamin/Wasser-Mischung ( $\lambda = 470$ nm, 6 h Bestrahlung).....	100

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 3-1:</b> Energien der Bandlücken von verschiedenen Photokatalystoren.....	9
<b>Tabelle 3-2:</b> Zusammensetzung des Standardelektrolyten E01 für den SOLECTRO <sup>®</sup> -Beschichtungsprozess.....	24
<b>Tabelle 3-3:</b> Beschichtungsparameter des SOLECTRO <sup>®</sup> -Prozesses für die Substrate Titan und Aluminium. ....	26
<b>Tabelle 4-1:</b> Übersicht über die Anpassung der Konzentration an Ammoniak und Ammoniumacetat in den Elektrolyten E01, E02 und E03 und die daraus resultierenden Gesamtleitfähigkeiten $\sigma$ .....	33
<b>Tabelle 4-2:</b> Spezifische Oberflächen der Schichtsysteme TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03. ....	35
<b>Tabelle 4-3:</b> Nach der Mott-Schottky-Methode bestimmten Flachbandpotentiale der Titandioxidschichten TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 (pH=5,9) .....	39
<b>Tabelle 4-4:</b> Für die Titandioxidsysteme TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 ermittelten Bandlücken und Bandlückenenergien, Gegenüberstellung des Anatas-Anteils.....	41
<b>Tabelle 4-5:</b> Lage der Energiebänder in den SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidsystemen TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 .....	42
<b>Tabelle 5-1:</b> Zusammensetzung des Elektrolyten für die photoelektrochemischen Messungen.....	48
<b>Tabelle 5-2:</b> Adsorbierte Farbstoffmengen von P1 und N3 auf Standard-SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidschichten .....	52
<b>Tabelle 5-3:</b> Generierte Schichtdicken und abgeschiedene Massen TiO <sub>2</sub> , hergestellt durch Kontrolle der Beschichtungszeit .....	52
<b>Tabelle 5-4:</b> Adsorbierte Menge an N3 in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der abgeschiedenen TiO <sub>2</sub> -Massen .....	54
<b>Tabelle 5-5:</b> Gegenüberstellung der adsorbierten Stoffmengen an N3 auf TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 bezogen auf die Masse TiO <sub>2</sub> .....	58
<b>Tabelle 6-1:</b> Nach dem Verfahren der elektrochemischen Abscheidung erzielte Goldgehalte auf den SOLECTRO <sup>®</sup> -Schichten TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03.....	60
<b>Tabelle 6-2:</b> Vergleich der Flachbandpotentiale von goldmodifizierten und unbeladenen SOLECTRO <sup>®</sup> -Titandioxidschichten (pH=5,9).....	60
<b>Tabelle 6-3:</b> Vergleich der Bandlücken von Au/TiO <sub>2</sub> -Schichten und unmodifizierten TiO <sub>2</sub> -Proben.....	61
<b>Tabelle 6-4:</b> Erzielte Wasserstoffbildungsraten an Au/TiO-E02-Systemen in Abhängigkeit des Goldgehaltes .....	64
<b>Tabelle 7-1:</b> Adsorbierte Stoffmengen P1 auf goldmodifizierten SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> -Systemen und unbeladenen Titandioxidschichten .....	69
<b>Tabelle 8-1:</b> Zusammenstellung der Schichteigenschaften von TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03. ....	75
<b>Tabelle 0-1:</b> Beschichtungsparameter zur Herstellung einer Sperrschicht auf dem Substratmaterial Titan.....	88
<b>Tabelle 0-2:</b> Beschichtungsparameter zur Herstellung der Titandioxidschichten TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 für photoelektrochemische Untersuchungen.....	89
<b>Tabelle 0-3:</b> Beschichtungsparameter für die Herstellung von SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> -Systemen, welche zur Generierung von Wasserstoff eingesetzt wurden .....	89

<b>Tabelle 0-4:</b> Anpassung der Konzentrationen Komplexbildner, Ammoniak und Ammoniumacetat zur Herstellung der Elektrolyte E02 und E03 .....	90
<b>Tabelle 0-5:</b> Standardreduktionsparameter für TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03.....	91
<b>Tabelle 0-6:</b> HPLC-Parameter zur Bestimmung der Konzentrationen von DNPH und FDNPH nach erfolgter Methanolkonversion.....	92
<b>Tabelle 0-7:</b> GC-Parameter zur Bestimmung von Wasserstoff.....	92
<b>Tabelle 0-8:</b> Für die photoelektrochemischen Untersuchungen verwendeten LED-Arrays mit den entsprechenden Intensitäten .....	93
<b>Tabelle 0-9:</b> Ergebnisse der photoelektrochemischen Untersuchungen von P1/TiO-E01(22 $\mu\text{m}$ ).....	101
<b>Tabelle 0-10:</b> Übersicht über die Ergebnisse der Photostromuntersuchungen von N3/TiO-E01 in Abhängigkeit von der Wellenlänge .....	101
<b>Tabelle 0-11:</b> Ergebnisse der photoelektrochemischen Untersuchungen von N3/TiO-E01 in Abhängigkeit von der Schichtdicke .....	102
<b>Tabelle 0-12:</b> Ergebnisse der Photostromuntersuchungen von N3/TiO-E01, N3/TiO-E02 und N3/TiO-E03 bei konstanter Schichtdicke. ....	103

## Abkürzungsverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

Ag/AgCl	Silber/Silberchloridelektrode
ATP	Adenosintriphosphat
Au/TiO <sub>2</sub>	goldmodifizierte Titandioxidschicht
Au/TiO-E01	Gold/Titandioxidschicht (SOLELECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> hergestellt im Elektrolytssystem E01)
Au/TiO-E02	Gold/Titandioxidschicht (SOLELECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> hergestellt im Elektrolytssystem E02)
Au/TiO-E03	Gold/Titandioxidschicht (SOLELECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> hergestellt im Elektrolytssystem E03)
BET	Analysenverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach <i>Brunauer, Emmet und Teller</i>
c	Lichtgeschwindigkeit bzw. Konzentration
C	Kapazität
CVD	chemical vapour deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
DAD	Diodenarraydetektor
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
E	angelegtes Potential
e <sub>0</sub>	Elementarladung
E <sub>0</sub>	Nullpotential
E <sub>FB</sub>	Flachbandpotential
ΔE <sub>g</sub>	Energie der Bandlücke
E01	Standardelektrolytssystem für die SOLELECTRO <sup>®</sup> -Beschichtung mit EDTA als Komplexbildner
E02	Elektrolytssystem mit NTA als Komplexbildner
E03	Elektrolytssystem mit DTPA als Komplexbildner

EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
eV	Elektronenvolt
FDNPH	Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon
FF	Füllfaktor
FSSZ	farbstoffsensibilisierte Solarzelle
$\Delta G$	freie Reaktionsenthalpie
GC/WLD	Gaschromatograph mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor
h	Plancksches Wirkungsquantum
HCl	Salzsäure
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
HOMO	highest occupied molecular orbital (höchste besetzte Molekülorbital)
HPLC	high performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
$I_{\max}$	maximaler Strom einer FSSZ
$I_{\text{opt}}$	optimaler Strom zur Erreichung von $P_{\max}$
$I_{\text{ph}}$	Kurzschlussstrom, Photostrom
ICP-MS	inductively coupled plasma - mass spectrometry (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
ID	Innendurchmesser
IPCE	incident photon to current efficiency
ITO	indium tin oxide (Indiumzinnoxid)
$k_B$	Boltzmann-Konstante
KLSM	Konfokales-Laser-Scanning-Mikroskop
I	„Loch“
LB	Leitungsband
LED	lichtemittierende Diode
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (niedrigste unbesetzte Molekülorbital)
MO-Theorie	Molekülorbitaltheorie
$n_{\text{ph}}$	Zahl der einfallenden Photonen

$n_{el}$	Zahl der generierten Elektronen
N3	<i>cis</i> -Dithiocyanato-bis(2,2'-bipyridin-4,4'-dicarbonsäure)Ru(II)
NADPH	Nicotinamidadenindinukleotidphosphat, reduzierte Form
ND	Donordichte
NHE	Standardwasserstoffelektrode
NTA	Nitrilotriessigsäure
$P_{Licht}$	Intensität des einfallenden Lichts
$P_{max}$	maximaler Leistungspunkt
P1	Bis(2,2'-bipyridin)(2,2'-bipyridin-4,4'-diphosphonsäure)-Ru(II)-dihexafluorophosphat
PET	Photoelektronentransfer
PVD	physical vapour deposition (physikalische Gasphasenabscheidung)
REM	Rasterelektronenmikroskop
$S_{BET}$	spezifische Oberfläche, bestimmt nach der BET-Methode
SOLECTRO	Sol-Gel-Prozess, der elektrochemisch betrieben wird, zur Herstellung oxidkeramischer Schichten
T	Temperatur
TCO	transparent conducting oxide
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
TiO-E01	SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> , hergestellt im Elektrolytssystem E01
TiO-E02	SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> , hergestellt im Elektrolytssystem E02
TiO-E03	SOLECTRO <sup>®</sup> -TiO <sub>2</sub> , hergestellt im Elektrolytssystem E03
UV	Ultraviolettstrahlung
UV/A	nahes UV
$V_{max}$	maximale Spannung einer FSSZ
$V_{OC}$	Leerlaufspannung, Photospannung
$V_{opt}$	optimale Spannung zur Erreichung von $P_{max}$

VB	Valenzband
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	x-ray diffraction (Röntgenbeugung)

**Griechische Buchstaben**

$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$\lambda$	Wellenlänge des einfallenden Lichts
$\phi$	Lichtintensität



## Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Günter Kreisel. Durch seine Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft, seine interessanten und manchmal unkonventionellen Denkanstöße, hat er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich danke ihm weiterhin für die Anfertigung des Erstgutachtens.

Bei Prof. Dr. Burkhard König bedanke ich mich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Ich danke den vielen Menschen, die durch ihre großen und kleinen Hilfestellungen den Entstehungsprozess der Arbeit unterstützt und voran gebracht haben:

- Frau Dr. Ohser-Wiedemann für die unzähligen REM-Untersuchungen, die wir teilweise gemeinsam mit Frau Bleiber durchgeführt haben. Herrn Dr. Schreiber für die Anfertigung der röntgenographischen Phasenanalysen, deren Messungen immer viel Zeit in Anspruch genommen haben.
- Herrn Dr. Merten für die vielen ICP-MS-Untersuchungen und die darüber hinausgehenden freundlichen Gespräche.
- Herrn Dr. Losse und Frau Kastl für die Bereitstellung der Rutheniumkomplex-Verbindungen, ohne die die Untersuchungen für diese Arbeit nicht möglich gewesen wären.
- Herrn Rockstroh, der als Bindeglied zur AG Rau mir stets weiter geholfen hat und darüber hinaus immer ein offenes Ohr für meine Sorgen und Probleme hatte.
- Herrn Erik Förster für sein Engagement und ständiges Tüfteln an der Entwicklung und Optimierung der LED-basierten Bestrahlungseinheit, die ich seit Beginn der Arbeit für die photoelektrochemischen Untersuchungen verwendet habe.
- Frau Schmidt aus der Physikalischen Chemie für die Durchführung der BET-Untersuchungen an den verschiedenen Titandioxidsystemen
- Frau Grunert für ihre Hilfe bei den vielfältigen Tätigkeiten im Labor und ihren Willen, sich stets in neue Thematiken einzuarbeiten, auch wenn ich sie dabei mit Aufgaben überschüttet habe.
- Herrn Johannes Wißen für seine unzähligen Messungen während seiner Hiwi-Tätigkeit, seine unendliche Reparaturleidenschaft, die mir so manchen Service-Techniker erspart hat, seine Bereitschaft sogar am Wochenende die Arbeit fortzusetzen und seine Freundschaft.
- Frau Dr. Dubnack für Ihr unermüdliches Korrekturlesen und dem Auffinden verwirrender Satzkonstruktionen.

Ich bedanke mich bei allen aus dem Labor 217 für die ungezwungene Atmosphäre, die einem sehr oft die Arbeit erleichtert hat. Die gemeinsame Zeit, auch außerhalb des Labors, wird mir dennoch in sehr guter Erinnerung bleiben.

Ein großer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden für ihre fortwährende Unterstützung und ihren Zuspruch, der mir weitergeholfen hat, wenn ich einmal in einem Tief steckte.

Mein größter Dank gilt meinem Verlobten, der alles verändert hat. Gerade er musste während des Schreibens in den letzten Wochen immer wieder meine Launen ertragen.

# 1 Einleitung

„Das Licht ist Energie und ebenso Information – Inhalt, Form und Struktur. Es bildet das Potential für alles.“

David Bohm

Licht ist der sichtbare Bereich der elektromagnetischen Strahlung.\* Es ist charakterisiert durch die Größen Frequenz, Wellenzahl und Wellenlänge. Da die elektromagnetische Strahlung sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaften besitzt, wird auch vom Welle-Teilchen-Dualismus gesprochen.<sup>1</sup> Wird die Erscheinungsform der Strahlung als Welle betrachtet, so erstrecken sich die Wellenlängen im sichtbaren Bereich von 380 nm-780 nm. Dabei wird die Energie auf Frequenzintervalle verteilt, was zur Farbzusammensetzung und zu unserem Farbeindruck führt. Als Infrarot wird der Bereich bei Wellenlängen größer 780 nm bezeichnet, während bei Wellenlängen kleiner 380 nm die ultraviolette Strahlung beginnt (siehe Abbildung 1-1).<sup>2</sup>

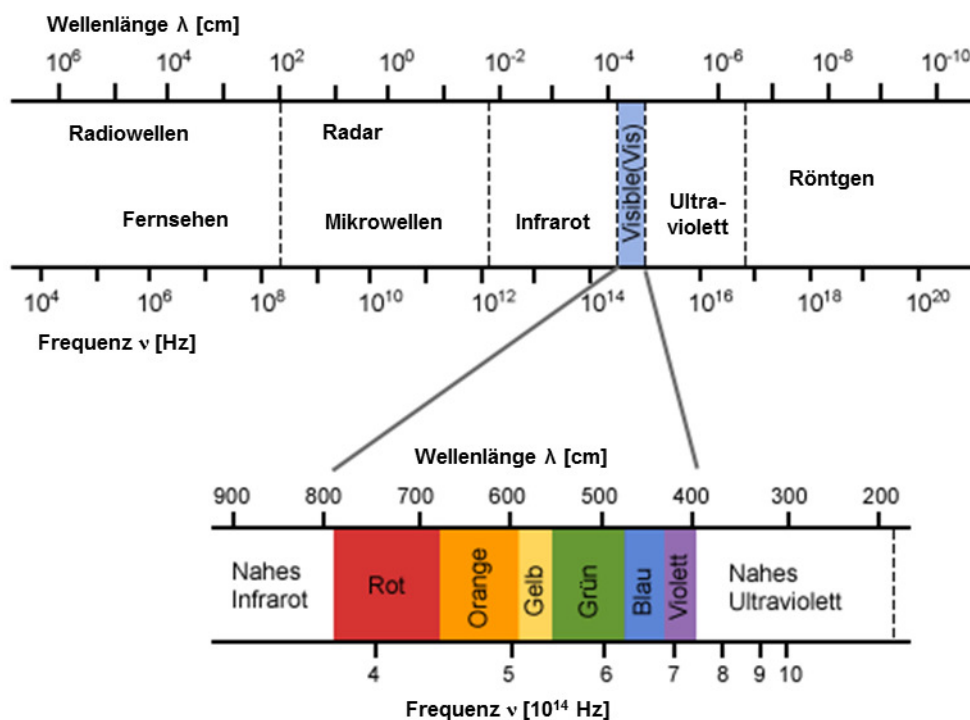


Abbildung 1-1: Wellenlängenbereiche des elektromagnetischen Spektrums.<sup>3</sup>

\* Oftmals wird auch von „sichtbarem Licht“ gesprochen, obwohl diese Bezeichnung doppeldeutig ist, da „Licht“ schon den sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung repräsentiert. Weil jedoch auch der Begriff „UV-Licht“ Verwendung findet, wird in dieser Arbeit ebenfalls die Bezeichnung „sichtbares Licht“ benutzt, um die Wellenlängenbereiche besser voneinander abzugrenzen.

Ohne Licht gäbe es kein höheres Leben auf der Erde. Lebewesen benötigen Energie zum Leben. Dabei kommt ein Großteil der Energie von der Sonne. Jedoch nicht alle Organismen können diese Energie direkt nutzen. Grüne Pflanzen, Algen und einige Bakterien sind in der Lage, die Energie des Sonnenlichts aufzunehmen und in chemische Energie umzuwandeln. Dieser Prozess wird als Photosynthese bezeichnet.<sup>4,5</sup> Während der Photosynthese finden Licht- und Dunkelreaktionen statt. Bei den Lichtreaktionen wird das Sonnenlicht absorbiert und dazu genutzt, energiereiche Verbindungen (ATP und NADPH) herzustellen. Dazu wird Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten und der gebildete Wasserstoff in Form von NADPH gespeichert. Bei diesem Prozess handelt es sich um einen lichtgetriebenen Transport von Elektronen über die biologischen Membranen der Chloroplasten und Cynobakterien. Katalysiert werden die Lichtreaktionen von Pigmentmolekülen, die durch die Lichtabsorption in einen angeregten Zustand übergehen. Die Pigmentmoleküle sind in der Regel Chlorophyllmoleküle eines Lichtsammelkomplexes. Die durch die Einstrahlung von Licht erzeugte Anregungsenergie wird von einem Pigmentmolekül zum nächsten weitergereicht. Der gesamte Transport ist an die Synthese des Energieträgers ATP gekoppelt. In den darauffolgenden Dunkelreaktionen findet die Fixierung von Kohlenstoffdioxid statt.  $\text{CO}_2$  wird dabei zum Aufbau organischer Verbindungen genutzt.<sup>6,7</sup>

Während der Photosynthese werden somit aus den anorganischen Stoffen Wasser und Kohlendioxid organische Verbindungen mit Hilfe des Sonnenlichts synthetisiert. Alle Lebewesen bedienen sich direkt oder indirekt von der in diesen Verbindungen gespeicherten Energie. Daher kann man sagen, dass die Photosynthese für die Aufrechterhaltung der Lebensformen auf der Erde verantwortlich ist und die Sonne die Energiequelle für diesen Prozess darstellt. Zusätzlich wird Sauerstoff als Nebenprodukt gebildet.

Auch die fossilen Brennstoffe wie Kohle, Erdöl und Erdgas, die heute vorrangig zur Deckung des Energiebedarfs des Menschen genutzt werden, sind Abbauprodukte von Pflanzen und Tieren (Biomasse) und beruhen somit auf der Photosynthese. Die Energie, die diese Stoffe liefern, wurde dabei über Millionen von Jahren gespeichert. Da die Vorkommen der fossilen Energieträger jedoch endlich sind, stellen sich heute neue Herausforderungen an den Menschen. Die Sonnenenergie übertrifft den primären Energiebedarf des Menschen, doch er versteht es noch nicht gut genug, diese Energie effizient zu nutzen. Wissenschaftler versuchen daher, sich an der Natur zu orientieren und das Prinzip der Photosynthese in künstlichen Systemen nachzuahmen.

Durch eine solche artifizielle Photosynthese kann Wasserstoff mit Hilfe von Licht direkt aus Wasser erzeugt werden und beruht somit auf regenerativer Energie. Problematisch bei diesem Prozess ist die Oxidation des Wassers. Hierbei entstehen aggressive

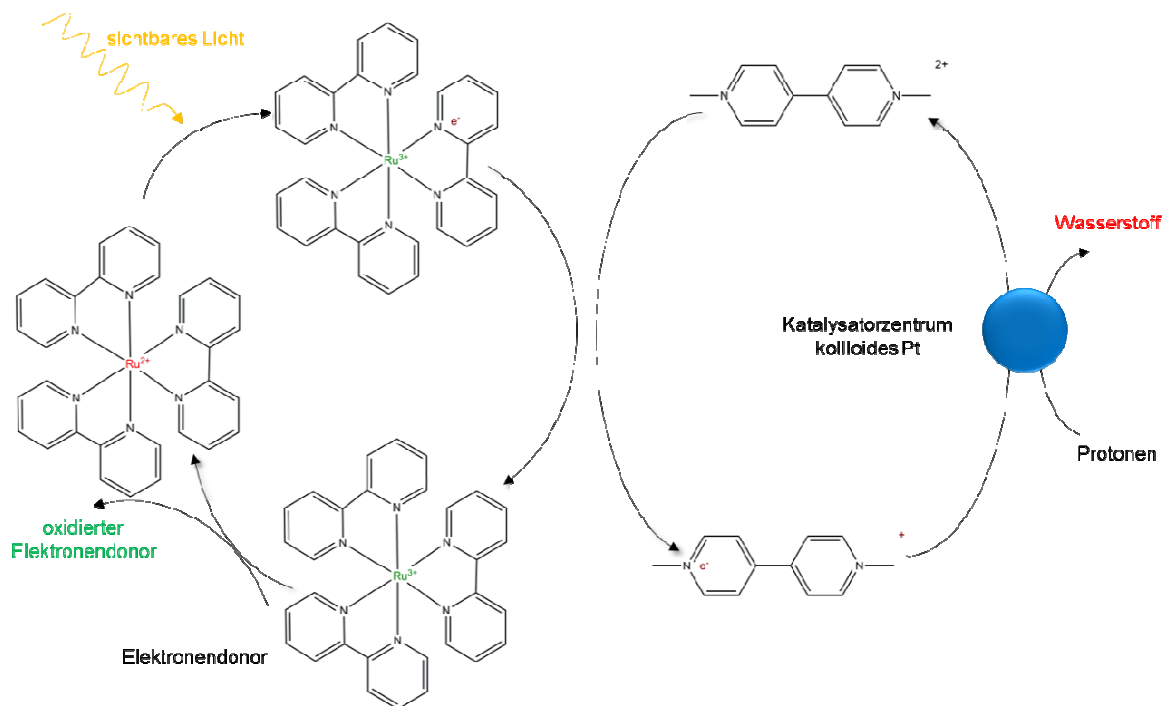
Substanzen, die den Katalysator schädigen. Pflanzen umgehen das Problem, indem sie ihre Katalysatoren ständig reparieren und ersetzen.<sup>8</sup> Bereits 1972 konnten *Fujishima* und *Honda* zeigen, dass Wasser photokatalytisch an Titandioxid-Elektroden in seine Elemente gespalten wird.<sup>9</sup> Somit eröffnete sich erstmals die Möglichkeit, Wasserstoff direkt aus Wasser als „sauberen“ Energieträger zu gewinnen. Diese photokatalytische Wasserspaltung kann jedoch nur unter Verwendung von UV-Strahlung betrieben werden. Die Energie des Sonnenlichts bleibt somit weitgehend ungenutzt.

Erste Modelle, die das Prinzip der Photosynthese und den damit durch sichtbares Licht angeregten Elektronentransport verwirklichen, sind die Farbstoffsolarzellen. Anstelle des Chlorophylls werden hier vor allem Metallkomplexe mit dem Zentralmetall Ruthenium zur Lichtabsorption eingesetzt. Diese werden auf einem Halbleitermaterial, meist Titandioxid, fixiert. Farbstoffsolarzellen liefern anstelle von Kohlenhydraten Strom. Somit wird Licht auf chemischem Wege in elektrische Energie umgewandelt.<sup>10</sup>

Nach dem Prinzip der Farbstoffsolarzelle kann an ähnlichen Systemen, bestehend aus einem Farbstoff und einem Halbleitermaterial, Wasserstoff produziert werden. Durch dieses Energiemodell würde eine Wasserstoffquelle geschaffen werden, die von fossilen Energieträgern unabhängig ist. Die Rohstoffe dafür sind unbegrenzt vorhanden, wodurch sich das einzigartige Potential dieser Technologie ergibt. Bis jetzt stellt jedoch eine effiziente Wasserspaltung und dabei vor allem die Oxidation des Wassers ein großes Hindernis in der Entwicklung geeigneter Modelle dar.<sup>11</sup>

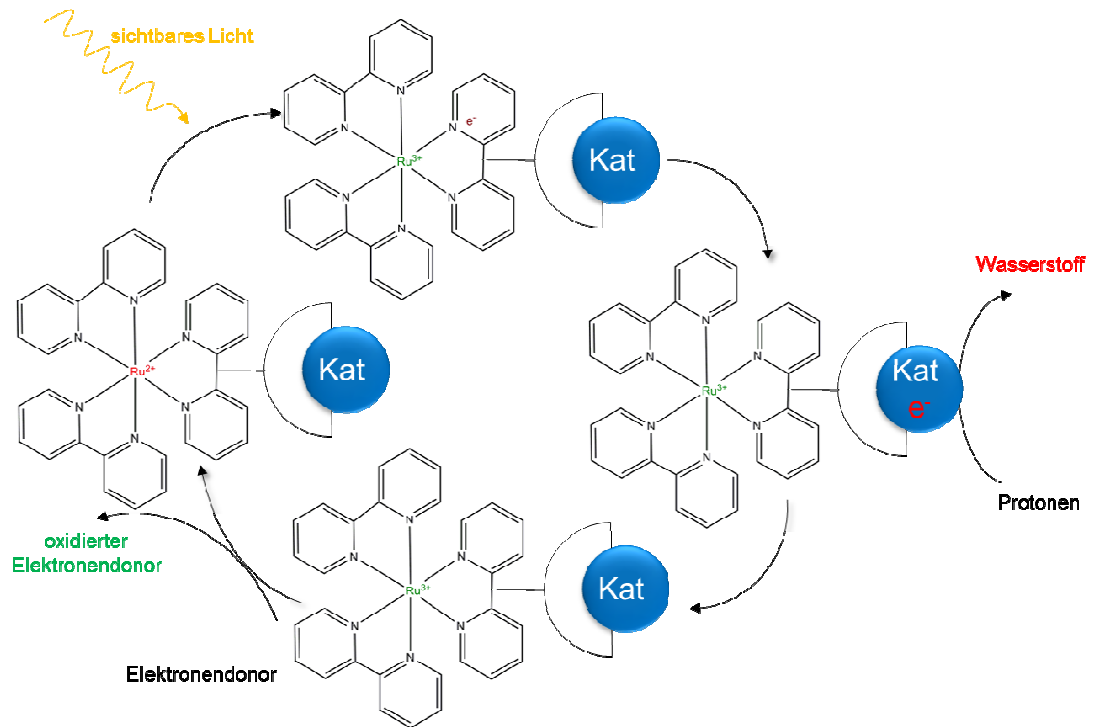
## 2 Problem- und Aufgabenstellung

Wie bereits beschrieben, werden photoinduzierte Elektronentransferprozesse, die zur Bildung von Wasserstoff aus Protonen dienen, als artifizielle Photosynthese bezeichnet. Diese H<sub>2</sub>-Darstellung kann durch homogene photokatalytische Reaktionen erreicht werden. Dabei wird Wasserstoff zum Beispiel an dem photoredoxaktiven Rutheniumkomplex [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> in Gegenwart eines Elektronendonors und eines Elektronenrelays sowie eines Katalysatormetalls gebildet.<sup>12,13</sup> Dieser Prozess wird auch als intermolekulare H<sub>2</sub>-Darstellung bezeichnet (Abbildung 2-1).



**Abbildung 2-1:** Reaktionsmechanismen der intermolekularen photokatalytischen H<sub>2</sub>-Darstellung.

Im Gegensatz dazu wird bei der intramolekularen Wasserstoffbildung mit supramolekularen Katalysatoren gearbeitet. Dabei verfügt der Rutheniumkomplex über einen zusätzlichen Brückenliganden, der eine direkte Verbindung zum Katalysatormetall herstellt (siehe Abbildung 2-2).<sup>14</sup>

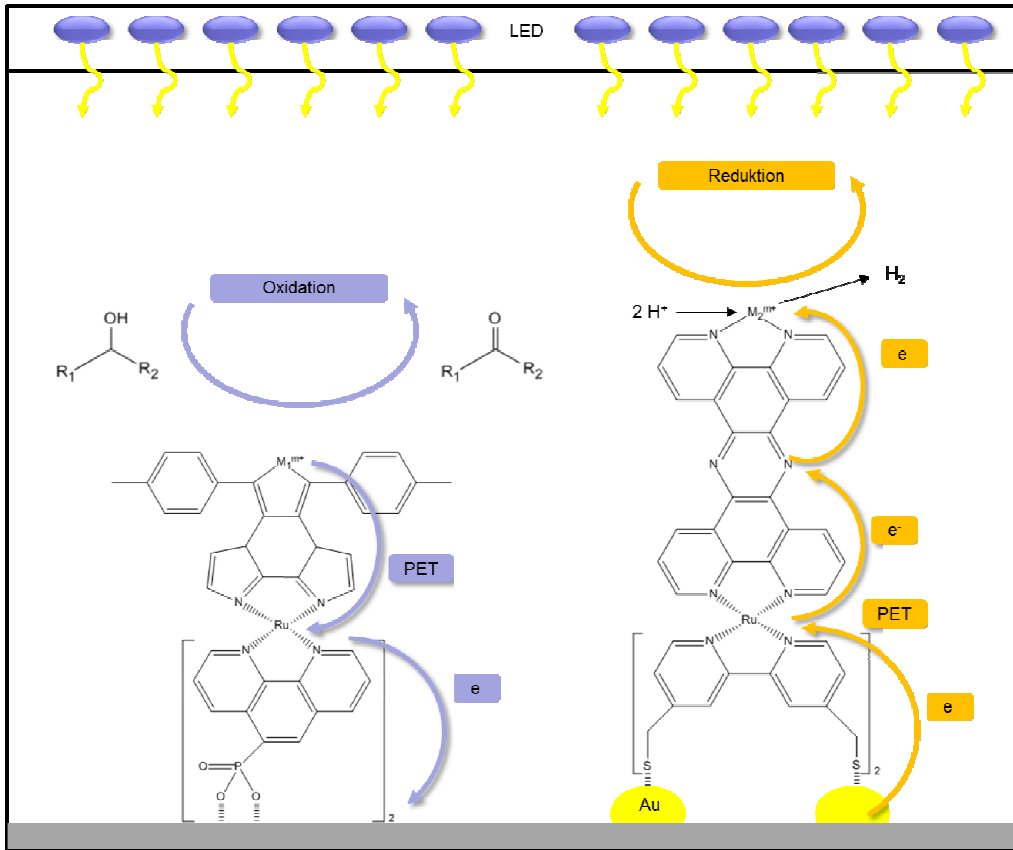


**Abbildung 2-2:** Reaktionsmechanismen der intramolekularen photokatalytischen H<sub>2</sub>-Darstellung.

Ein Nachteil der intermolekularen H<sub>2</sub>-Darstellung ist die Diffusionskontrolle jedes Reaktionsschrittes. Dadurch ist die Reaktion zur Wasserstoffbildung nur wenige Stunden nachweisbar. Weiterhin ist die Stabilität des verwendeten Rutheniumkomplexes stark beschränkt, so dass nur wenige Optimierungsmöglichkeiten angewendet werden können. Bei der intramolekularen Variante werden zurzeit noch geringe Umsatzzahlen an Wasserstoff beobachtet.

Ein Ansatz zur Erhöhung der Effizienz soll durch die Anbindung solcher supramolekularen Komplexe an Titandioxid geschaffen werden. Es entstehen dadurch heterosupramolekulare Einheiten. Durch die Adsorption an TiO<sub>2</sub> sollen langlebige ladungstrennte Zustände erreicht werden, wodurch unerwünschte Rekombinationsprozesse vermindert werden können.<sup>15,16</sup>

Auf Grundlage dieser Überlegungen kann die folgende Aufgabenstellung für diese Arbeit formuliert werden. Es soll ein heterogener Katalysator geschaffen werden mit dem in einem 1-Raum-Photoreaktor die Reduktion von Protonen unter gleichzeitiger Oxidation eines Alkohols durchgeführt werden kann (siehe Abbildung 2-3). Dadurch wären ein Elektronentransport über das Back-Bone-Metall und der Protonentransport in einer Lösung ohne Umwege möglich.



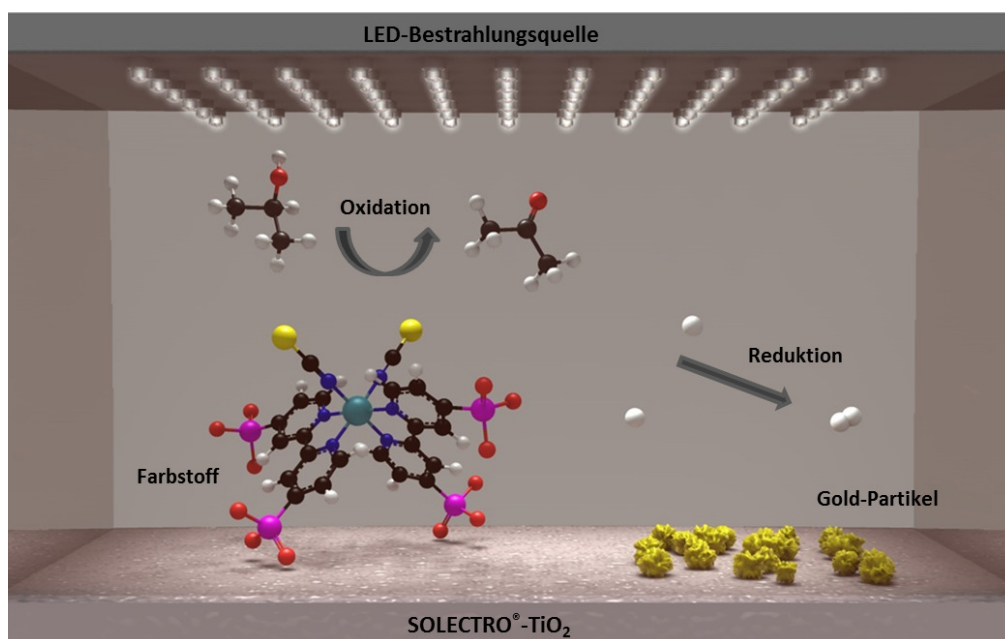
**Abbildung 2-3:** Photoreaktor mit zwei Photoredoxkatalysatoren, die eine gleichzeitige Oxidation eines Alkohols und eine Reduktion von Protonen zu Wasserstoff durch einen Photoelektronentransfer (PET) gewährleisten.

Substratmaterial für diesen Katalysator ist eine mit Gold modifizierte SOLECTRO®-Titandioxidschicht, auf der zwei Photoredoxkatalysatoren an verschiedenen Positionen aufgebracht werden können. Die Photoredoxkatalysatoren, welche auf Grundlage von Rutheniumkomplexen\* aufgebaut werden sollen, verfügen über unterschiedliche Ankergruppen, die eine Adsorption an der Oberfläche des Titandioxids und des Goldes erlauben. Beide Katalysatoren sind elektronisch entkoppelt. Der Photoredoxkatalysator 1 besitzt dabei Phosphonat- oder Carboxylatankergruppen, die eine Anbindung an freie Titandioxidstellen ermöglichen. Der Photoredoxkatalysator 2 dagegen verfügt über Thiolgruppen und kann somit nur auf den Goldpartikeln haften. Durch eine Optimierung und Anpassung des Photoredoxkatalysators und der Titandioxidschicht, könnte ein gerichteter Photoelektronentransfer gewährleistet werden, der die photokatalytische Oxidation und Reduktion ermöglicht. Weiterhin wäre zu klären, ob ein zweiter Rutheniumkomplex mit Thiolankergruppen für die Funktionsweise des ganzen Systems

\* Die zur Farbstoffsensibilisierung verwendeten Rutheniumkomplexe der Titandioxidschichten stammen von Kooperationspartnern. Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schicht.



notwendig ist oder ob Gold als katalytisches Zentrum für die Wasserstoffbildung bereits ausreichend ist und die Prozesse nach Abbildung 2-4 ablaufen können.



**Abbildung 2-4:** Photoreaktor ohne zweiten Photoredoxkatalysator.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil für die Umsetzung dieses Konzeptes stellt die Bestrahlungsquelle dar, welche notwendig ist um den ersten Photoredoxkatalysator anzuregen und somit die Elektronentransferprozesse in Gang zu setzen. Für die Anregung der Rutheniumkomplexe wird sichtbare Strahlung benötigt. Als Strahlungsquelle eignen sich vor allem Leuchtdioden (LED), welche in Arrays arrangiert sind. Die LEDs bieten eine nahezu homogene Strahlung, können an die Geometrie des Reaktors angepasst werden und ausgewählte Wellenlängen emittieren. Weiterhin besteht gegenüber klassischen Xenonbogen- oder Quecksilberdampflampen ein klarer Preisvorteil.

Um das Ziel der photokatalytischen Darstellung von Wasserstoff in einem solchen System zu erreichen, müssen verschiedene Teilbereiche untersucht und optimiert werden. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht als zentraler Bestandteil des Katalysators die SOLECTRO®-Titandioxidschicht, welche als Substratmaterial sowohl für die Farbstoffkomplexe als auch für die Goldpartikel dient. Daher kann zum einen die Titandioxidschicht durch geeignete Variation der Beschichtungsparameter modifiziert werden. Dabei ist zu klären, inwieweit neue Eigenschaften der modifizierten Schichten einen Einfluss auf die folgenden Untersuchungen besitzen.

Zum anderen können die farbstoffsensibilisierte Titandioxidschicht und das goldmodifizierte TiO<sub>2</sub>-System vor der Kopplung beider Komponenten getrennt untersucht werden. Durch photoelektrochemische Messungen kann die Elektroneninjektion vom

angeregten Farbstoffkomplex in das Leitungsband des Halbleiters gezeigt und optimiert werden. Es wird daher der erste Schritt des photoangeregten Elektronentransferprozesses beobachtet. Dabei wird vor allem der Fokus auf die  $\text{TiO}_2$ -Schicht gelegt und deren Einfluss durch Variationen untersucht.

Die Untersuchungen zur Wasserstoffentwicklung erfolgen zunächst an den goldmodifizierten Systemen durch UV-Bestrahlung. Auch muss der Einfluss des Substratmaterials SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid geklärt werden. Erst im letzten Schritt werden die beiden Teilsysteme zusammengeführt und anhand eines einfachen Modells die Funktionsweise zur Wasserstoffdarstellung am System Farbstoffkomplex/Titandioxid/Gold unter Einstrahlung von sichtbarem Licht untersucht.

Somit können die in Abbildung 2-5 gezeigten Teilschritte und ihre Abfolge für die geplanten Untersuchungen formuliert werden, an denen sich die Gliederung dieser Arbeit orientiert.



**Abbildung 2-5:** Darstellung des Arbeitsweges zum Aufbau eines Photokatalysators für die Wasserstoffdarstellung mit sichtbarem Licht.

Während der Untersuchung dieser vier Arbeitsschritte sollen gleichzeitig Optimierungen durchgeführt werden. Dabei ist zu klären, inwieweit sich die einzelnen Faktoren (Schichtcharakteristika, Komplexeigenschaften etc.) untereinander beeinflussen und ob die Optimierung nur einer Komponente unabhängig möglich ist.

### 3 Theoretischer Teil

Im Verlauf der Arbeit stellte sich heraus, dass die Untersuchungen und Optimierungsmöglichkeiten der photokatalytischen Wirksamkeit von Titandioxid sehr komplex sind. Daher soll in den folgenden Punkten dieses Abschnitts auf alle theoretischen Aspekte detailliert eingegangen werden, um die später folgenden Ergebnisse und Schlussfolgerungen im Zusammenhang sehen zu können.

#### 3.1 Grundlagen photokatalytischer Prozesse

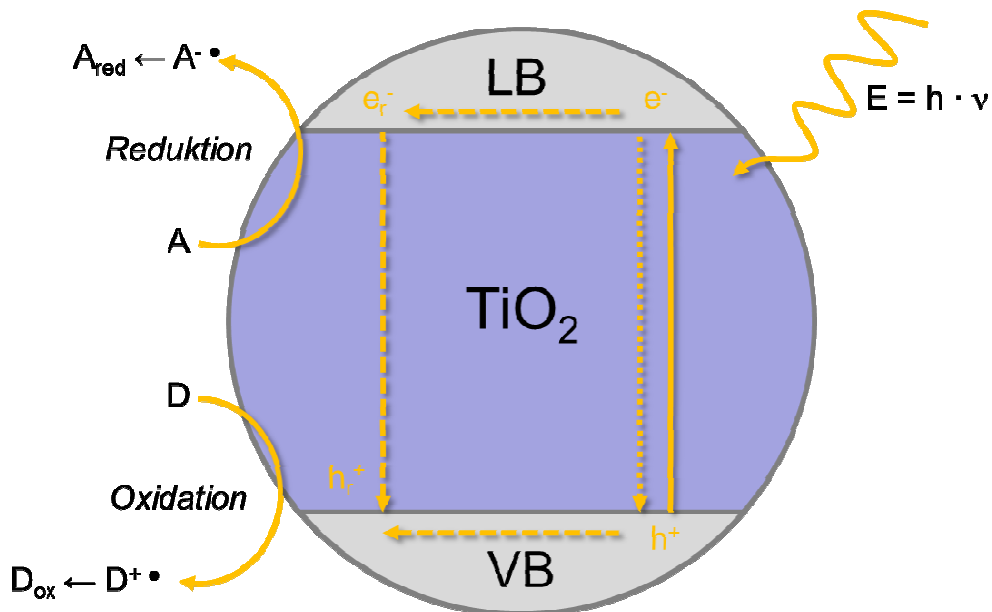
Nach *Palmisano* und *Sclafani*<sup>17</sup> ist ein photokatalytischer Prozess definiert als „ein katalytischer Prozess, bei dem mindestens ein Reaktionsschritt durch photogenerierte Elektronen-Loch-Paare hervorgerufen wird, welche an der Oberfläche eines halbleitenden Materials durch die Bestrahlung mit Licht definierter Wellenlänge entstehen.“ Generell wird der Begriff Photokatalyse auf beliebige chemische Prozesse bezogen, in denen die zugeführte Energie von der Bestrahlung mit Licht im UV- oder sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums stammt.<sup>18</sup> Die grundlegenden Mechanismen können mit dem Bändermodell erklärt werden. Die Bandlücke stellt ein charakteristisches Merkmal von halbleitenden Materialien dar. Sie beschreibt die Energiedifferenz ( $\Delta E_g$ ) zwischen Valenzband (VB) und Leitungsband (LB). Das Valenzband ist dabei das höchste, vollständig mit Elektronen besetzte Energieband, während das Leitungsband das niedrigste Energieband ohne Elektronen ist.<sup>19</sup> Tabelle 3-1 zeigt eine Übersicht verschiedener Photokatalysatoren und ihre dazugehörigen Energien der Bandlücken.<sup>20</sup>

**Tabelle 3-1:** Energien der Bandlücken von verschiedenen Photokatalysatoren.<sup>20</sup>

Photokatalysator	Energie der Bandlücke [eV]	Photokatalysator	Energie der Bandlücke [eV]
Si	1,1	ZnO	3,2
TiO <sub>2</sub> (Rutil)	3,0	TiO <sub>2</sub> (Anatas)	3,2
WO <sub>3</sub>	2,7	CdS	2,4
ZnS	3,7	SrTiO <sub>3</sub>	3,4
SnO <sub>2</sub>	3,5	WSe <sub>2</sub>	1,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1

Trifft Energie größer als  $\Delta E_g$  auf die Halbleiteroberfläche, so können Elektronen aus dem VB in das LB transferiert werden (siehe Abbildung 3-1). Dadurch kommt es zur Entstehung von Elektronen-Loch-Paaren. Diese entstandenen Ladungen können zur

Oberfläche des Photokatalysators wandern und dort mit Substraten Redoxreaktionen eingehen. Die Substrate müssen dabei geeignete Redoxpotentiale besitzen. So finden Oxidationen nur statt, wenn das Potential des VB positiver als das des Substrates ist. Die erzeugten Elektronen können Substrate reduzieren, wenn diese ein negativeres Potential als das LB besitzen.<sup>21</sup>



**Abbildung 3-1:** Schematische Darstellung der Abläufe an einem Photokatalysator nach der Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge.

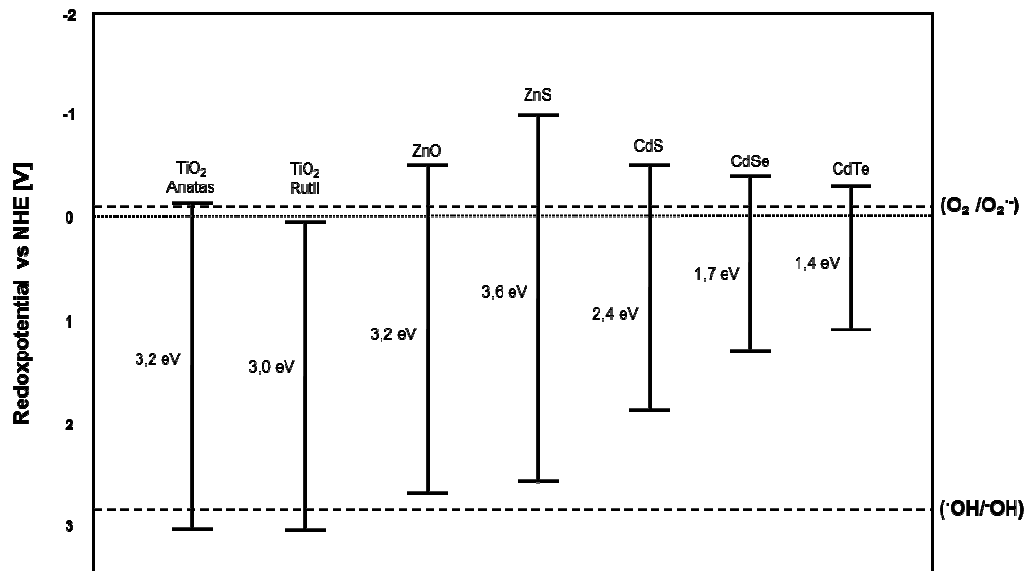
Neben diesen Redoxprozessen findet die Rekombination der generierten Ladungsträger statt. Diese Rekombinationsprozesse reduzieren die photokatalytische Aktivität deutlich. Eine gezielte Trennung der Ladungsträger ist daher notwendig. Diese Trennung wird unter anderem durch Defektstellen wie Sauerstofflücken in nanostrukturierten Oxiden, Dopanden oder Unreinheiten erreicht.

### 3.2 Titandioxid – Ein traditioneller Photokatalysator

Das am meisten untersuchte und zur Photokatalyse genutzte Metalloxid ist Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ). Es besitzt eine gute chemische Stabilität, ist ungiftig und weist eine günstige Lage von Valenz- und Leitungsband auf.  $\text{TiO}_2$  besitzt die drei kristallinen Phasen Anatas, Rutil und Brookit, wobei der Fokus der Forschung in Bezug auf die Photokatalyse auf den beiden erstgenannten liegt.

Das Redoxpotential des VB von beiden Formen, Anatas und Rutil, ist positiver als das des Redoxpaares  $\cdot\text{OH}/\text{OH}$  (Abbildung 3-2). Daraus resultiert die Oxidation von an den Photokatalysator adsorbiertem Wasser und Hydroxylgruppen, welche zur Bildung von

hochreaktiven Hydroxylradikalen führt. Die Generation dieser Radikale bildet die Grundlage für die photokatalytische Aktivität von  $\text{TiO}_2$  und ist Voraussetzung für die Oxidation von organischen Komponenten im Bereich der photokatalytischen Schadstoffbehandlung.



**Abbildung 3-2:** Darstellung der Redoxpotentiale und Bandlücken ausgewählter Halbleiter (nach 22).

Anatas wird als photokatalytisch aktivere Modifikation des Titandioxids angesehen.<sup>23,24</sup> Diese Annahme wird durch mehrere Faktoren gestützt. Der Hauptgrund ist in der unterschiedlichen Größe der Bandlücke beider Phasen zu finden. So besitzt das LB der Anatasmodifikation ein größeres negatives Redoxpotential als das des Rutil. Dadurch ist Anatas ein effektiveres Reduktionsmittel. So kann zum Beispiel molekularer Sauerstoff durch Bestrahlung von Anatas zu Superoxidradikalen reduziert werden, wohingegen eine Reduktion an Rutil nicht möglich ist.

Die Ursache für die verschiedenen Bandlücken von Anatas und Rutil ist in ihrer Struktur zu finden. Diese besteht bei beiden Modifikationen aus in Ketten angeordneten  $\text{TiO}_2$ -Oktaedern. Unterschiede zwischen den Strukturen finden sich in der Verzerrung der Oktaeder und der Anordnung der Oktaederketten. So sind im Anatas die einzelnen Oktaeder über deren Eckpunkte miteinander verknüpft, wohingegen die Verknüpfung im Rutil über die gemeinsamen Ketten stattfindet.<sup>24</sup> Weiterhin ist die Ti-Ti-Bindungslänge in der Anatasmodifikation größer als im Rutil, wohingegen die Ti-O-Bindung kürzer ist.<sup>25</sup> Diese strukturellen Unterschiede führen zu verschiedenen Dichteverhältnissen, woraus die abweichenden elektronischen Strukturen der Energiebänder resultieren und die unterschiedlichen Reaktivitäten erklärbar sind.

Obwohl Anatas als photokatalytisch aktivste Modifikation beschrieben wird, hat sich eine Mischung aus Anatas und Rutil (AEROXIDE<sup>®</sup>  $\text{TiO}_2$  P25, Evonik Degussa GmbH) als

Referenzkatalysator etabliert. Diese Mischung besteht aus ca. 80 % Anatas und 20 % Rutil und zeigt eine unerwartet hohe Photoaktivität. Die Ursache hierfür ist immer noch ungeklärt. Möglicherweise führt die Co-Existenz beider Titandioxidphasen zu einem synergetischen Effekt, der die photokatalytische Aktivität steigert.<sup>26</sup>

Hauptanwendung der heterogenen Photokatalyse an Titandioxid liegt zum heutigen Zeitpunkt vor allem im Umweltbereich, wie beispielsweise in der Luft- und Wassereinigung.<sup>27,28,29,30</sup> Hierbei werden schädliche organische Stoffe an  $\text{TiO}_2$  oxidiert. Durch die zunehmenden Umweltprobleme nimmt die Attraktivität dieses Fachgebiets immer mehr zu.

### 3.3 Beeinflussung der photokatalytischen Aktivität von Titandioxid

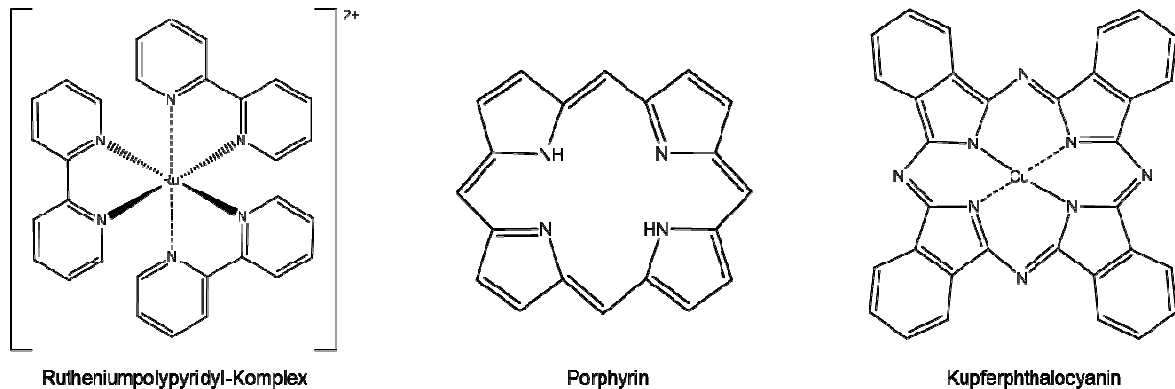
Wie bereits beschrieben, besitzt Titandioxid in seiner Anatasmodifikation eine Bandlücke von ca. 3,2 eV (vgl. Tabelle 3-1). Diese relativ große Bandlücke führt zu einer Absorptionsbande, die bei etwa 350 nm beginnt und ihr Maximum bei ca. 365 nm erreicht.<sup>31</sup> Dadurch kann nur 5 % der Sonnenenergie von  $\text{TiO}_2$  absorbiert werden. Für die effektive Durchführung von photokatalytischen Reaktionen ist eine künstliche Strahlungsquelle nötig, die Licht im UV/A-Bereich aussendet. Deshalb liegt ein Forschungsschwerpunkt auf der Erhöhung der photokatalytischen Aktivität von Titandioxid und hier im Besonderen auf der Verschiebung des Absorptionsmaximums zur Aktivierung von  $\text{TiO}_2$  mittels sichtbaren Lichts.

Um diese Verschiebung in den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu erreichen, gibt es unterschiedliche Ansätze. Zum einen kann die Bandlücke durch die Addition einer zweiten Komponente modifiziert werden. Dabei handelt es sich unter anderem um einen organischen oder anorganischen Farbstoff. Weiterhin werden Kationen von Metallen oder Nichtmetalle wie Stickstoff und Kohlenstoff eingesetzt.<sup>32,33</sup> Wie aus der MO-Theorie abgeleitet werden kann, ist die Bandlücke abhängig von der Partikelgröße. Durch Reduktion der Teilchengröße bis in den Nanometermaßstab wird ein Punkt erreicht, an dem eine weitere Verkleinerung der Partikelgröße zu einer Verschiebung der Position von Valenz- und Leitungsband führt und somit die Bandlücke beeinflusst.<sup>34</sup>

#### 3.3.1 Farbstoffsensibilisierung zur Nutzung von sichtbarem Licht

Großer Forschungsaufwand wird mit der Untersuchung zur Farbstoffsensibilisierung von halbleitenden Oxiden mit organischen und anorganischen Farbstoffen betrieben. Zu den organischen Farbstoffen zählt beispielsweise Erythrosin B<sup>35,36</sup>. Ein typischer Vertreter der anorganischen Farbstoffe ist *cis*-Dithiocyanato-bis(2,2'-bipyridin-4,4'-dicarbonsäure)Ru(II),

besser bekannt als N3.<sup>37,38,39</sup> In der Literatur findet sich eine Vielzahl an potentiellen Farbstoffen für eine Sensibilisierung von Titandioxid. Dabei erwiesen sich vor allem Übergangsmetallkomplexe, die ein Polypyridylsystem [Ru(II)], Porphyrine oder Phthalocyanine [Zn(II), Mg(II), Al(III), Cu(II)]<sup>40,41</sup> als Ligand tragen als besonders gut geeignet. (siehe Abbildung 3-3).



**Abbildung 3-3:** Strukturbeispiele für einen Rutheniumpolypyridyl-Komplex, Porphyrinligand und Kupferphthalocyanin-Komplex.

Das Prinzip der Farbstoffsensibilisierung beruht auf der Adsorption von sichtbarer Strahlung durch den auf der Oberfläche von Titandioxid aufgebracht Farbstoff. Dadurch werden angeregte Zustände im Farbstoff generiert, aus denen Elektronen in das Leitungsband des Halbleiteroxids übertragen werden. Somit ist es möglich, auch sichtbares Licht für die Photokatalyse an Titandioxid zu nutzen. Für eine effektive Elektroneninjektion vom Farbstoff in das Energieband des  $\text{TiO}_2$ , muss der angeregte Zustand des Farbstoffs über dem LB des Oxids liegen.<sup>42</sup> Weiterhin sollte er stark mit Titandioxid interagieren, so dass eine schnelle und effektive Elektroneninjektion gewährleistet ist.

Eine Hauptanwendung für die Farbstoffsensibilisierung von Halbleiteroxiden liegt in der Farbstoffsolarzelle, auch Grätzelzelle genannt, welche im Abschnitt 3.4 genauer erläutert wird.

### 3.3.2 Steigerung der photokatalytischen Aktivität durch die Oberflächenbeladung mit Metallen

Die photokatalytische Aktivität eines Katalysators ist nicht nur von seiner Bandlücke abhängig. Diese bestimmt den Bereich im elektromagnetischen Spektrum, in dem der Photokatalysator aktiv ist. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Lebenszeit der unter Einstrahlung von Licht generierten Elektronen und Löcher. Die Beladung der Katalysatoroberfläche mit Metallen kann die photokatalytische Aktivität signifikant

beeinflussen, da die Ladungstrennung der generierten Elektronen-Loch-Paare verbessert und somit Rekombinationsprozesse vermindert werden.

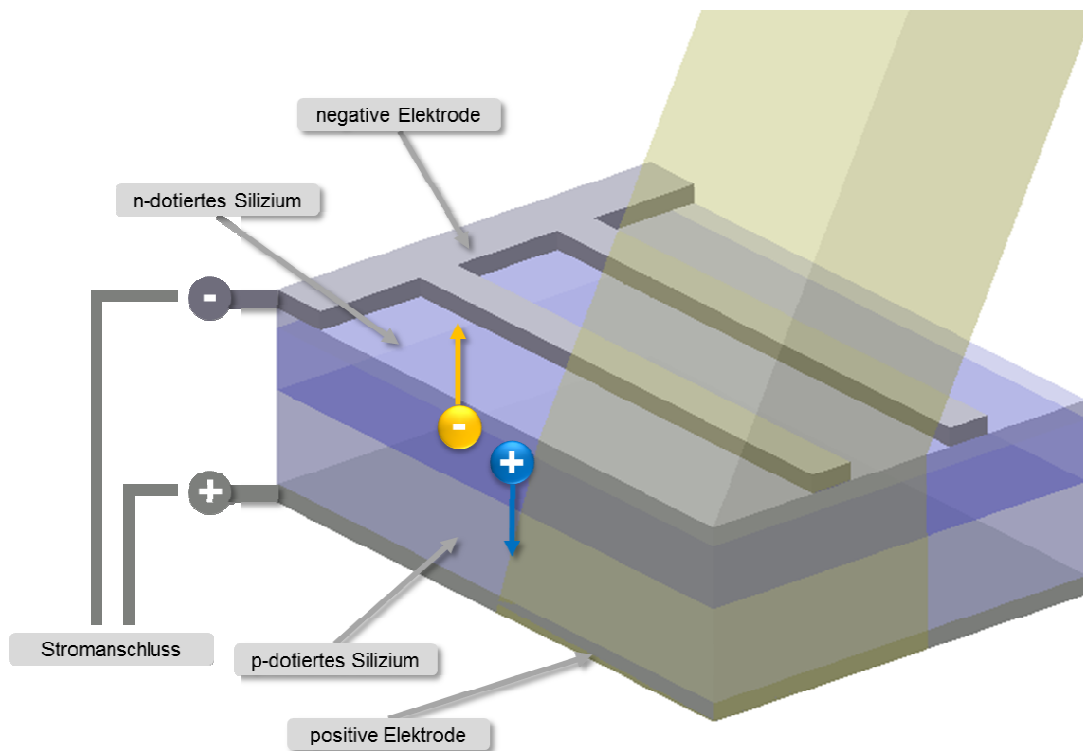
Um eine Erklärung für diesen Sachverhalt zu finden, soll an dieser Stelle der Begriff des Fermi-Niveaus eingeführt werden. Dabei handelt es sich um das Energieniveau, bei dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons gleich  $\frac{1}{2}$  ist. Bei Halbleitern liegt es generell in der Bandlücke und befindet sich in einem undotierten Halbleiter genau in der Mitte zwischen Valenz- und Leitungsband. Wenn Metall und Halbleiteroxid direkten Kontakt besitzen, sollte das Fermi-Niveau eines Metalls unterhalb dem des Titandioxids liegen. Dadurch entsteht ein Elektronenfluss von  $\text{TiO}_2$  zum Metall, bis sich beide Energieniveaus angeglichen haben. Beim Titandioxid kommt es zu einer Verbiegung der Bänder, wodurch eine sogenannte Schottky-Barriere entsteht. Diese Schottky-Barriere verhindert den Rückfluss der Elektronen, sodass es zu einer effizienten Ladungstrennung kommt, die zu einer gesteigerten photokatalytischen Aktivität führen kann.<sup>43</sup>

Eine Metallbeladung von Halbleiteroxiden wird vor allem in der photokatalytischen Wasserstoffdarstellung angewandt. Sie werden hier als Co-Katalysatoren bezeichnet, ohne die eine Wasserstoffgewinnung an Titandioxid mittels Photokatalyse meist nicht möglich ist. Zum Einsatz kommen vor allem Edelmetalle wie Platin, Palladium und Gold.<sup>44,45</sup> Als preiswertere Alternative wird auch Kupfer betrachtet.<sup>46</sup>

### 3.4 Die farbstoffsensibilisierte Solarzelle

Grundlage für die Solarzellenentwicklung stellt die erste Erwähnung des photovoltaischen Effekts im Jahr 1839 durch Edmund Becquerel dar.<sup>47,48,49</sup> Dieser photovoltaische Effekt bildet die Basis für die Funktionsweise einer Solarzelle. Er beruht auf der Absorption von Sonnenlicht zur Generierung von separierten Ladungen, die zur Erzeugung eines elektrischen Stroms führen. In den Jahren 1940-1950 war es erstmals möglich, Halbleiter-Einkristalle herzustellen und erste Dotierungstechniken zu entwickeln. Dies führte erstmalig zur Herstellung funktionsfähiger Halbleitersolarzellen auf Siliziumbasis.<sup>50</sup>





**Abbildung 3-4:** Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer Siliziumsolarzelle [nach 51].

Diese bis heute bekannteste Solarzelle besteht aus dem Grundmaterial Silizium, welches verschiedenartig dotiert ist (Abbildung 3-4). Dadurch kommt es zur Entstehung einer p- und n-Schicht, die unterschiedliche elektrische Eigenschaften aufweisen. Es wird eine pn-Grenzschicht ausgebildet, die auch als Raumladungszone bezeichnet wird. Durch die Absorption von Photonen kommt es zur Generierung von Elektronen und positiv geladenen Löchern, die an der Raumladungszone getrennt werden und über einen äußeren Stromkreis genutzt werden können.<sup>52,53</sup> Siliziumsolarzellen besitzen derzeit Wirkungsgrade von bis zu 25 %. Dafür müssen jedoch die Zellen aus monokristallinem und hochreinem Silizium bestehen, was diese Technik sehr teuer macht.

Weiterhin existieren organische Solarzellen, auch Polymerzellen genannt. Die photoaktive Schicht besteht hierbei aus elektronenleitenden und lochleitenden Polymeren, welche zwischen einer positiven und einer negativen Elektrode angeordnet sind. Die Vorteile einer solchen Zelle liegen in ihren billigen Produktionskosten und ihrer im Vergleich zur Siliziumsolarzelle hohen mechanischen Flexibilität.

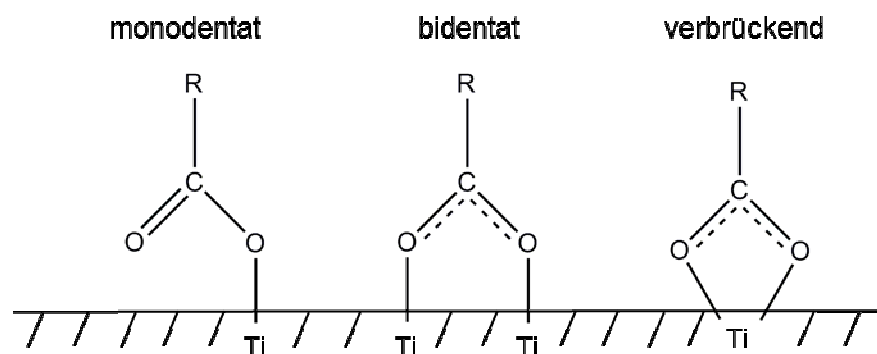
Eine dritte Art von Solarzellen stellt die farbstoffsensibilisierte Solarzelle (FSSZ) dar, die in den Jahren 1990/91 von *Grätzel et al.*<sup>37</sup> entwickelt wurde und daher auch den Namen Grätzel-Zelle trägt. Im Vergleich zu den Standard-Siliziumsolarzellen zeichnet sich eine farbstoffsensibilisierte Farbstoffsolarzelle durch ihre kostengünstige Fertigung und die Möglichkeit der Herstellung flexibler Formen aus. Dagegen steht jedoch eine deutlich geringere Effizienz der Lichtumwandlung in elektrische Energie. So liegt der

Wirkungsgrad einer traditionellen Siliziumsolarzelle bei ca. 25 %, wenn diese aus hochreinem Silizium besteht. Eine Farbstoffsolarzelle erzielt dagegen einen maximalen Wirkungsgrad von etwa 11 %. Die Steigerung dieses Wirkungsgrads steht heute im Mittelpunkt vieler Forschungsarbeiten, um eine FSSZ konkurrenzfähig zur Silizium-solarzelle zu machen.

### 3.4.1 Aufbau einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle

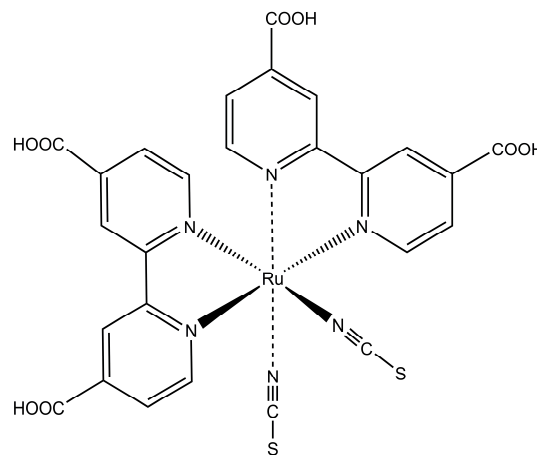
Eine farbstoffsensibilisierte Solarzelle besteht aus den drei grundlegenden Komponenten Substratmaterial, Farbstoff und Elektrolyt. Das Substratmaterial ist ein Halbleiteroxid, vorrangig Titandioxid. Dieses ist auf einer dünnen, transparenten und leitfähigen Schicht (TCO) aufgebracht, wobei es sich meist um Indium-Zinn-Oxid (ITO) handelt. Das Titandioxid sollte nanokristallin vorliegen und eine große spezifische Oberfläche besitzen, um große Mengen an Farbstoff zu adsorbieren.

Als Farbstoffe dienen hauptsächlich Komplexverbindungen. Daneben existieren FSSZ mit reinen organischen Farbstoffen zur Sensibilisierung. Bei den Komplexverbindungen findet man vorrangig Ruthenium als komplexbildendes Metall. In der Literatur werden aber ebenso Komplexe mit Kupfer, Osmium und Eisen genannt.<sup>54,55,56</sup> Für den Einsatz eines Farbstoffs in einer FSSZ muss dieser wichtige Voraussetzungen erfüllen. Zum einen muss er über eine oder mehrere geeignete Ankergruppen verfügen. Die Ankergruppe ist hauptverantwortlich für die feste Anbindung des Komplexes auf der Titandioxidoberfläche sowie eine wirksame Elektroneninjektion (siehe Funktionsweise einer Farbstoffsolarzelle, Abschnitt 3.4.2). Im Falle einer FSSZ findet diese Anbindung meistens über Carbonsäure- oder Phosphonsäuregruppen statt. Dabei kann die Anbindung einer Ankergruppe an das Titandioxid unterschiedlich verlaufen. Im Fall einer Carbonsäuregruppe kann diese monodentat, bidentat oder verbrückend an der Oberfläche des Halbleiters binden (Abbildung 3-5).



**Abbildung 3-5:** Verankerungsmöglichkeiten einer Carbonsäuregruppe an Titandioxid (nach 57).

Für die Entwicklung eines geeigneten Farbstoffs ist die Lage der Molekülorbitale im Farbstoff entscheidend. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) muss für eine wirksame Ladungsinjektion ausreichend hoch liegen und zwar über dem Leitungsband des Titandioxids. Dagegen sollte das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) tief liegen, unter dem Redoxpotential des Elektrolytsystems, damit dieses den Farbstoff nach erfolgter Anregung durch Reduktion in den Ausgangszustand zurückführen kann. Zusätzlich sollte der Metallkomplex über einen hohen Extinktionskoeffizienten und ein breites Absorptionsfenster im sichtbaren Bereich des Lichts verfügen, damit möglichst große Lichtmengen absorbiert werden können. Der am häufigsten eingesetzte Rutheniumfarbstoff ist *cis*-Dithiocyanato-bis(2,2'-bipyridin-4,4'-dicarbonsäure)Ru(II) (N3), wodurch er oftmals als Referenzfarbstoff bei der Weiterentwicklung und Optimierung neuer Farbstoffsysteme herangezogen wird.



**Abbildung 3-6:** Chemische Struktur des Standardfarbstoffes *cis*-Dithiocyanato-bis(2,2'-bipyridin-4,4'-dicarbonsäure)Ru(II) (N3).

Wie in Abbildung 3-6 zu sehen ist, verfügt N3 über Carbonsäurefunktionen, welche als Ankergruppen zur Anbindung an  $\text{TiO}_2$  fungieren. Die zwei Bipyridylliganden steuern die photophysikalischen Eigenschaften und die Ligandumgebung. Die Thiocyanatgruppen sorgen für eine gute Wechselwirkung mit dem Elektrolyten.

Als Standardelektrolytsystem wird das Redoxpaar Iodid/Triiodid verwendet. Dieses sorgt für eine optimale und schnelle Reduktion des nach Lichtanregung oxidierten Farbstoffes und ist daher trotz einiger Nachteile das meist angewendete Elektrolytsystem. Zu den Nachteilen zählen u.a. die hervorgerufene Korrosion von umgebenden Materialien aufgrund der Aggressivität der Komponenten und die nicht gewährte Langzeitstabilität des Elektrolyten, da dieser Zersetzungsprozessen unterliegt. Weiterhin zeigt das Redoxpaar Iodid/Triiodid eine rotbraune Farbe, wodurch der Lichtdurchtritt im System und damit die Effizienz der Zelle verringert wird. Neue Ansätze für die Weiterentwicklung und Verbesserung des Elektrolytsystems liegen in der Verwendung von ionischen Flüssig-

keiten sowie der Einsatz „fester“ Elektrolyte wie Gele oder Polymere.<sup>58,59,60,61</sup> Bei der Weiterentwicklung flüssiger Elektrolyte wird sich vorrangig mit Selenocyanaten, Thiocyanaten und Cobaltkomplexen beschäftigt.<sup>62</sup> Alle diese Variationen reichen jedoch in ihrer Effektivität nicht an das bisher als Standardelektrolytssystem fungierende Iodid/Triiodid heran.

### 3.4.2 Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle

Die Funktionsweise einer FSSZ ist in Abbildung 3-7 schematisch dargestellt. Durch Lichteinfall wird der auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche adsorbierte Farbstoff angeregt. Dabei geht der Farbstoff vom  $S_0$ -Grundzustand in einen höheren  $S^*$ -Zustand über. Aus diesem angeregten Zustand kann der Farbstoff Elektronen in das Leitungsband des Titandioxids injizieren, welche durch das Halbleitermaterial über Diffusionsprozesse zur leitenden TCO-Schicht transportiert werden ( $k_1$  und  $k_3$ ). Durch die Ladungsinjektion wird ein oxidiertes Farbstoff gebildet, welcher durch den Redoxelektrolyten (auch Lochleitermaterial genannt) wieder reduziert werden kann ( $k_2$ ). Dabei wird aus Iodid Triiodid gebildet, welches an der Platinelektrode reduziert wird ( $k_4$ ). Der Stromkreis ist somit geschlossen.

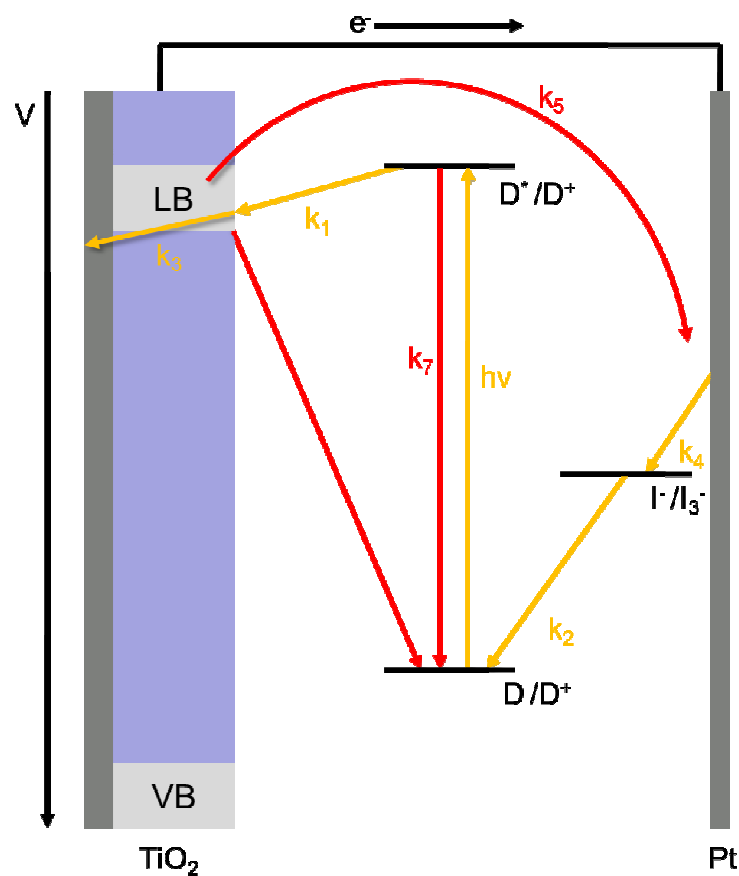


Abbildung 3-7: Schema einer Farbstoffsolarzelle; D = Farbstoff (nach 63).

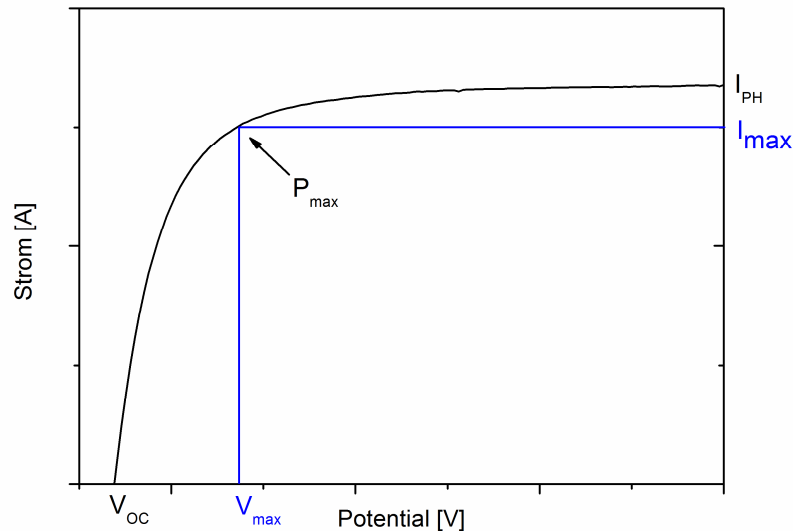
Neben den wirksamen Prozessen unterliegt die Zelle bestimmten Deaktivierungsmechanismen, die die Effizienz einer FSSZ mindern. So kann es zu einer Ladungsrekombination mit dem Redoxelektrolyten kommen ( $k_5$ ). Dabei werden die injizierten Elektronen noch vor dem Transport durch das Titandioxid zur TCO-Schicht abgefangen und reduzieren das Triiodid zu Iodid. Weiterhin kann das Elektron mit dem oxidierten Farbstoff rekombinieren ( $k_6$ ), wodurch die Rückreaktion der Elektroneninjektion stattfindet. Als letzter möglicher Deaktivierungsprozess kann die Regeneration des oxidierten Farbstoffs durch den Zerfall des angeregten Zustandes stattfinden ( $k_7$ ).<sup>63,64</sup>

Die Elektroneninjektion vom angeregten Farbstoffkomplex in das Leitungsband des Titandioxids erfolgt in wenigen Femtosekunden. Dadurch ist dieser Prozess gegenüber Deaktivierungsprozessen bevorteilt. Auch die Reduktion des oxidierten Farbstoffkomplexes durch die Iodid-Ionen des Redoxelektrolyten benötigt nur einige Nanosekunden. Dagegen läuft die Ladungsrekombination der Elektronen mit dem oxidierten Komplex in Millisekunden ab und ist somit gehemmt.

### 3.4.3 Charakterisierung einer Farbstoffsolarzelle – Photostromuntersuchungen

Die Charakterisierung einer FSSZ erfolgt durch die Bestrahlung der Zelle mit Licht eines definierten Wellenlängenbereichs und der Aufzeichnung des resultierenden Stroms, auch Photostrom ( $I_{ph}$ ) genannt. Aus diesen photoelektrochemischen Untersuchungen, welche die Funktionsweise der FSSZ charakterisieren, lassen sich charakteristische Kenngrößen einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle oder eines Modells einer FSSZ anhand von den entstehenden Strom-Spannungskurven ableiten (siehe Abbildung 3-8).

Dabei wird der Photostrom als der entstehende maximale Strom definiert, wenn unter Beleuchtung der Zelle Kurzschlussbedingungen vorherrschen, d.h. die Spannung null ist. In der Strom-Spannungskurve stellt dieser Wert den Schnittpunkt mit der Abszisse dar. Wenn der Gesamtstrom der Zelle gleich null ist, so wird die maximale Spannung erreicht. Sie wird auch als Leerlauf- oder Photospannung  $V_{oc}$  definiert. Die Leerlaufspannung beschreibt die Energiedifferenz zwischen dem Potential des Iodid/Triiodid-Redoxpaares und dem Fermi-niveau des Halbleitermaterials. Aus der Strom-Spannungskurve lässt sich die Leerlaufspannung am Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinate ablesen.



**Abbildung 3-8:** Schematische Darstellung einer Strom-Spannungskurve als Ergebnis von Photostromuntersuchungen.\*

Das größtmögliche Produkt aus Strom und Spannung kennzeichnet den maximalen Leistungspunkt ( $P_{\max}$ ). In ihm ist der Füllfaktor (FF) der Zellen am größten. Der Füllfaktor berechnet sich nach Gleichung 2-1.

$$FF = \frac{I_{\max} \cdot V_{\max}}{I_{ph} \cdot V_{OC}} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Er beschreibt die Form eines Rechtecks und gibt dessen maximale Fläche unter der Strom-Spannungskurve an. Aus den genannten Größen lässt sich nach Gleichung 2-2 die Gesamteffizienz der Zelle nach folgender Formel berechnen:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{Licht}}} = \frac{I_{\max} \cdot V_{\max}}{P_{\text{Licht}}} = \frac{I_{ph} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{\text{Licht}}} \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Die Gesamteffizienz gibt das Verhältnis zwischen der maximalen Leistung und der eingefallenen Strahlungsintensität ( $P_{\text{Licht}}$ ) an.

Eine weitere wichtige Kenngröße stellt der IPCE-Wert dar. Er beschreibt das Verhältnis von generierten Elektronen zu einfallenden Photonen bei einer definierten Wellenlänge und berechnet sich nach Gleichung 2-3.

\* Die Bezeichnungen  $V_{\max}$  und  $I_{\max}$  wurden aus der Literatur entnommen. Richtigerweise müssten jedoch die Bezeichnung  $V_{\text{opt}}$  und  $I_{\text{opt}}$  zur Berechnung  $P_{\max}$  verwendet werden, da die Werte  $V_{\max}$  und  $I_{\max}$  eigentlich  $V_{OC}$  und  $I_{ph}$  entsprechen.

$$IPCE = \frac{n_{el}}{n_{ph}} = \frac{h \cdot c \cdot I_{ph}}{e \cdot \lambda \cdot \Phi}$$

Gleichung 2-3

Dabei ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $I_{ph}$  der generierte Photostrom (bezogen auf die bestrahlte Fläche, daher wird hier die Photostromdichte zur Berechnung verwendet),  $\lambda$  die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts und  $\Phi$  die Lichtintensität. Mit Hilfe des IPCE-Werts kann eine direkte Aussage über die Wirkungsweise einer Zelle getroffen werden. Er dient dem Vergleich verschiedener Zellen untereinander.

### 3.5 Photokatalytische Darstellungsmethoden von Wasserstoff

Wasserstoff gilt als großer Hoffnungsträger für die Energiewirtschaft. Da seine Vorkommen auf der Erde allerdings nicht elementar sind, muss er aus wasserstoffreichen Verbindungen unter Energieaufwand dargestellt werden und wird daher auch als sekundärer Energieträger bezeichnet. Wasserstoff kann aus fossilen Brennstoffen, mittels Kernenergie oder mit Hilfe von erneuerbaren Energien gewonnen werden. Weithin gilt Wasserstoff als „sauberer“ Energielieferant. Dabei ist jedoch anzumerken, dass Wasserstoff immer nur so sauber ist wie die Primärenergie, aus der er stammt.<sup>65</sup> Die technische Herstellung erfolgt heutzutage zu einem Großteil aus fossilen Brennstoffen. So wird Wasserstoff unter anderem durch Dampfreformierung aus Erdgas oder Naphtha gewonnen. Eine alternative Darstellungsform bietet die Brennstoffzelle.

Die photokatalytische Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser beginnt mit den Arbeiten von *Fujishima* und *Honda*, welche die Wasserspaltung an einer Titandioxid-Photoanode unter Bestrahlung mit UV-Licht beschrieben haben.<sup>9</sup> Es handelt sich dabei um eine photoelektrochemische Zelle, in der die Oxidation und die Reduktion in zwei räumlich voneinander getrennten Halbzellen ablaufen. Beide Zellen sind nur durch einen äußeren Stromkreis und eine ionendurchlässige Membran miteinander verbunden. Die Wasserstoffbildung findet an der Platin-Gegenelektrode statt, nachdem die durch Anregung der Photoanode generierten Elektronen über den Stromkreis zur Kathode transportiert wurden. Ein solcher Aufbau garantiert die direkte Wasserspaltung mit Hilfe des Halbleiters Titandioxid.

Die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff ist eine endotherme Reaktion und benötigt eine freie Reaktionsenthalpie von 237 kJ/mol, was einem Potential von 1,23 eV entspricht (Gleichung 2-4).



Gleichung 2-4

Für die Reduktion und Oxidation des Wassers sind die Bandlücke und die Potentiale des Valenz- und Leitungsbandes des Photokatalysators entscheidend. Es zeigt sich, dass das Reduktions- und das Oxidationspotential von  $\text{H}_2\text{O}$  innerhalb der Bandlücke liegen müssen. Thermodynamisch ist die photokatalytische Spaltung von Wasser möglich, wenn das Potential des Leitungsbandes negativer als das des Wasserstoffs ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ) ist und die Kante des Valenzbandes ein positiveres Potential als des Redoxpaares  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  aufweist. Neben diesen thermodynamischen Voraussetzungen wird die photokatalytische Wasserspaltung von zahlreichen anderen Faktoren beeinflusst. Dazu zählen unter anderem Überspannungen, die Effektivität der Ladungstrennung, die Lebenszeit und Beweglichkeit der photogenerierten Ladungsträger.<sup>66</sup> Hinzu kommen reaktionstechnische Parameter, zu denen beispielsweise die Diffusion zählt.

Der photokatalytische Prozess der Wasserstoffbildung an Halbleitern kann wie folgt beschrieben werden: Durch die Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge würde es, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, zur Generierung von Elektronen-Loch-Paaren kommen. Wasser könnte dann mit den erzeugten, im Leitungsband befindlichen, Elektronen zu Wasserstoff reduziert werden. Gleichzeitig würde eine Oxidation des Wassers zu Sauerstoff an den produzierten Löchern stattfinden. Nach diesem Mechanismus kann an Titandioxid als Photokatalysator keine nennenswerte direkte photokatalytische Spaltung von Wasserstoff beobachtet werden. Ursache hierfür sind schnelle Rekombinationsprozesse und die begünstigte Rückreaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser. Eine Verbesserung der photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid wird daher durch die im Abschnitt 3.3 beschriebenen Methoden angestrebt. Vorrangig wird dabei auf eine Metallbeladung des Titandioxids gesetzt. Da eine Metallbeladung die beschriebenen Barrieren bei der photokatalytischen Wasserspaltung allerdings nicht komplett aufheben kann, werden dem Wasser Opfersubstanzen zugesetzt. Dabei handelt es sich um Elektronendonatoren, die durch die im VB befindlichen Löcher oxidiert werden und somit die Rekombinationsprozesse weiter verhindern. Es wird eine Vielzahl solcher Opfersubstanzen verwendet, die zu einer deutlichen Steigerung der photokatalytischen  $\text{H}_2$ -Bildung beitragen. Neben den am häufigsten eingesetzten Alkoholen findet man Säuren wie Oxalsäure und Ameisensäure, sowie EDTA, Glucose und Formaldehyd. Trotz der Zugabe dieser Opfersubstanzen, die eine Wasserstoffbildung ermöglichen, bleibt das Problem der direkten photokatalytischen Wasserspaltung ungelöst.

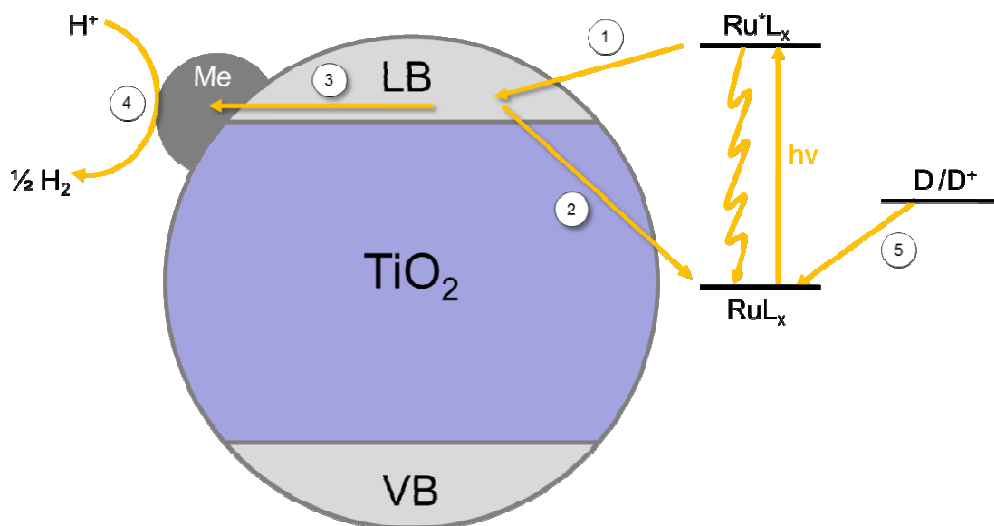
Mittels metallbeladener Titandioxidschichten ist es möglich, Wasserstoff aus Alkoholen oder Alkohol/Wasser-Mischungen zu gewinnen. Vorrangig wird dabei Methanol als Alkohol verwendet. Es dient, wie bereits beschrieben, als Opfersubstanz, da eine direkte Wasserspaltung nicht möglich ist. Aufgrund seines positiven Einflusses wird das auf der Titandioxidschicht befindliche Metall oft als Co-Katalysator bezeichnet. Als Co-



Katalysatormetalle kommen vor allem Palladium, Platin, aber auch Gold und Kupfer zum Einsatz.

Ähnlich dem Prinzip der Farbstoffsolarzelle, in denen der Farbstoff als „Antenne“ für die Sammlung von Lichtenergie dient (Abschnitt 3.4.1), können farbstoffsensibilisierten und mit Metallpartikeln belegte  $\text{TiO}_2$ -Schichten für die photokatalytische Wasserstoffdarstellung aus wässrigen Medien verwendet werden (siehe Abbildung 3-9).

Der Farbstoff wird durch eingestrahktes Licht in einen angeregten Zustand angehoben, aus dem er ein Elektron in das Leitungsband des Titandioxids injiziert. Dieses Elektron wandert durch den Halbleiter zu den Metallpartikeln. An diesen findet nach dem bereits dargestellten Prinzip die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff statt. Um den Farbstoff in seinen Grundzustand zurück zu führen, wird zusätzlich ein Elektronendonator in der Reaktionslösung benötigt. Wird für die photokatalytische Wasserstoffdarstellung an Titandioxid UV-Strahlung benötigt, kann mit einem solchen System das sichtbare Licht genutzt werden.



**Abbildung 3-9:** Mechanismus der durch Licht im sichtbaren Bereich induzierten  $\text{H}_2$ -Darstellung an farbstoffsensibilisierten und metallbeladenen  $\text{TiO}_2$ : 1. Elektroneninjektion vom angeregten Farbstoffkomplex; 2. Rückelektronentransfer; 3. Elektronenwanderung zu den Metallpartikeln (Me); 4. Reduktion von Protonen zu  $\text{H}_2$  an den Metallpartikeln; 5. Farbstoffregeneration durch einen Elektronendonator (nach 67).

Als Farbstoffe kommen, wie auch in der FSSZ, Rutheniumkomplexe zum Einsatz. Diese müssen ebenfalls über geeignete Ankergruppen verfügen, um eine Anbindung an das Titandioxid und eine effektive Elektroneninjektion zu gewährleisten. Da eine Verankerung der Farbstoffe über Carboxylatfunktionen in wässrigen Medien nicht stabil ist, wird als Alternative die Phosphonatankergruppe eingesetzt, da diese eine höhere Stabilität

gegenüber der Hydrolyse aufweist.<sup>67\*</sup> Als Elektronendonoren dienen Substanzen wie Methanol, Triethylamin und EDTA. Für die Metallbeladung wird vor allem das Edelmetall Platin vorgeschlagen.<sup>68,69,70</sup>

### 3.6 Herstellung von immobilisiertem Titandioxid

Für viele Anwendungen in der (Photo)Katalyse bringt eine Immobilisierung des Katalysators große Vorteile. So zeichnen sich feste Katalysatorschichten durch eine einfache Handhabung und gute Stabilitäten aus. Weiterhin entfällt ein meist aufwendiger Separationsschritt zur Katalysatorregenerierung nach dem Beenden der Reaktion.

Für die Präparation von immobilisiertem Titandioxid (geträgertem  $\text{TiO}_2$ ) kommen vor allem Dip-Coating-Verfahren<sup>71</sup> und Sol-Gel-Methoden<sup>72,73</sup> zum Einsatz. Weiterhin lassen sich solche Katalysatorschichten leicht durch CVD- und PVD-Verfahren herstellen.<sup>74,75</sup>

#### 3.6.1 Beschreibung des SOLECTRO<sup>®</sup>-Verfahrens

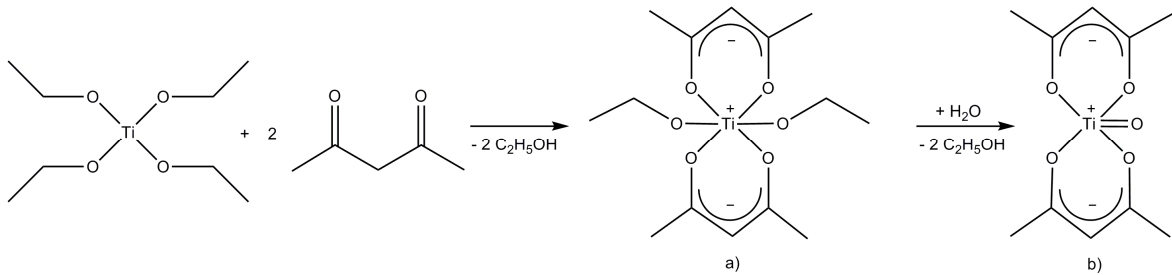
Das SOLECTRO<sup>®</sup>-Verfahren, welches 2000 durch Arbeiten von *Henning*<sup>76</sup> und *Käßbohrer*<sup>77</sup> an Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der FSU Jena entwickelt und über die Jahre optimiert wurde, bietet eine weitere Möglichkeit zur Abscheidung von Titandioxid auf festen Substratmaterialien. Als Trägermaterialien werden Metalle verwendet, die eine natürliche Oberflächenoxidschicht besitzen. Sie werden daher auch als Ventilmetalle oder sperrschichtbildende Metalle bezeichnet. Die SOLECTRO<sup>®</sup>-Methode zählt zu den Verfahren der anodischen Oxidation und wird bei Spannungen größer 100 V in einem wässrigen Elektrolytssystem durchgeführt. Das Standardelektrolytssystem, ebenfalls durch *Henning* entwickelt, zeigt die in Tabelle 3-2 dargestellte Zusammensetzung.<sup>76</sup>

**Tabelle 3-2:** Zusammensetzung des Standardelektrolyten E01 für den SOLECTRO<sup>®</sup>-Beschichtungsprozess.

Komponente	Konzentration[mol/L]
Tetraethylorthotitanat	0,05
Ammoniumacetat	0,013
Ammoniak, wässrig (25 %)	0,007
EDTA- $\text{Na}_2$	0,1
2-Propanol	0,65
Acetylaceton	0,5

\* Erste eigene Untersuchungen zur Stabilität von Carboxylat- und Phosphonatfunktionen zeigen jedoch, dass dies nur begrenzt gilt.

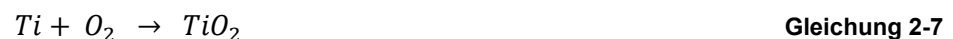
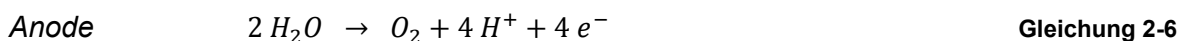
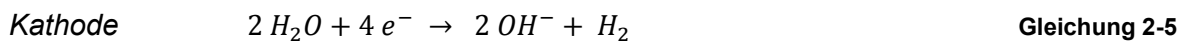
Vor der Beschichtung laufen im Elektrolyten die folgenden Prozesse ab: Als Titanquelle dient der Titanprecursor Tetraethylorthotitanat. Dieser bildet mit Acetylaceton unter Abspaltung von Ethanol das Titan(IV)-diethoxy-bisacetylacetonat als Zwischenstufe, das in der wässrigen Lösung weiter zum thermodynamisch stabileren Titanylacetylacetonat reagiert.<sup>78</sup>



**Abbildung 3-10:** Chemische Reaktion von Tetraethylorthotitanat mit Acetylaceton unter Bildung von Titan(IV)-diethoxy-bisacetylacetonat (a) als Zwischenstufe und Titanylacetylacetonat (b).<sup>78</sup>

EDTA, Ammoniak und Ammoniumacetat wirken in dem Elektrolytssystem als Puffergemisch, welches den pH-Wert der Lösung kontrolliert. Weiterhin wird angenommen, dass der Komplexbildner EDTA den entstehenden Titanylacetylacetonat-Komplex durch sterische Hinderung stabilisiert. Somit sind im gesamten Elektrolyten zwei Komplexbildner vorhanden (Acetylaceton und EDTA), die zur Bildung stabiler Komplexe mit geeigneten Kationen beitragen können. Im Elektrolytssystem wird der Metallkomplex durch das Acetylaceton gebildet, was mit Hilfe der starken Oxophilie des Titans und der Stabilität des Titanylacetylacetonats begründet wird.<sup>79</sup>

Der eigentliche Beschichtungsvorgang lässt sich in zwei charakteristische Phasen einteilen. In einer ersten Phase wird die natürliche Oberflächenoxidschicht verstärkt, indem die Spannung unter der für jedes Metall charakteristischen Zündspannung\* gehalten wird. Es bildet sich eine Sperrschicht aus. Dabei laufen an den Elektroden die nach Gleichung 2-5 bis Gleichung 2-7 dargestellten Reaktionen ab.

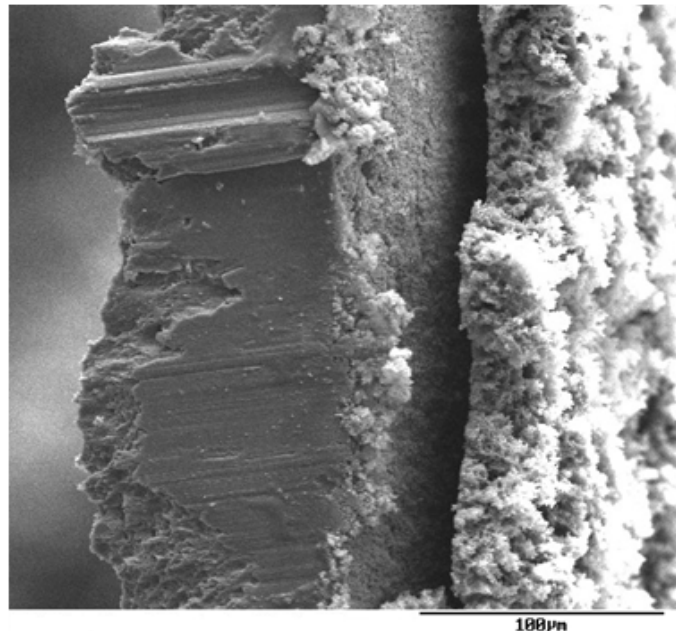


Erst nach dem Überschreiten der Zündspannung wird in einer zweiten Phase die eigentliche Titandioxidschicht auf dem Substratmaterial aufgebracht. Zu Beginn dieser Phase reagiert das im Elektrolyt befindliche Titanylacetylacetonat mit den in der ersten

---

\* Die Zündspannung beschreibt die Spannung, bei der die eigentliche Beschichtung des Substratmaterials mit Titandioxid beginnt.

Phase gebildeten Hydroxidionen, wodurch Acetylaceton abgespalten wird und ein negativ geladener Titankomplex entsteht. Dieser reagiert weiter zu einem Zwischenkomplex, welcher schließlich an der Anode zu Titandioxid kondensiert. Es entstehen nanokristalline Titandioxidschichten, die eine hoch poröse, korallenartige Struktur aufweisen, die auf eine hohe spezifische Oberfläche schließen lässt.<sup>78</sup>



**Abbildung 3-11:** REM-Aufnahme einer SOLECTRO®-TiO<sub>2</sub>-Schicht im Querschnitt: links im Bild das Substratmaterial Titan, darauf aufgewachsen rechts die poröse, korallenartige TiO<sub>2</sub>-Schicht.

Die Beschichtungsparameter variieren je nach verwendetem Substratmaterial. Als Standardsubstrat werden Titanbleche verwendet. Erfolgreiche Beschichtungen konnten aber auch auf Aluminiumblechen und -streckgittern, sowie auf leitfähigen Keramiken realisiert werden. Da die unterschiedlichen Substrate über verschiedene Zündspannungen verfügen, muss die Beschichtungsspannung jeweils angepasst werden (siehe Tabelle 3-3).

**Tabelle 3-3:** Beschichtungsparameter des SOLECTRO®-Prozesses für die Substrate Titan und Aluminium.

Beschichtungsparameter	Titan	Aluminium
Spannungsvorschub	10-30 V/s	10-30 V/s
Spannung	160-180 V	220-260 V
max. Stromstärke	10 A	20 A
Frequenz	1,5 kHz	1,5 kHz
Tastverhältnis	0,5	0,5

\* Die REM-Aufnahmen entstanden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkstoffwissenschaften, TU Bergakademie Freiberg

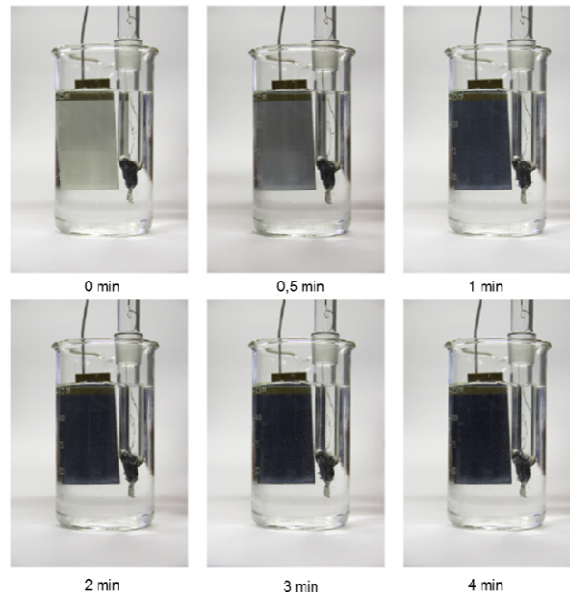
### 3.6.2 Metallbeladung von SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid

Wie in den Abschnitten 3.3.2 und 3.5 beschrieben, kann eine Metallbeladung von Titandioxid einen positiven Einfluss auf dessen photokatalytische Eigenschaften besitzen. Auch SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub> lässt sich mit den unterschiedlichsten Metallen versehen. Ein von *Saborowski*<sup>80</sup> und *Keil*<sup>81</sup> angewandtes Verfahren zur Aufbringung von Metallen auf die Oxidoberfläche ist die Photoabscheidung. Hierbei werden Metallkationen aus einer Metallsalzlösung durch Photoreduktion nach Gleichung 2-8 und Gleichung 2-9 abgeschieden.



Durch Einstrahlen von Licht, dessen Energie größer als die der Bandlücke von TiO<sub>2</sub> ist, werden nach den Prinzipien der Photokatalyse Elektronen-Loch-Paare generiert. Die entstandenen Elektronen können die in der Lösung vorhandenen Metallkationen zum elementaren Metall reduzieren, welches sich in Partikeln auf der Titandioxidoberfläche abscheidet.<sup>80</sup>

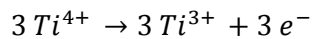
Eine weitere Methode zur Aufbringung von Metallen auf die Titandioxidoberfläche ist die elektrochemische Abscheidung. Wie bereits durch *Kriech*<sup>82</sup> beschrieben, lässt sich SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub> aufgrund seines metallischen leitfähigen Substratmaterials (meist Titan) als Elektrode schalten und in einem wässrigen Elektrolyten unter Anlegen einer Spannung reduzieren. Als Elektrolyt werden dabei Säuren wie Phosphorsäure oder Metallsalzlösungen mit kleinen Kationen wie Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> oder Na<sup>+</sup> eingesetzt. Während der Reduktion werden Ti(III)-Spezies gebildet, was sich anhand der blauen Verfärbung der Schichten verfolgen lässt (Abbildung 3-12).



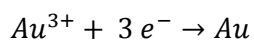
**Abbildung 3-12:** Reduktion von SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub> durch Anlegung einer Spannung in einem Elektrolyten.<sup>83</sup>

Werden diese reduzierten Schichten direkt im Anschluss in eine Metallprecursorlösung getaucht, so lässt sich das entsprechende Metall elementar auf der Titandioxidoberfläche abscheiden.

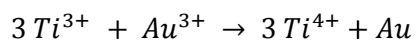
Bei der elektrochemischen Abscheidung laufen die durch Gleichung 2-10 bis Gleichung 2-12 formulierten Prozesse ab, welche hier exemplarisch für das Metall Gold dargestellt sind.



**Gleichung 2-10**

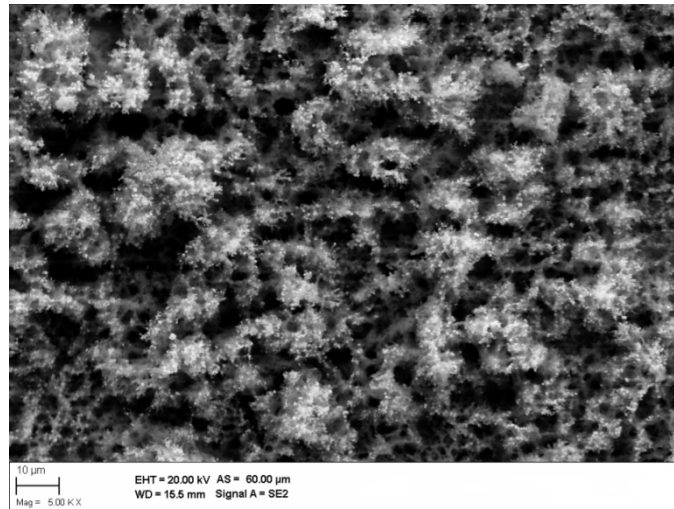


**Gleichung 2-11**



**Gleichung 2-12**

Gold scheidet sich demnach elementar auf der Titandioxidoberfläche ab, was anhand einer violetten Verfärbung der SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schichten verfolgt werden kann. Durch REM-Untersuchungen kann das Gold auf der Oxidoberfläche nachgewiesen werden (Abbildung 3-13).



**Abbildung 3-13:** REM-Aufnahme einer mit Gold beladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schicht.<sup>83</sup>

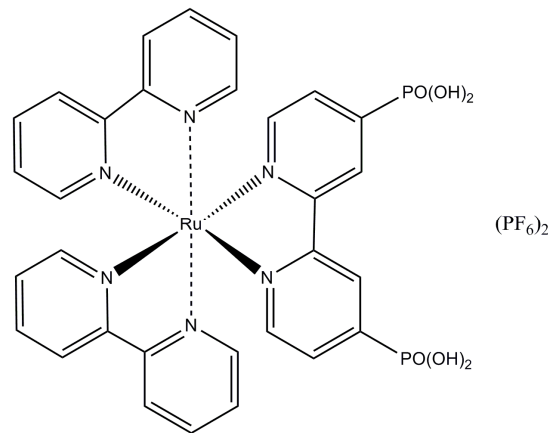
Es befindet sich dabei an den Spitzen der feinen, korallenartigen Verästelungen. Eine quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Goldgehaltes gelingt durch den Aufschluss des Goldes mit Königswasser und der anschließenden Analyse mittels ICP-MS.

Neben Gold wurden mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung auch Silber, Palladium und Platin erfolgreich aufgebracht. Durch dieses Verfahren lässt sich der Metallgehalt auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche durch Kontrolle der Reduktionszeit und der Beladungszeit reproduzierbar einstellen.<sup>83</sup>

### 3.7 Farbstoffsensibilisierung von Titandioxid

Wie in Abschnitt 3.3.1 bereits erwähnt, dient die Farbstoffsensibilisierung der Nutzung des sichtbaren Lichts für photokatalytische Reaktionen und Untersuchungen an Titandioxid. Der anorganische Farbstoff, welcher meist Ruthenium als Zentralmetall besitzt, muss über geeignete Ankergruppen für die Anbindung an das Halbleiteroxid verfügen.

Neben Carboxylatgruppen können auch Phosphonatfunktionen im Komplexmolekül für die Anbindung an die Titandioxidoberfläche dienen. Ein Strukturbeispiel für einen solchen Farbstoff mit Phosphonatankergruppen, der auch in dieser Arbeit verwendet wird, ist in Abbildung 3-14 dargestellt.



**Abbildung 3-14:** Strukturformel von Bis(2,2'-bipyridin)(2,2'-bipyridin-4,4'-diphosphonsäure)-Ru(II)-dihexafluorophosphat ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'-(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$ ) als Beispiel für einen Rutheniumkomplex mit Phosphonatankergruppen.

Aus der Literatur lässt sich entnehmen, dass Phosphonatsysteme besser auf Titandioxid haften und über einen weiten pH-Bereich stabil sind.<sup>67</sup>

Untersuchungen zeigen, dass zwei Carboxylatgruppen für eine Anbindung notwendig sind. N3 nutzt daher zwei seiner vier Ankergruppen bei der Sensibilisierung von  $\text{TiO}_2$ . Dagegen ist bei Phosphonatsystemen eine Ankerfunktion für eine stabile Adsorption ausreichend. Weitere Gruppen erhöhen die Bindungswahrscheinlichkeit nicht. Ein Vergleich zeigt, dass die Bindungskonstante eines Phosphonatkomplexes mit zwei Ankergruppen um eine Zehnerpotenz höher ist als für einen Carboxylatkomplex mit zwei entsprechenden Carboxylatfunktionen. Weiterhin zeigt sich, dass Phosphonatkomplexe über einen größeren pH-Bereich binden als bei den entsprechenden Rutheniumverbindungen mit Carboxylatankerfunktionen.<sup>84</sup> Ein Grund für die erhöhte Stabilität und Anbindungsfähigkeit der Phosphonatgruppe wird in der hohen Oxophilie dieser Ankergruppe gesehen, was zu einer verstärkten Affinität zu harten Säuren wie dem Ti(IV)-Zentrum im  $\text{TiO}_2$  führt.<sup>85,86</sup>

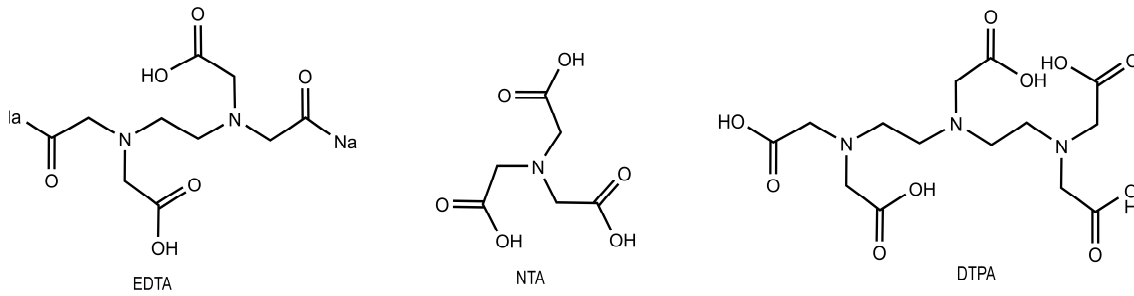


## 4 Die Titandioxidschicht als Substratmaterial – Herstellung neuer Schichtsysteme

Wie bereits in Abschnitt 3.6 beschrieben, besteht der Standardelektrolyt für die Titandioxidbeschichtung sperrschichtbildender Metalle nach dem SOLECTRO<sup>®</sup>-Verfahren aus einer anorganischen und einer organischen Komponente. Die organische Phase setzt sich aus Tetraethylorthotitanat, Acetylaceton und Isopropanol zusammen. Sie dient der Bereitstellung der Titanquelle und deren Löslichkeitsvermittlung. Die anorganische Komponente, bestehend aus dem Chelatbildner EDTA, Ammoniak und Ammoniumacetat, wirkt als Puffergemisch und ist sowohl für die Einstellung der Gesamtleitfähigkeit als auch für die Einhaltung eines definierten pH-Bereichs verantwortlich. Der pH-Wert des Elektrolyten sollte bei 6,5 liegen, um ein Ausfallen des sich bildenden Titanyl-acetylacetonato-Komplexes, welcher durch die Reaktion des Tetraethylorthotitanats mit Acetylaceton gebildet wird, zu verhindern. Das EDTA als zweiter Komplexbildner spielt im Elektrolytssystem nicht nur im Puffergemisch eine entscheidende Rolle. Es stabilisiert weiterhin den entstehenden Metallkomplex durch sterische Hinderung, so dass ein Ausfällen verhindert wird. Somit stellt EDTA eine essentielle Komponente im gesamten Elektrolytssystem dar.

### 4.1 Generierung neuer Beschichtungselektrolyte durch Variation des Komplexbildners

Durch Variation verschiedenster Chelatbildner, die anstelle von EDTA eingesetzt wurden, konnte *Grimm*<sup>79</sup> erstmals neue Titandioxidsysteme auf Grundlage des Standardverfahrens der SOLECTRO<sup>®</sup>-Beschichtung generieren. Dabei konnten für eine erfolgreiche Abscheidung von Titandioxid nach dem SOLECTRO<sup>®</sup>-Prozess NTA (Nitrilotriessigsäure) und DTPA (Diethylendiamminpentaessigsäure) für die Elektrolyt-herstellung eingesetzt werden.



**Abbildung 4-1:** Strukturformeln der für die SOLECTRO<sup>®</sup>-Beschichtung verwendeten Chelatbildner EDTA (links), NTA (Mitte) und DTPA (rechts).

NTA besitzt ähnliche Komplexierungseigenschaften wie EDTA und ist auch strukturell mit diesem eng verwandt. Es handelt sich ebenfalls um ein tertiäres Amin mit Acetatgruppen als Substituenten, wobei EDTA zusätzlich eine verbrückende Ethylenfunktion besitzt (Abbildung 4-1). Durch die Verwendung von DTPA und die damit ebenfalls erfolgreich durchgeführte Beschichtung, ist zu vermuten, dass das Strukturelement **[=N-CH<sub>2</sub>-COOH]** im Molekül des Komplexbildner notwendig ist. Darüber hinaus sind aber wahrscheinlich auch Chelateffekte entscheidend.

Weiterhin ist ersichtlich, dass die Zähigkeit des Chelatbildners keinen Einfluss auf den Beschichtungsvorgang ausübt. So können erfolgreich TiO<sub>2</sub>-Schichten aus einem Elektrolytssystem generiert werden, welches einen tetradenten (NTA), einen sechszähligen (EDTA) oder einen octadenten Liganden (DTPA) enthält.

Durch die Verwendung der unterschiedlichen Komplexbildner müssen die jeweiligen Beschichtungsparameter angepasst werden. So kann eine Titandioxidabscheidung in dem mit NTA hergestellten Elektrolyten (E02) erst bei Spannungen größer 200 V durchgeführt werden, während Elektrolytssysteme mit EDTA (E01) und DTPA (E03) schon beim Anlegen von 160 V geschlossene TiO<sub>2</sub>-Schichten liefern. Das Elektrolytssystem E03 zeigt die höchste Leitfähigkeit. Es muss daher darauf geachtet werden, dass die Beschichtungsspannung nicht größer 160 V gewählt wird.

Da EDTA, NTA und DTPA unterschiedliche Dissoziationskonstanten besitzen, muss die Konzentration an Ammoniak und Ammoniumacetat in der anorganischen Komponente des Elektrolyten angepasst werden. Dies ist für die Generierung eines gleichen End-pH-Wertes von 6,5 notwendig. Die Konzentration der Komplexbildner bleibt dabei konstant.

**Tabelle 4-1:** Übersicht über die Anpassung der Konzentration an Ammoniak und Ammoniumacetat in den Elektrolyten E01, E02 und E03 und die daraus resultierenden Gesamtleitfähigkeiten  $\sigma$ .<sup>79</sup>

Elektrolyt	Puffergemisch	$c(\text{NH}_3)$ [mol/l]	$c(\text{NH}_4\text{Ac})$ [mol/l]	$\sigma$ [mS/cm]
E01 (EDTA)	EDTA/NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Ac	0,007	0,013	11,4
E02 (NTA)	NTA/NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Ac	0,018	0,026	13,3
E03 (DTPA)	DTPA/NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Ac	0,021	0,039	17,1

Aus der Konzentrationsanpassung von Ammoniak und Ammoniumacetat resultieren unterschiedliche Leitfähigkeiten der drei Elektrolyte, da verschiedene Mengen an zur Verfügung stehenden Ladungsträgern in der Lösung vorhanden sind. Das Gesamtsystem muss eine Mindestleitfähigkeit von 10 mS/cm aufweisen, um einen kontinuierlichen Ladungstransport an die Grenzschicht Metall/Metalloxid/Elektrolyt zu gewährleisten. Die Gesamtleitfähigkeit darf aber auch einen gewissen Grenzwert nicht überschreiten, da dann der Beschichtungsvorgang in den Bereich der Lichtbogenentladung überführt wird und eine reproduzierbare Schichtbildung nicht mehr möglich ist. Für erfolgreiche TiO<sub>2</sub>-Abscheidungen nach dem SOLECTRO<sup>®</sup>-Prozess sollte die elektrische Leitfähigkeit daher zwischen 10-17 mS/cm liegen.

Auf Grundlage dieser Vorarbeiten wurden NTA und DTPA für die Generierung neuer Titandioxidsysteme ausgewählt, um deren Einfluss auf die photoelektrochemischen und photokatalytischen Eigenschaften zu untersuchen. Aufbauend auf den in diesen Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt die Schichtcharakteristika bestimmt.

## 4.2 Charakterisierung der generierten SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schichten

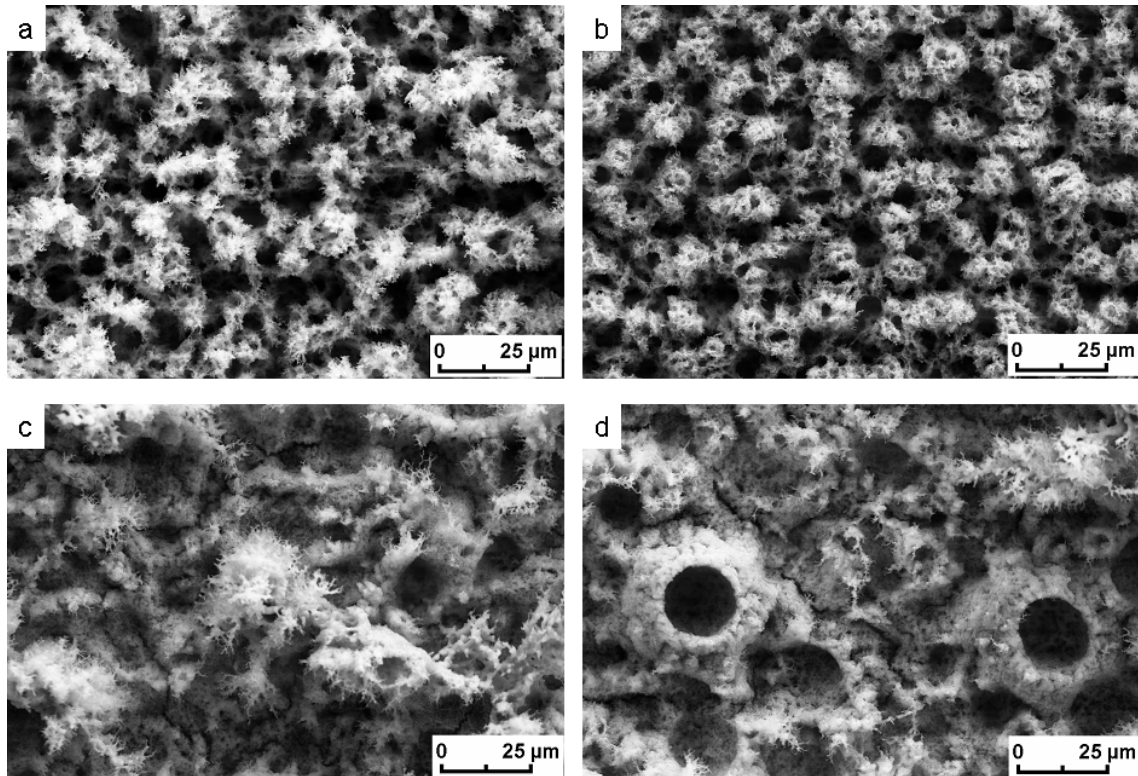
Die physikalischen und chemischen Untersuchungen der neu präparierten TiO<sub>2</sub>-Schichtsysteme zeigen signifikante Unterschiede in ihren Schichteigenschaften. Ein direkter Einfluss des verwendeten Komplexbildners zur Herstellung des Beschichtungselektrolyten kann somit angenommen werden.

Die betrachteten Titandioxidschichten werden im Folgenden mit den Bezeichnungen TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 aufgeführt. Dabei bezeichnet E01 EDTA, E02 NTA und E03 DTPA als verwendeten Chelatbildner bei der Herstellung des Elektrolyten. Für alle Schichten in dieser Arbeit wurde ausschließlich Titan als Substratmaterial verwendet.

### 4.2.1 Untersuchungen zur Schichtmorphologie

Die Standard-Titandioxidschichten TiO-E01 zeigen eine korallenartige, fein verzweigte Schichtstruktur (vgl. Abschnitt 3.6), die auf eine große Oberfläche schließen lässt.

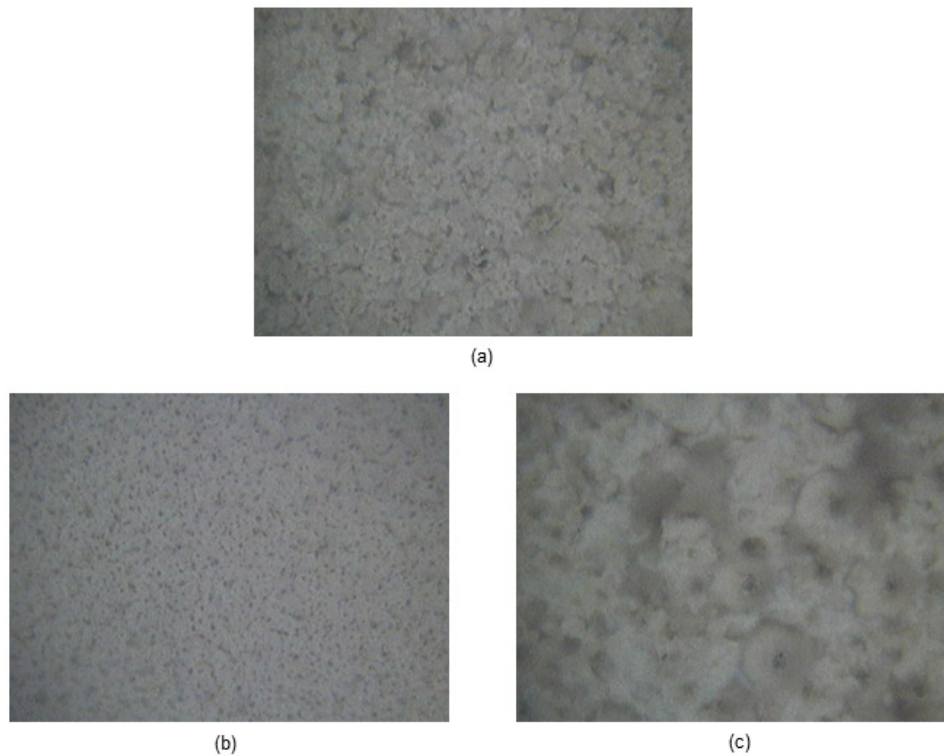
Dagegen weisen die Schichten TiO-E02 eine deutlich kompaktere Morphologie auf. TiO-E03-Systeme bilden eine inhomogene und teilweise gebrochene Schichtstruktur. So konnten mit Hilfe von REM-Untersuchungen unbeschichtete Bereiche und eine Kraterbildung auf der Substratoberfläche beobachtet werden (Abbildung 4-2).



**Abbildung 4-2:** REM-Aufnahmen zur Untersuchung der Schichtmorphologie von TiO-E01 (a), TiO-E02 (b) und TiO-E03 (c,d).

Ursache hierfür liegt in der hohen Gesamtleitfähigkeit des Elektrolyten E03 (17,1 mS/cm). Dadurch kommt es im Vergleich mit den beiden anderen Elektrolyten bereits zu Lichtbogenentladungen, wodurch sich die ungleichmäßige Bedeckung des Substratmaterials Titan erklären lässt.

Die Ergebnisse zur Schichtmorphologie können mit Hilfe von  $\mu$ -Raman-Untersuchungen bestätigt werden. Anhand der Aufnahmen kann die kompakte und homogene Struktur der TiO-E02-Schichten verdeutlicht werden (Abbildung 4-3b). Ebenso ist die Kraterbildung von TiO-E03 wiederzuerkennen (Abbildung 4-3c).



**Abbildung 4-3:**  $\mu$ -Raman-Aufnahmen der drei SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schichtsysteme: TiO-E01 (a), TiO-E02 (b) und TiO-E03 (c).

Anhand dieser Untersuchungen wird somit gezeigt, dass der Komplexbildner im verwendeten Elektrolyten bei der SOLECTRO<sup>®</sup>-Beschichtung indirekt die Schichtmorphologie steuert. Eine genaue Erklärung für diese Tatsache kann noch nicht gegeben werden. Möglicherweise sind hierfür Transportprozesse im Elektrolyten verantwortlich, die durch die Struktur des Chelatbildners beeinflusst werden.

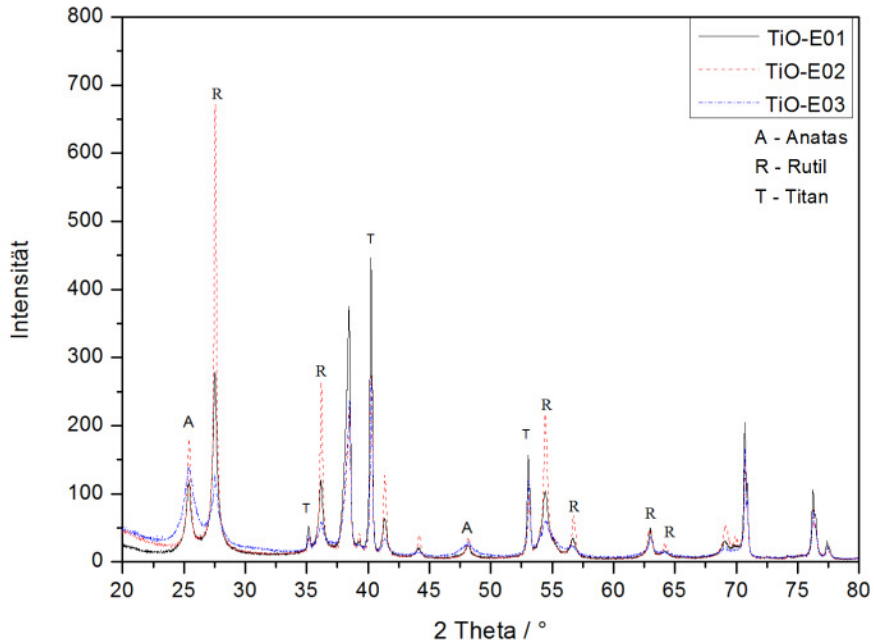
#### 4.2.2 Oberfläche und Phasenzusammensetzung der TiO<sub>2</sub>-Schichten

BET-Untersuchungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  zeigen, dass auch hier deutliche Unterschiede zwischen den Schichten TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 auftreten (Tabelle 4-2).

**Tabelle 4-2:** Spezifische Oberflächen der Schichtsysteme TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03.

SOLECTRO <sup>®</sup> -Schicht	spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
TiO-E01	$50 \pm 5$
TiO-E02	$35 \pm 5$
TiO-E03	$65 \pm 5$

TiO-E03 weist die höchste spezifische Oberfläche auf, während TiO-E02 mit  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  den kleinsten Wert besitzt. Dieser Befund korreliert gut mit der gefundenen Schichtmorphologie und zeigt auch hier den Einfluss des verwendeten Komplexbildners.



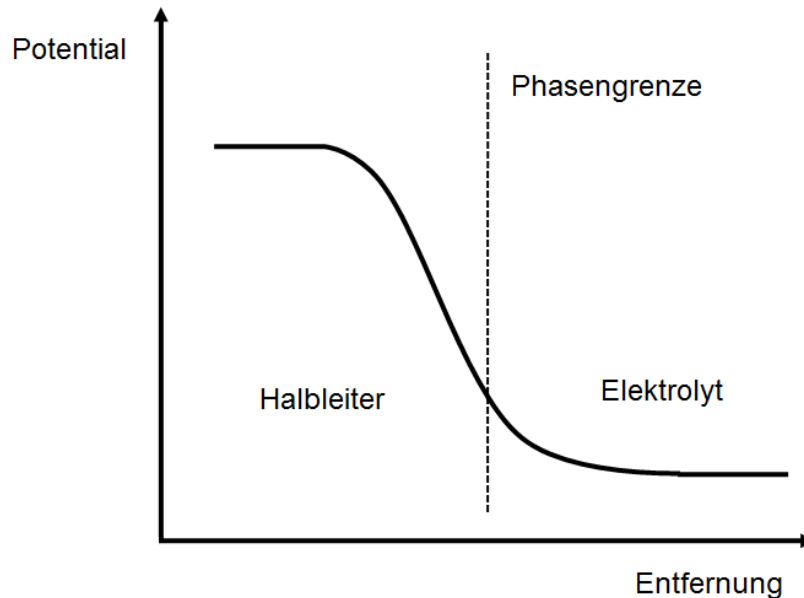
**Abbildung 4-4:** XRD-Diffraktogramme der Titandioxidsysteme TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 zur Bestimmung der Phasenverhältnisse.

SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten bestehen ausschließlich aus den Modifikationen Anatas und Rutil. XRD-Untersuchungen zeigten, dass durch das Standard-elektrolytsystem E01 ein Phasenverhältnis Anatas/Rutil von 30/70 generiert wird. Im Gegensatz dazu wird dieses Verhältnis bei TiO-E02 weiter auf die Seite des Rutils verschoben. Es bildet sich ein Phasenverhältnis von 20 % Anatas und 80 % Rutil aus. Dagegen bestehen Titandioxidschichten, welche in E03 hergestellt wurden, aus 45 % Anatas und 55 % Rutil. Somit kann durch den Einsatz von DTPA der Anatas-Anteil deutlich erhöht werden. EDX-Analysen beweisen, dass alle Schichtsysteme aus den Elementen Titan und Sauerstoff bestehen. Es werden keine Verunreinigungen gefunden.

#### 4.2.3 Untersuchungen zur Lage der Energiebänder

Die Lage der Energiebänder in den betrachteten Titandioxidsystemen TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 gibt Aufschluss über die Bandstruktur des Halbleiters und kann zum Verständnis der photokatalytischen Prozesse am Titandioxid beitragen. Experimentell können an den TiO<sub>2</sub>-Schichten die Bandlücke und das Flachbandpotential bestimmt werden.

Wird Titandioxid als Elektrode geschaltet und kommt in Kontakt mit einer Elektrolytlösung, bildet sich an der Phasengrenze eine Potentialdifferenz aus. Da die Leitfähigkeit des Halbleiters in den meisten Fällen niedriger ist als die des Elektrolyten findet der Potentialabfall innerhalb der Grenzfläche des Halbleiters statt (siehe Abbildung 4-5).



**Abbildung 4-5:** Schematischer Verlauf des Potentials an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt (nach 87).

Eine Änderung des Potentials im Bereich der Oberfläche führt zu einer Verbiegung des Valenz- und Leitungsbandes.<sup>87</sup> Dabei können drei Fälle auftreten:

1. Ist das Potential des Elektrolyten kleiner als das des Halbleiters, findet ein Elektronentransfer aus dem Halbleiter in die Grenzfläche statt. Dadurch bleibt eine positive Überschussladung zurück und es bildet sich eine Verarmungsschicht.
2. Das Potential des Elektrolyten ist größer als das Potential des Halbleiters. Es kommt zu einem Elektronenüberschuss in der Grenzfläche. Eine Anreicherungsschicht wird ausgebildet.
3. Nur wenn das Potential des Elektrolyten gleich dem des Halbleiters ist, findet keine Verbiegung statt. Dieses spezielle Potential, welches innerhalb des gesamten Halbleiters konstant ist, wird als Nullladungspotential oder auch Flachbandpotential bezeichnet.<sup>80,87</sup>

Das Flachbandpotential ( $E_{FB}$ ) ist stark pH-Wert abhängig. Die experimentelle Bestimmung erfolgt mit Hilfe der Mott-Schottky-Methode. Sie beruht auf Kapazitätsmessungen, die von den vorgestellten Vorgängen an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt beeinflusst werden. Durch den Ladungsaustausch in der Grenzfläche des Halbleiters bildet sich eine sogenannte Raumladungszone aus, die sich wie ein Kondensator verhält. Die Kapazität  $C$

dieses Kondensators setzt sich zusammen aus der Kapazität des Halbleiters und der Kapazität des Elektrolyten. Es gilt die Mott-Schottky-Beziehung nach Gleichung 4-1.

$$\frac{1}{C^2} = \left( \frac{2}{e_0 N_D \varepsilon \varepsilon_0} \right) \left( -\Delta\phi - \frac{k_B T}{e_0} \right) \text{ mit } \Delta\phi = E - E_{FB} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

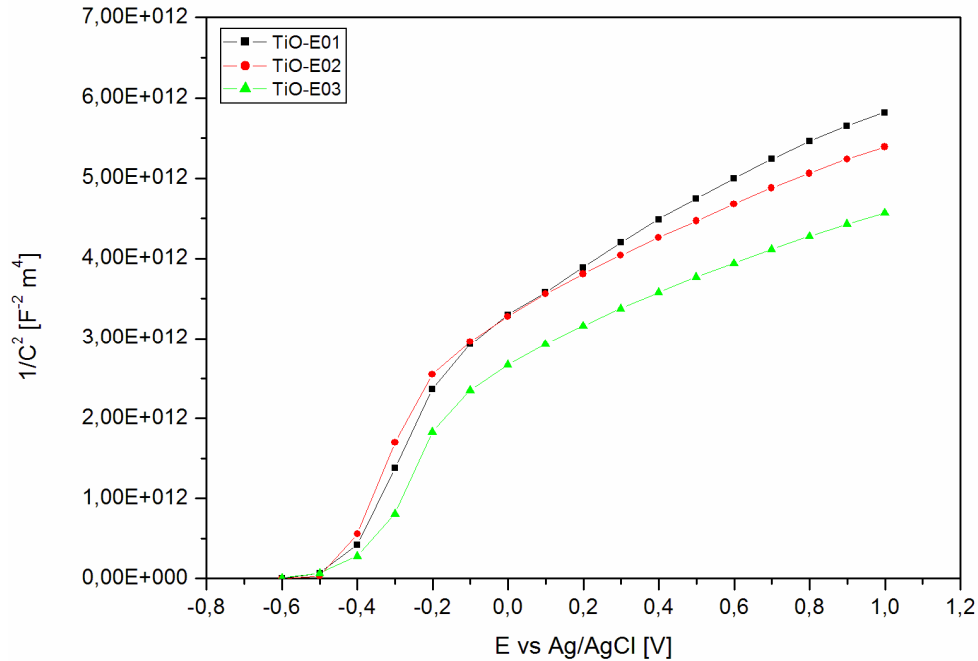
Dabei ist  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante,  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $N_D$  die Donordichte.  $E$  beschreibt das angelegte Potential.

Durch Bestimmung von  $1/C^2$  in Abhängigkeit von der angelegten Spannung, kann das Flachbandpotential experimentell ermittelt werden. Wird  $1/C^2$  über die angelegte Spannung aufgetragen, werden die sogenannten Mott-Schottky-Plots erhalten (siehe Abbildung 4-6). In diesen Plots befindet sich ein Bereich, für den ein linearer Zusammenhang zwischen  $1/C^2$  und dem Potential existiert. Hier gilt die bereits genannte Mott-Schottky-Gleichung (Gleichung 4-1). Das Flachbandpotential kann aus  $E_0$ , welches nach Extrapolation der Geraden im linearen Bereich aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse abgelesen wird, nach Gleichung 4-2 berechnet werden.<sup>80</sup>

$$E_{FB} = E_0 - \frac{k_B T}{e_0} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Die Messungen zur Abhängigkeit von  $1/C^2$  vom angelegten Potential werden bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt, wobei für jede Frequenz das Flachbandpotential separat bestimmt werden kann. Eine genaue Erläuterung der Messmethode ist in der Arbeit von *Saborowski*<sup>80</sup> zu finden.





**Abbildung 4-6:** Mott-Schottky-Plots der SOLECTRO®-Titandioxidschichten TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 (Frequenz 100 Hz).

Für die Titandioxidsysteme TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 können nach der Mott-Schottky-Methode die in Tabelle 4-3 gezeigten Flachbandpotentiale bestimmt werden. Die Werte beziehen sich dabei auf einen pH-Wert von 5,9.

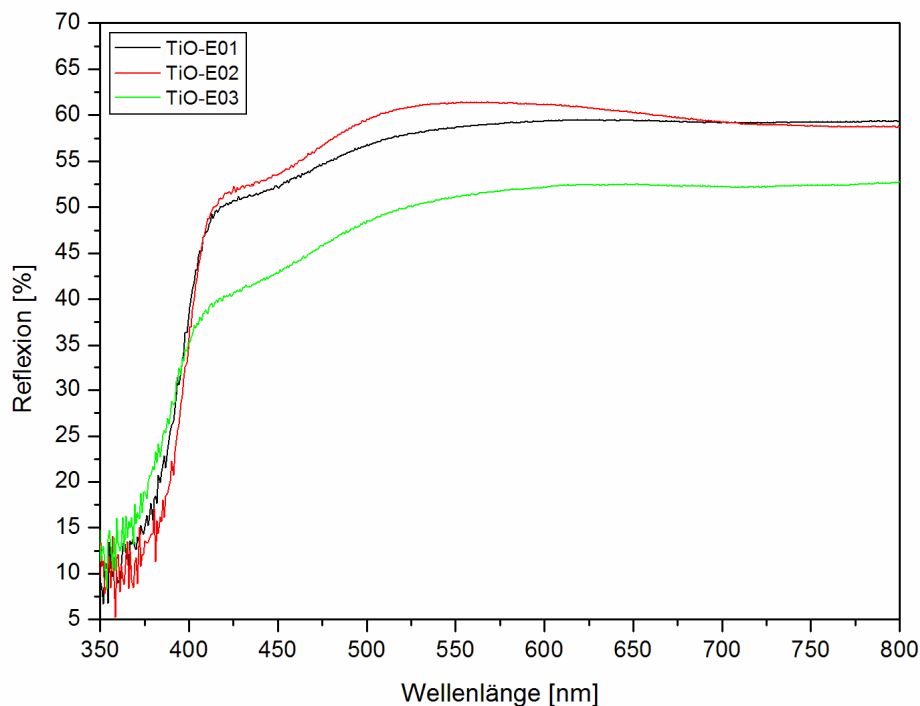
**Tabelle 4-3:** Nach der Mott-Schottky-Methode bestimmten Flachbandpotentiale der Titandioxidschichten TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 (pH=5,9).

	$E_{FB}$ vs. Ag/AgCl [V]	$E_{FB}$ vs. NHE [V]
TiO-E01	$-0,51 \pm 0,04$	$-0,30 \pm 0,04$
TiO-E02	$-0,52 \pm 0,04$	$-0,31 \pm 0,04$
TiO-E03	$-0,44 \pm 0,02$	$-0,24 \pm 0,02$

TiO-E01 und TiO-E02 weisen annähernd gleiche Flachbandpotentiale auf. Dagegen ist  $E_{FB}$  für TiO-E03 zu positiveren Werten verschoben. Bei einem n-Halbleiter wie Titandioxid entspricht das Flachbandpotential der unteren Kante des Leitungsbandes. Das Leitungsband des TiO-E03-Systems liegt, entsprechend der Ergebnisse aus Tabelle 4-3, niedriger als bei den anderen beiden Titandioxidschichten TiO-E01 und TiO-E02.

Die Bandlücke von Titandioxid wird mit Hilfe diffuser Reflexionsmessungen bestimmt. Diffuse Reflexion tritt auf, wenn Licht auf ein Objekt mit einer rauen, nicht perfekt glatten Oberfläche trifft. Das Licht wird dann in alle Richtungen, also diffus, reflektiert. Die Untersuchungen werden mit einer Photometerkugel durchgeführt, in die die untersuchende Titandioxidschicht eingebracht wird. Die Probe wird mit einem gerichteten

Lichtstrahl unter einem festen Winkel bestrahlt. Die metallische Photometerkugel ist in ihrem Inneren mit einem weißen, hoch reflektierenden Material\* beschichtet und trennt den Anteil regulärer und diffuser Reflexion. Weiterhin verstärkt sie die reflektierte Strahlung, sodass sie von einem Detektor aufgenommen werden kann. In dem entstehenden Reflexionsspektrum können die Wellenlängen unterschieden werden, bei denen Absorption und Reflexion auftreten. Die Wellenlänge bei der die Reflexion einsetzt, wird als Grenzwellenlänge bezeichnet, aus der die Energie der Bandlücke berechnet werden kann.



**Abbildung 4-7:** Reflexionsspektren der SOLECTRO®-Titandioxidschichten TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03.

Die Energie der Bandlücke eines Halbleiters wird aus dem Reflexionsspektrum ermittelt, indem in den linearen Bereich des Anstieges des Spektrums eine Ausgleichsgerade gelegt wird (Abbildung 4-7). Aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der Basislinie des Spektrums kann die Größe der Bandlücke in nm auf der Abszisse abgelesen werden. Aus den Beziehungen

$$E = h \nu \quad \text{und} \quad E = \frac{h c}{\lambda}$$

**Gleichung 4-3 und 4-4**

kann die Wellenlänge der Bandlücke in eine Energieform umgerechnet werden, die in Elektronenvolt (eV) angegeben wird.

\* Bei diesem Material handelt es sich meist um Bariumsulfat oder einer weißen Thermoplastik.

Für die drei Titandioxidsysteme TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 ergeben sich aus den gemessenen Reflexionsspektren die in Tabelle 4-4 dargestellten Bandlücken und Bandlückenenergien.

**Tabelle 4-4:** Für die Titandioxidsysteme TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 ermittelten Bandlücken und Bandlückenenergien, Gegenüberstellung des Anatas-Anteils.

	<i>Bandlücke [nm]</i>	<i>Energie der Bandlücke [eV]</i>	<i>Anatas-Anteil [%]</i>
TiO-E01	376 ± 1	3,31 ± 0,01	30
TiO-E02	382 ± 1	3,25 ± 0,01	20
TiO-E03	367 ± 1	3,38 ± 0,01	45

TiO-E03 besitzt seine Bandlücke bei ca. 367 nm und weist damit von allen drei Titandioxidsystemen die Bandlücke mit der höchsten Energie auf. Die Bandlücke von TiO-E02 ist dagegen zu höheren Wellenlängen bathochrom verschoben und besitzt die geringste Bandlückenenergie. Insgesamt liegen die Bandlücken der drei verschiedenen Titandioxidschichtsysteme sehr eng beieinander. Im Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Bandlückenenergien von Anatas (3,2 eV) und Rutil (3,0 eV)<sup>24,88</sup> sind die experimentell ermittelten Energien geringfügig höher. In allen SOLECTRO®-Titandioxidschichten liegt eine Mischphase Anatas/Rutil vor. Bei einem Vergleich der experimentell ermittelten Bandlücken und der bestimmten Phasenverhältnisse Anatas/Rutil (siehe Abschnitt 4.2.2) der drei Titandioxidsysteme fällt auf, dass die Energie der Bandlücke größer wird, wenn auch der Anatas-Anteil zunimmt. So besitzen die TiO-E03-Schichten von allen drei betrachteten SOLECTRO®-Systemen die höchste Energie bei gleichzeitig größtem Anatas-Anteil. Dagegen zeigen TiO-E02-Schichten die niedrigste Bandlückenenergie, weisen aber den geringsten Anteil an Anatas auf. Dieser Befund stimmt gut mit der Tatsache überein, dass Anatas generell eine höhere Bandlückenenergie als Rutil besitzt. Vergleicht man die Werte aus der Literatur sind lediglich die absoluten Werte abweichend.

Aus den Mott-Schottky-Untersuchungen ist die Lage der unteren Leitungsbandkante bereits bekannt (siehe Tabelle 4-3). Die Lage der oberen Valenzbandkante berechnet sich als Summe des Flachbandpotentials und der Bandlückenenergie. Somit ergeben sich für TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 die in Tabelle 4-5 dargestellten Lagen der Energiebänder.

**Tabelle 4-5:** Lage der Energiebänder in den SOLECTRO®-Titandioxidsystemen TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03.

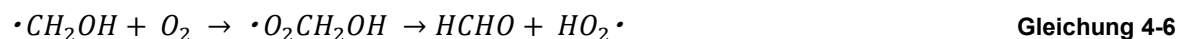
	<i>untere Leitungsbandkante [V]</i>	<i>obere Valenzbandkante [V]</i>
TiO-E01	-0,30 ± 0,04	3,01 ± 0,03
TiO-E02	-0,31 ± 0,04	2,94 ± 0,03
TiO-E03	-0,24 ± 0,02	3,14 ± 0,02

Bei einem Vergleich der drei Schichtsysteme zeigt sich, dass die Lage der Energiebänder bei TiO-E01 und TiO-E02 annähernd gleich ist. Die obere Valenzbandkante von TiO-E02 ist im Vergleich zu TiO-E01 minimal zu höheren Potentialen verschoben, was durch die kleinere Bandlückenenergie bedingt ist. Die untere Leitungsbandkante von TiO-E03 besitzt aufgrund des bestimmten Flachbandpotentials ein negativeres Potential. Weiterhin weist dessen Valenzband das positivste Potential auf, da TiO-E03 zusätzlich die größte Bandlückenenergie besitzt.

Somit kann durch den Einsatz von DTPA als Chelatbildner im Beschichtungselektrolyten kann somit die Lage der Energiebänder verschoben werden. Damit zeigt sich wiederum der Einfluss des Chelatbildners auf die Schichtcharakteristika. Es ist zu untersuchen, inwieweit sich diese Bandverschiebung auf die photokatalytischen Eigenschaften der TiO-E03-Schichten auswirkt.

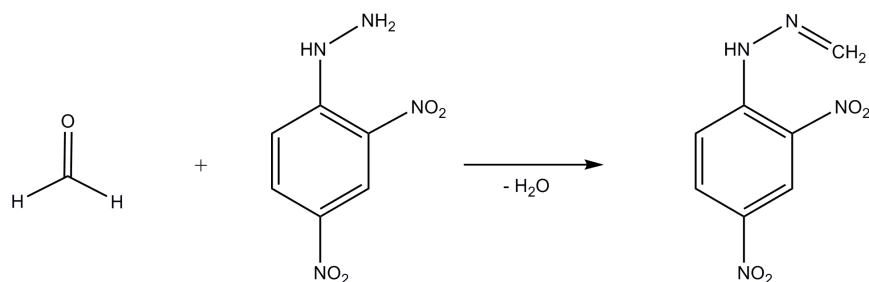
#### 4.2.4 Photokatalytischen Aktivität der Titandioxidsysteme

Einen schnellen und einfachen Test zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von Titandioxidschichten bietet die Methanolkonversion\*, die dem Nachweis von Hydroxylradikalen in wässrigen Medien dient.<sup>89</sup> Durch diese Messmethode ist es möglich, erste Hinweise auf die Funktionsweise der neu generierten TiO<sub>2</sub>-Systeme als Photokatalysator zu erlangen. Die Hydroxylradikale reagieren mit aliphatischen Alkoholen unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms. Diese Abstraktion geschieht bei Methanol zu 93 % am  $\alpha$ -H-Atom. Lediglich 7 % des OH-Wasserstoffatoms werden angegriffen.<sup>90</sup> Dadurch kommt es zur Bildung eines Hydroxymethylradikals, welches mit dem Sauerstoff der Lösung über radikalische Zwischenstufen zu Formaldehyd reagiert (Gleichung 4-5 und 4-6)



\* Bei der Methanolkonversion handelt es sich um eine Oxidation, bei der über radikalische Zwischenstufen aus Methanol Formaldehyd gebildet wird.

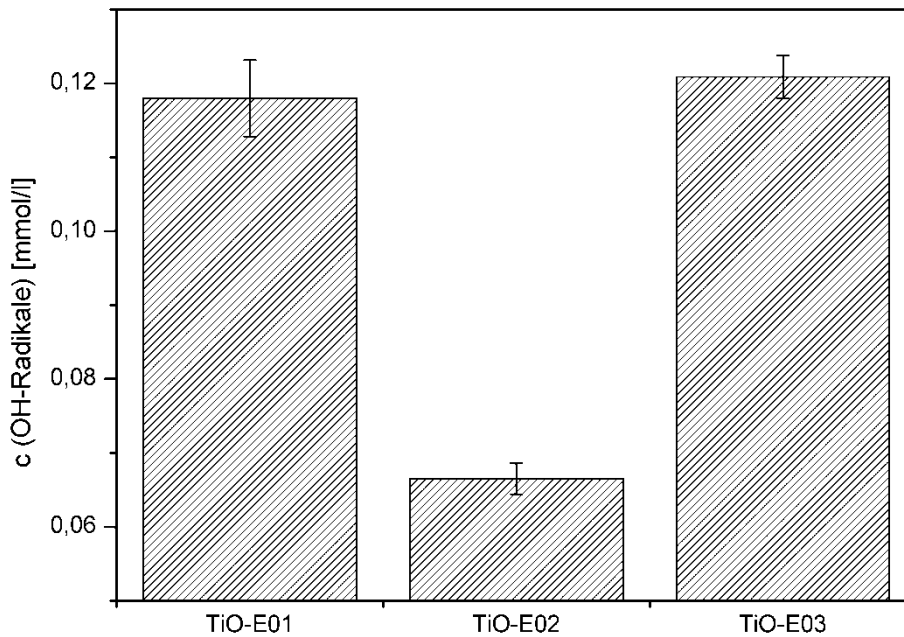
Da Formaldehyd analytisch nur schwer nachzuweisen ist, findet eine Derivatisierung mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) statt (siehe Abbildung 4-8). Das sich bildende Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon (FDNPH) lässt sich neben dem Edukt DNPH mittels HPLC/DAD nachweisen (Beispielchromatogramm siehe Anhang B.2).



**Abbildung 4-8:** Reaktionsweg der Derivatisierung von Formaldehyd mittels 2,4-DNPH.

Die Hydroxylradikale für diese Reaktion werden am Photokatalysator durch Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge gebildet. Durch die Menge an FDNPH können Rückschlüsse auf die gebildeten Hydroxylradikale und somit auf die Aktivität des Photokatalysators gezogen werden. Je höher die Konzentration an FDNPH, desto größer ist die Menge an gebildeten OH-Radikalen und umso aktiver ist der Katalysator (Versuchsdurchführung siehe Anhang A.4)

Die drei Titandioxidsysteme TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 weisen zum Teil deutliche Unterschiede in ihren photokatalytischen Aktivitäten auf, welche mit Hilfe der Methanolkonversion bestimmt wurden (Abbildung 4-9).



**Abbildung 4-9:** Ergebnisse der Methanolkonversion an TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03.

Im Vergleich zum Standardsystem TiO-E01 ist die photokatalytische Aktivität von TiO-E02 deutlich geringer, während TiO-E03 vergleichbare Werte zeigt. Wie in der Literatur<sup>91</sup> angegeben wird, führt eine größere spezifische Oberfläche des Photokatalysators zu einer höheren Photoaktivität, da mehr Reaktanden an der Katalysatoroberfläche anbinden können, wo sie zu den Edukten abreagieren. Diese Annahme wird anhand der photokatalytischen Betrachtung der drei TiO<sub>2</sub>-Systeme bestätigt. TiO-E02 besitzt die kleinste spezifische Oberfläche und die damit verbundene kompakteste Struktur. Daraus resultierend, ist die photokatalytische Aktivität dieses Schichtsystems am geringsten. Weiterhin wird berichtet, dass Anatas die photokatalytisch aktivste Titandioxidmodifikation ist. Da jedoch der Anatas-Anteil von TiO-E02 nur geringfügig kleiner ist als bei TiO-E01, kann die deutlich verringerte Bildung von Hydroxylradikalen nicht allein damit begründet werden. Der Einfluss der Schichtmorphologie und der damit verbundenen Oberfläche kann somit nicht vernachlässigt werden.

Die spezifische Oberfläche von TiO-E03 ist wesentlich höher als die von TiO-E01 (Tabelle 4-2). Ebenso weisen diese Schichten einen größeren Anatas-Anteil auf. Dennoch wird die photokatalytische Aktivität nicht signifikant gesteigert. Anhand der vorangegangenen Untersuchungen zur Schichtmorphologie kann angenommen werden, dass die inhomogene und zum Teil gebrochene Schichtstruktur einen negativen Einfluss auf die Bildung von OH-Radikalen und damit auf die Photoaktivität besitzt.

Die erzielten Ergebnisse der Methanolkonversion an TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 zeigen, dass alle die photokatalytische Aktivität bestimmenden Faktoren eng miteinander verknüpft sind und sich zum Teil gegenteilig beeinflussen.

## 5 Farbstoffsensibilisierte Titandioxidsysteme

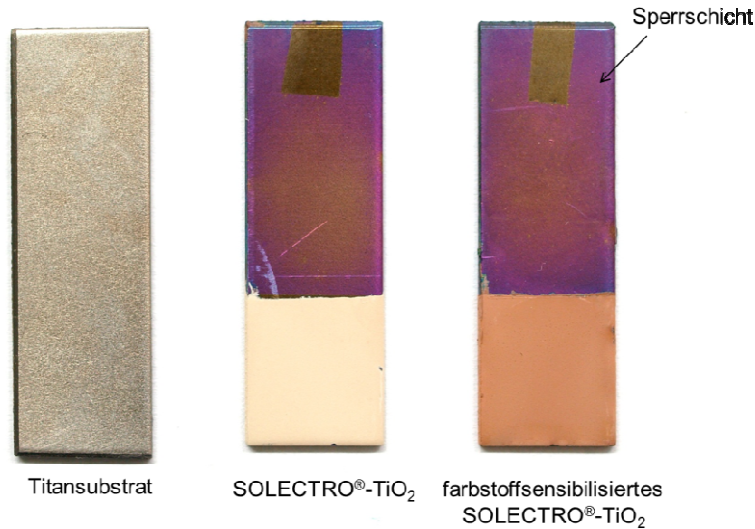
Der in Abschnitt 2 gezeigte Photoreaktor zur Herstellung von Wasserstoff unter Einstrahlung von sichtbarem Licht kann aus zwei Halbzellen aufgebaut werden. In den folgenden Kapiteln dieses Abschnitts soll auf die farbstoffsensibilisierte Titandioxidschicht als grundlegender Bestandteil des Reaktors genauer eingegangen werden. Der Fokus wird dabei auf die SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schicht gelegt und durch Variation ihrer Eigenschaften der Einfluss auf die Ergebnisse photoelektrochemischer Messungen untersucht. Photoelektrochemische Untersuchungen beschreiben die Generierung eines Photostroms, welcher durch Elektroneninjektion eines durch Licht angeregten Farbstoffkomplexes in das Leitungsband des Titandioxids hervorgerufen wird. Die Messung von Photoströmen gibt daher Aufschluss über die Wirkungsweise und Effektivität der Ladungsinjektion, wenn bei gleichbleibender Schicht unterschiedliche Farbstoffkomplexe betrachtet werden. Wird das Titandioxidsystem variiert, so kann die Effektivität des Elektronentransports durch die Schicht beobachtet werden. Diese Untersuchungen geben somit Aufschluss über den ersten Teilschritt der Elektronenkette, die im Photoreaktor durchlaufen werden muss. Grundlage der photoelektrochemischen Untersuchungen sind die in einer FSSZ ablaufenden Prozesse, die in Abschnitt 3.4.2 dargestellt werden.

### 5.1 Herstellung farbstoffsensibilisierter Titandioxidschichten

Die in den folgenden Untersuchungen betrachteten Titandioxidsysteme werden durch das SOLECTRO<sup>®</sup>-Verfahren hergestellt (Beschichtungsparameter Anhang A.1). Als Substratmaterial dienen ausschließlich Titanbleche mit den Maßen 30 mm x 10 mm x 1 mm. Bevor die eigentliche Beschichtung mit Titandioxid stattfindet, werden alle Proben mit einer Sperrschicht\* versehen (Abbildung 5-1). Diese Sperrschicht überzieht die unbeschichteten Bereiche des Substratmaterials und dient der Verminderung von Rekombinationsprozessen durch den Kontakt des Substrats mit dem Redoxelektrolyten.

---

\* Die Sperrschicht stellt eine Verstärkung der natürlichen Oberflächenoxidschicht des Titandioxids dar und wird gebildet, indem die Spannung unterhalb der Zündspannung gehalten wird. Sie weist je nach Schichtdicke eine unterschiedliche Färbung von grün bis violett auf.



**Abbildung 5-1:** Darstellung des verwendeten Titansubstrats, einer reinen und einer farbstoffsensibilisierten SOLECTRO®-Titandioxidschicht.

Die Adsorption der Farbstoffe auf der SOLECTRO®-Titandioxidschicht geschieht über ein einfaches Dip Coating-Verfahren und kann anhand der Verfärbung der zuvor weißen SOLECTRO®-Schicht verfolgt werden (siehe Abbildung 5-1). Dafür tauchen die TiO<sub>2</sub>-Schichten über einen definierten Zeitraum in eine Lösung der Komplexverbindungen ein. Die dabei abgeschiedene Menge des jeweiligen Rutheniumkomplexes kann nicht direkt auf der Oxidoberfläche bestimmt werden. Sie wird über UV/Vis-Differenzmessungen analysiert, indem die Konzentration der Farbstoffausgangslösung und der Konzentration der Lösung nach dem Dip Coating gemessen wird.

## 5.2 Entwicklung einer Bestrahlungseinheit für photoelektrochemische Untersuchungen

Für die Messung von Photoströmen wurde in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für angewandte Optik und Feinmechanik (IOF) eine Bestrahlungsapparatur auf LED-Basis entwickelt. Die LEDs sind in Arrays angeordnet, deren Wellenlänge von 365 nm bis 610 nm reicht. Die Diodenstrahlung wird durch ein geeignetes Linsensystem optisch korrigiert, sodass die bestrahlte Fläche optimal ausgeleuchtet ist (Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3). Weiterhin können pro Wellenlängen vier Intensitätsstufen eingestellt werden. Die aus optischem Glas bestehende Messzelle wird in einem definierten Abstand vor der Strahlungsquelle positioniert und durch ein Kühl- und Heizsystem temperiert (siehe Abbildung 5-2).



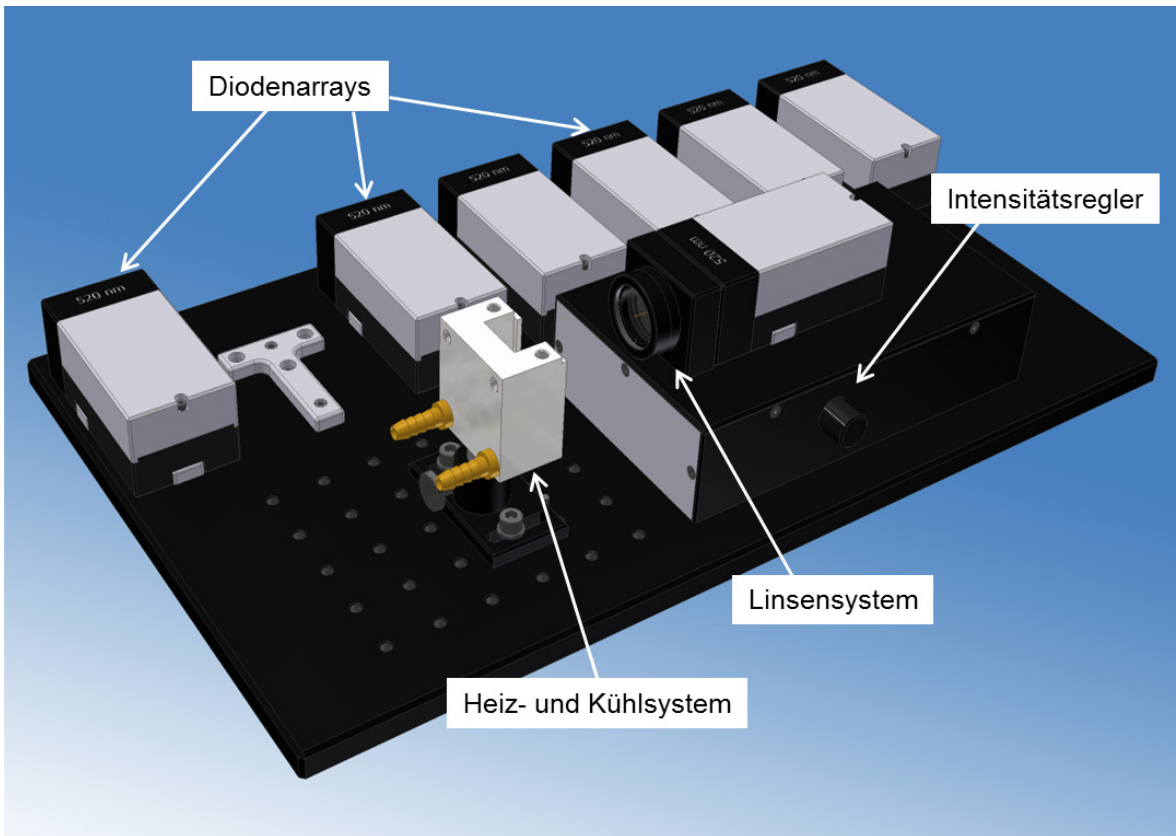


Abbildung 5-2: Entwickelte Bestrahlungsapparatur zur Untersuchung von Photoströmen.\*

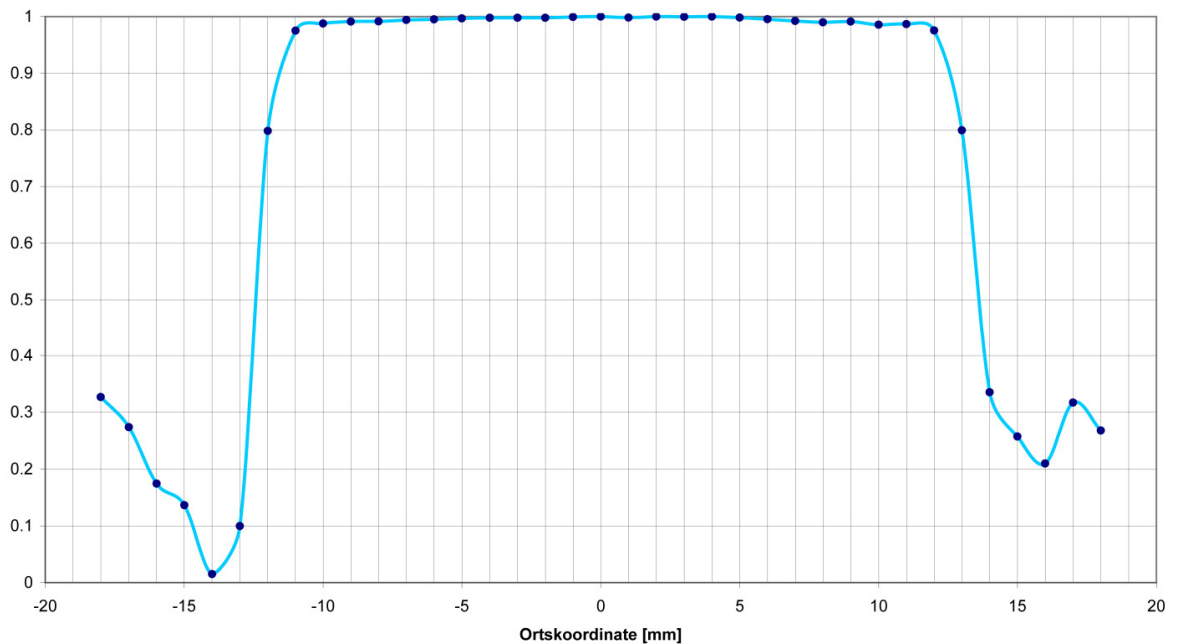
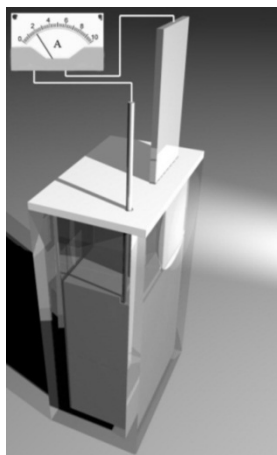


Abbildung 5-3: Relative Intensität des Beleuchtungsfeldes.<sup>92</sup>

\* Abbildung verwendet unter Genehmigung des Urhebers E. Förster.

Die Durchführung der photoelektrochemischen Messungen erfolgt in einer Zwei-Elektroden-Anordnung. Die Referenzelektrode ist dabei mit der Gegenelektrode kurzgeschlossen. Als Arbeitselektrode dient die farbstoffsensibilisierte Titandioxidschicht (Abbildung 5-4).

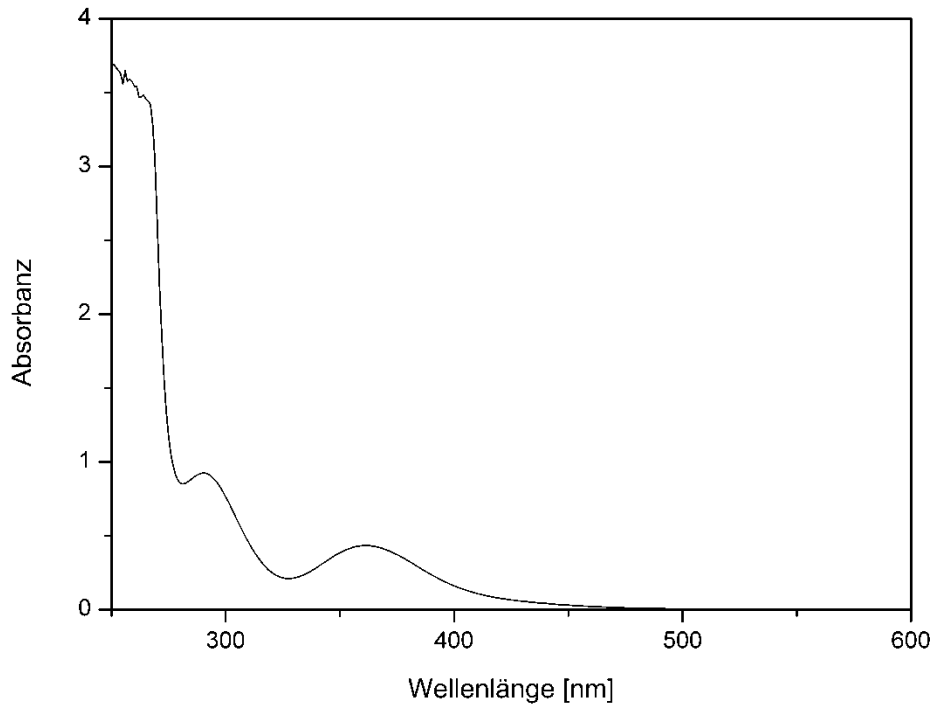


**Abbildung 5-4:** Aufbau der Messzellen für die Photostromuntersuchungen.

Die Zelle wird mit einem Redoxelektrolyten befüllt, welcher, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, die Reduktion des durch Lichtanregung oxidierten Farbstoffkomplexes übernimmt. Er enthält das Redoxpaar Iodid/Triiodid (Tabelle 5-1).

**Tabelle 5-1:** Zusammensetzung des Elektrolyten für die photoelektrochemischen Messungen.

<i>Komponente</i>	<i>Konzentration [mol/L]</i>
Tetrabutylammoniumiodid	0,5
Lithiumiodid	0,1
Iod	0,005
4- <i>tert</i> -Butylpyridin	0,5



**Abbildung 5-5:** UV/Vis-Spektrum des für die Photostromuntersuchungen verwendeten Elektrolyten.

Photoelektrochemische Untersuchungen an farbstoffsensibilisierten SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten müssen als inverse Messungen durchgeführt werden. Dies bedeutet, dass das Licht durch den Elektrolyten geführt wird. Dies ist notwendig, da das Titansubstrat lichtundurchlässig ist. Dabei kommt es zu Intensitätsverlusten aufgrund der Farbigkeit des Elektrolytsystems (Abbildung 5-5).

### 5.3 Einfluss der Komplexankergruppe auf den Photostrom

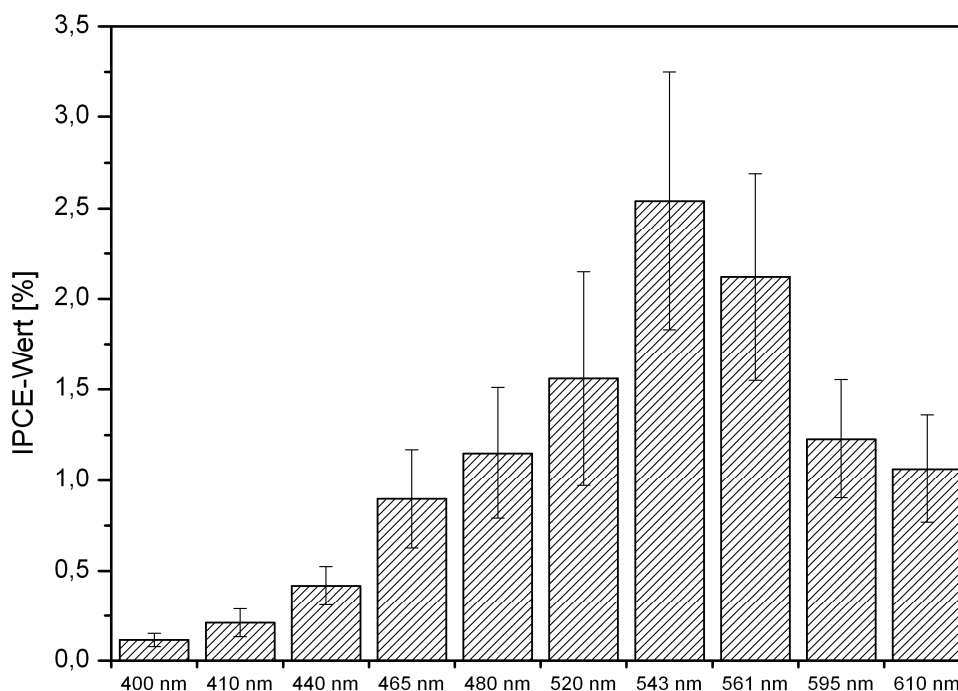
Um den Einfluss der Ankergruppe auf die Generierung von Photoströmen zu untersuchen wurden die Komplexe N3 und  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'-(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{bpy})](\text{PF}_6)_2$  (im Folgenden als P1 bezeichnet) für die Farbstoffsensibilisierung eingesetzt.\* Wie bereits beschrieben, verfügt N3 über vier Carbonsäureankergruppen, während P1 zwei Phosphonsäuregruppen aufweist (siehe auch Abbildung 3-6 und Abbildung 3-14). Da die Komplexe sich in ihrer Struktur unterscheiden, kann ein direkter Vergleich nicht erbracht werden. Es wird lediglich ein Trend aufgezeigt.

Die Verbindung N3 verfügt über zwei Bipyridinsysteme, die an das Rutheniumzentrum gebunden sind. Beide tragen je zwei Carboxylatankergruppen. Als weitere Liganden dienen Thiocyanatgruppen, die für die Interaktion mit dem Redoxelektrolyten verantwortlich sind. Dagegen weist der Komplex P1 drei Bipyridinsysteme auf, bei dem

\* Sowohl N3 als auch P1 wurden für die Untersuchungen zur Farbstoffsensibilisierung von einem Kooperationspartner bereitgestellt.

jedoch nur ein System zwei Phosphonatfunktionen trägt. Ist durch die Thiocyanatliganden der N3-Komplex abgesättigt, werden im P1-System Hexafluorophosphatgruppen als Gegenionen benötigt. Der Komplex P1 wird während der Herstellung aus einem stark basischen Medium gefällt und liegt daher vollständig deprotoniert vor.

N3 zeigt sein Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich des Wellenlängenspektrums bei ca. 550 nm. Der höchste Photostrom und die damit verbundenen größten IPCE-Werte sollten demnach auch in diesem Wellenlängenbereich erzeugt werden. Ein Übersichtsdiagramm, in dem die IPCE-Werte in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgetragen sind, bestätigt diese Annahme (Abbildung 5-6).



**Abbildung 5-6:** Übersicht der erzielten IPCE-Werte des N3-Komplexes in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Für N3- sensibilisierte TiO-E01-Schichten (Schichtdicke 20  $\mu\text{m}$ ) können somit maximale IPCE-Werte von ca. 2,5 % durch die Einstrahlung von Licht mit einer Wellenlänge von 543 nm erreicht werden.

Im UV/Vis-Spektrum des P1-Komplexes befindet sich das Absorptionsmaximum bei ca. 460 nm (Abbildung 5-7). Die größten IPCE-Werte für diesen Komplex werden in einem ähnlichen Wellenlängenbereich bei 480 nm gefunden. Im Vergleich zu N3 können an P1-farbstoffsensibilisierten Titandioxidschichten im betrachteten Wellenlängenbereich bis 480 nm ähnliche, zum Teil höhere Photoströme und somit IPCE-Werte beobachtet werden (siehe Abbildung 5-8). Erst ab Wellenlängen größer 480 nm fallen die IPCE-Werte von P1 im Vergleich zu N3 stark ab. Der Komplex P1 kann demnach nur effizient Strahlung mit Wellenlängen kleiner 500 nm in einen Photostrom umwandeln.

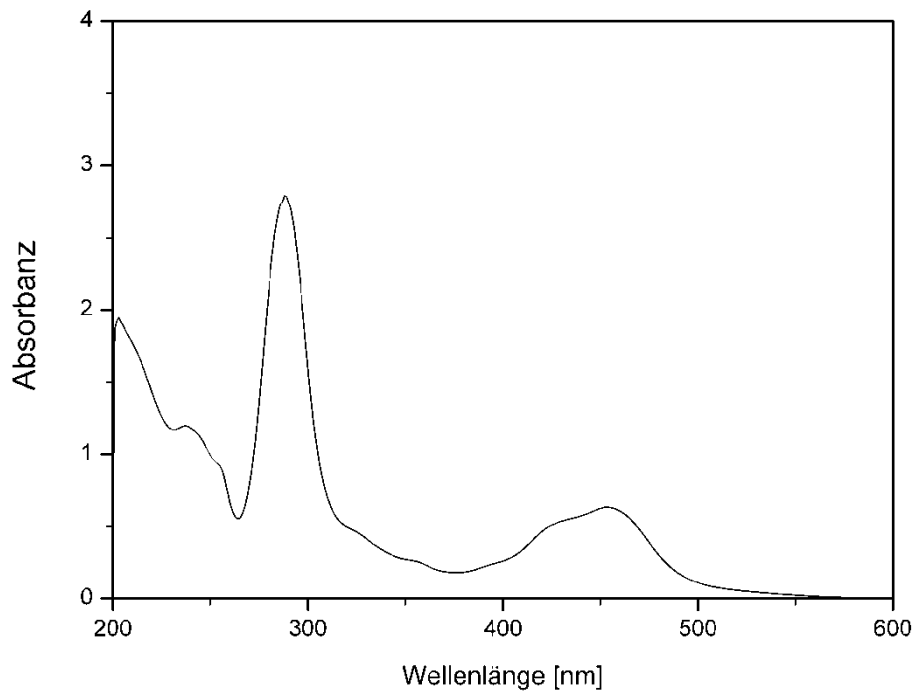


Abbildung 5-7: UV/Vis-Spektrum des Rutheniumkomplexes P1.

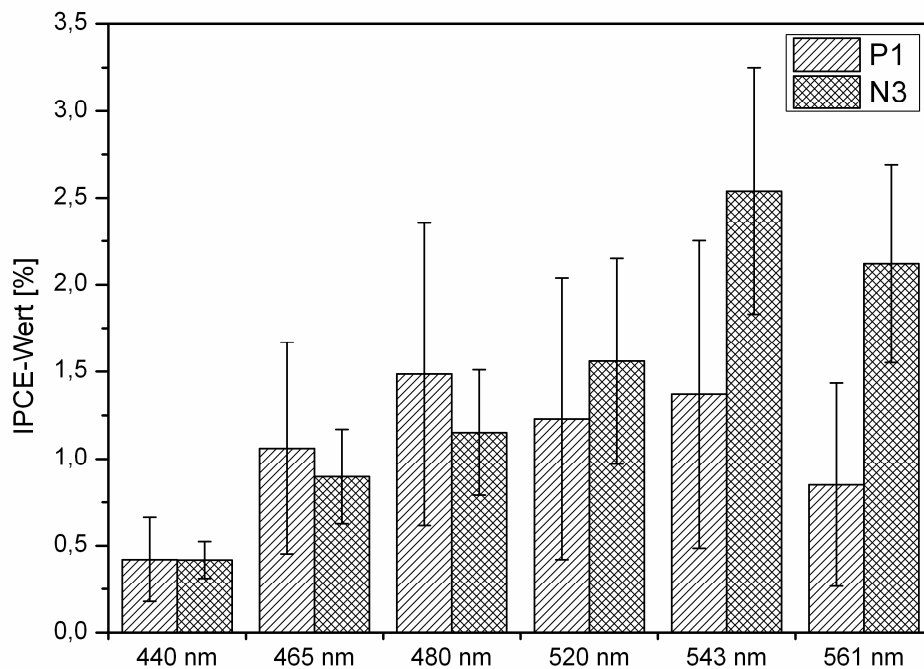


Abbildung 5-8: Vergleich der erzielten IPCE-Werte von N3- und P1-farbstoffsensibilisierten TiO-E01-Schichten.

Zu beachten ist aber, dass die Ergebnisse der photoelektrochemischen Untersuchungen für P1 im Vergleich zu N3 sehr starken Schwankungen unterliegen (Abbildung 5-8).

**Tabelle 5-2:** Adsorbierte Farbstoffmengen von P1 und N3 auf Standard-SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten

Farbstoffkomplex	$\mu\text{mol Komplex} / \text{mmol TiO}_2$
N3	$3,5 \pm 0,5$
P1	$4,7 \pm 0,7$

Im Vergleich zu N3 wird mehr Farbstoff P1 auf der SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Oberfläche adsorbiert (Tabelle 5-2). Aufgrund des Fehlerintervalls der adsorbierten Farbstoffmenge bei beiden Komplexen kann jedoch über die absoluten Werte keine genaue Aussage getroffen werden.

#### 5.4 Abhängigkeit des Photostroms von der Titandioxidschichtdicke

Es ist bekannt, dass die Eigenschaften immobilisierter Titandioxidschichten stark von ihrer Schichtdicke abhängen. So existiert für viele photokatalytische Reaktionen eine optimale Schichtdicke.

Mit Hilfe des SOLECTRO<sup>®</sup>-Verfahrens lassen sich leicht und mit akzeptablen Fehlergrenzen reproduzierbar Titandioxidfilme unterschiedlicher Schichtdicke herstellen, indem die Beschichtungszeit variiert wird. Daher wird anhand des TiO-E01-Systems eine Schichtdickenvariation durchgeführt, um den Einfluss auf die photoelektrochemischen Messungen zu untersuchen. Die Schichten werden dabei nur mit N3 sensibilisiert, so dass ein Einfluss des Farbstoffs ausgeschlossen werden kann und die erzielten IPCE-Werte nur von den TiO<sub>2</sub>-Charakteristika bestimmt werden.

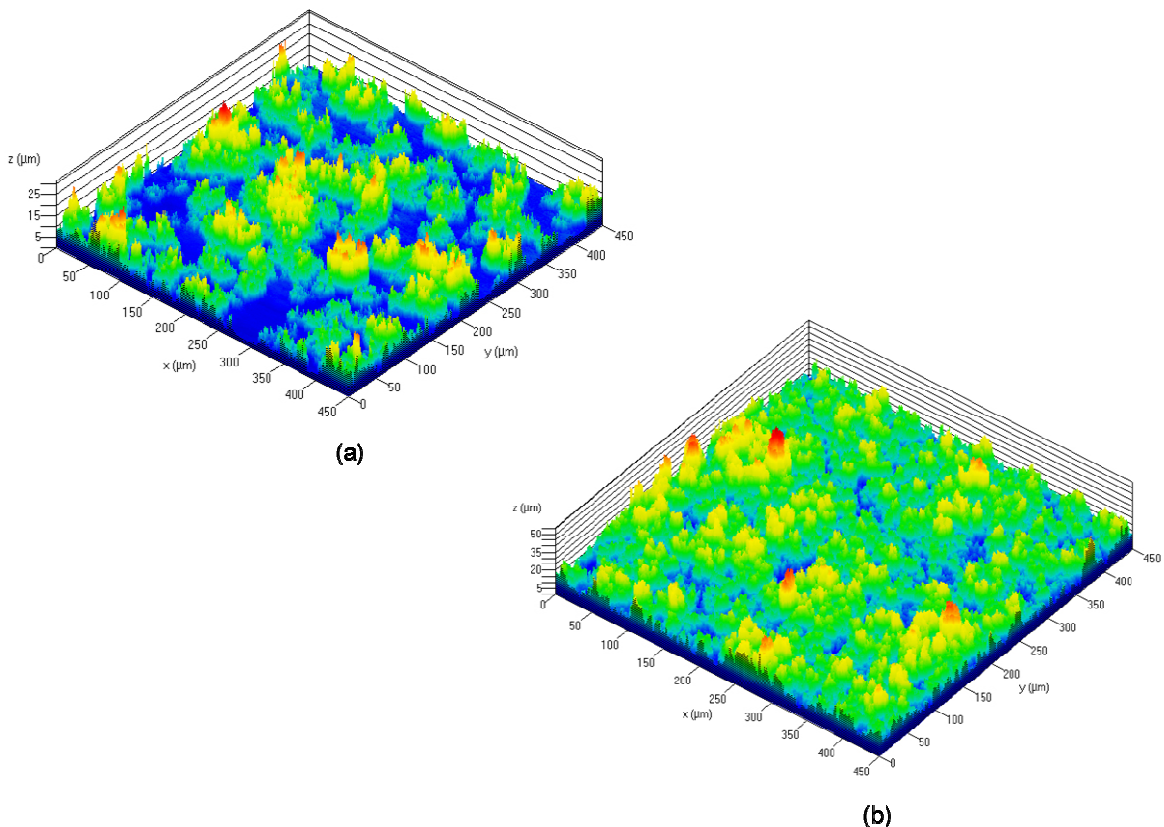
##### 5.4.1 Herstellung von TiO-E01-Systemen unterschiedlicher Schichtdicke

Für die Untersuchungen zur Schichtdickenabhängigkeit werden vier verschiedene TiO<sub>2</sub>-Dicken durch die Anpassung der Beschichtungszeit hergestellt. Durch die Veränderung der Schichtdicke werden ebenfalls die abgeschiedenen Massen an Titandioxid variiert, da diese mit der Dicke korrelieren (Tabelle 5-3).

**Tabelle 5-3:** Generierte Schichtdicken und abgeschiedene Massen TiO<sub>2</sub>, hergestellt durch Kontrolle der Beschichtungszeit.

Beschichtungszeit [s]	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Masse TiO <sub>2</sub> [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ]
15	$12 \pm 1$	$0,8 \pm 0,1$
30	$14 \pm 1$	$1,0 \pm 0,1$
100	$22 \pm 2$	$2,0 \pm 0,3$
200	$27 \pm 4$	$3,0 \pm 0,2$

Wie Meyer<sup>78</sup> bereits zeigen konnte, unterliegt die Schichtdicke von SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten starken Inhomogenitäten und ist damit ortsabhängig. Dieser Sachverhalt konnte mit Hilfe von KLSM\*-Aufnahmen bestätigt werden (Abbildung 5-9). Dabei zeigt sich aber, dass die Inhomogenitäten bei den betrachteten Schichtdicken unterschiedlich stark ausgeprägt sind. So weisen sehr dünne SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Systeme deutlich größere Varianzen in ihrer Schichtdicke auf.



**Abbildung 5-9:** KLSM-Abbildungen zweier unterschiedlich dicker SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO-E01-Schichten: 12 µm (a); 22 µm (b).

Die Schichtdicken aus Tabelle 5-3 wurden nach dem Wirbelstromverfahren mit dem Schichtdickenmessgerät Surfix<sup>®</sup> bestimmt. Da die SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schicht porös und unterschiedlich dick ist, kann mit Hilfe dieses Verfahrens nur eine mittlere Schichtdicke ermittelt werden. Meyer<sup>78</sup> gibt für diese Messungen einen Fehler von 20 % an. Das Wirbelstromverfahren eignet sich dennoch für die Feststellung eines Trends. Die abgeschiedenen Massen an Titandioxid werden durch Differenzwägungen bestimmt, indem die Masse des Substratmaterials vor und nach der SOLECTRO<sup>®</sup>-Beschichtung ermittelt wird. Sie korrelieren gut mit den bestimmten Schichtdicken.

\* KLSM: Konfokales Laser Scanning Mikroskop

#### 5.4.2 Farbstoffsensibilisierung und Photostrom-Untersuchungen unterschiedlich dicker SOLECTRO®-Titandioxidschichten

Nach erfolgreicher Farbstoffsensibilisierung werden für alle generierten Schichtdicken die adsorbierten Farbstoffmengen nach dem in Abschnitt 5.1 vorgestellten UV/Vis-Verfahren bestimmt. Dabei zeigt sich, dass auf den 27 µm dicken TiO<sub>2</sub>-E01-Schichten zwar größere Mengen N3 abgeschieden werden, die Farbstoffmenge bezogen auf die Masse TiO<sub>2</sub> jedoch geringer ist, als bei den 12 µm dicken Schichten. So wird auf dünnen Schichten, bezogen auf die Titandioxidmasse, mehr Farbstoffkomplex gebunden als auf den dickeren Schichten (siehe Tabelle 5-4). Daher kann angenommen werden, dass nicht die gesamte Menge an Titandioxid für die Anbindung des N3-Komplexes zur Verfügung steht. Der Farbstoff belegt demnach nur die Oberfläche des TiO<sub>2</sub> und dringt nicht in tiefere Schichten vor.\*

**Tabelle 5-4:** Adsorbierte Menge an N3 in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der abgeschiedenen TiO<sub>2</sub>-Massen.

Schichtdicke [µm]	Masse TiO <sub>2</sub> [mg]	adsorbierte Menge N3 [µmol]	adsorbierte Farbstoffmenge [µmol N3/mmol TiO <sub>2</sub> ]
12	0,8	0,08 ± 0,01	9,9 ± 1,8
14	1,0	0,12 ± 0,01	7,4 ± 1,4
22	2,0	0,09 ± 0,02	3,5 ± 0,5
27	3,0	0,17 ± 0,03	4,3 ± 0,5

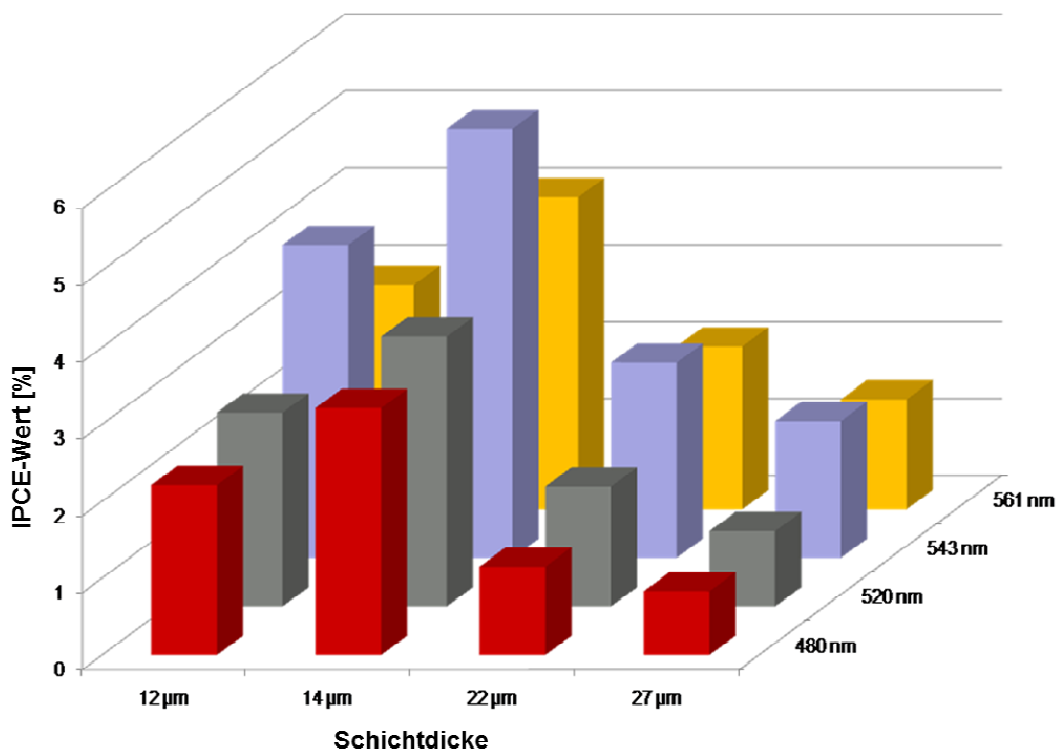
Aus Tabelle 5-4 geht hervor, dass für 22 µm und 27 µm dicke Schichten ähnliche Farbstoffmengen pro Masse Titandioxid adsorbiert werden. Demnach scheint sich ab einer Schichtdicke größer 20 µm ein Grenzwert an adsorbierter Menge N3 einzustellen. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Standardabweichungen mit kleiner werdender Schichtdicke deutlich zunehmen. Da die Varianzen erst auftreten, wenn die Farbstoffmenge auf die Masse Titandioxid bezogen wird, muss hier von Schwankungen während der TiO<sub>2</sub>-Schichtherstellung ausgegangen werden. Der deutliche Trend zwischen den einzelnen Schichtdicken ist jedoch erkennbar.

Durch die anschließenden photoelektrochemischen Untersuchungen zeigt sich, dass der generierte Photostrom stark von der Schichtdicke abhängig ist (Abbildung 5-10). Wie bereits in Abschnitt 5.3 gezeigt, werden durch die Verwendung des N3-Komplexes bei

\* Saborowski<sup>80</sup> konnte zeigen, dass sich Metallpartikel, welche auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche aufgebracht werden, nur in den oberen 5 µm der SOLECTRO®-Schicht zu finden sind. Ein ähnlicher Sachverhalt wird auch für die Adsorption der Farbstoffe angenommen.



einer Wellenlänge von 543 nm die höchsten Photoströme erzeugt und die größten IPCE-Werte erhalten. Die Wellenlänge entspricht dabei dem Absorptionsmaximum des N3-Farbstoffs. Bei allen vier Schichtdicken können die maximalen IPCE-Werte bei dieser Wellenlänge beobachtet werden. Die höchsten IPCE-Werte von durchschnittlich 6 % werden bei einer TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke von 14 µm erzielt. Sowohl bei dickeren als auch dünneren TiO<sub>2</sub>-Systemen zeigt sich eine Abnahme der generierten Photoströme. Je dünner die Schichten präpariert werden, desto größer sind auch die Schwankungen zwischen den einzelnen Messergebnissen und die Fehlerwerte.



**Abbildung 5-10:** Erzielte IPCE-Werte der in der Schichtdicke variierten TiO-E01-Schichten.

Farbstoffsensibilisierte TiO<sub>2</sub>-Proben mit einer Schichtdicke von 27 µm zeigen die niedrigsten Photoströme und IPCE-Werte. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese TiO<sub>2</sub>-Schichten für einen wirksamen Elektronentransport durch die Schicht zu dick sind. Das vom Farbstoff injizierte Elektron kann auf seiner Wanderung zur Elektrode aufgrund der Länge des Weges leichter „verloren gehen“ oder rekombinieren. Es werden dadurch weniger Elektronen an der Elektrode gesammelt.

Anhand dieser Untersuchungen zeigt sich, dass für das TiO-E01-System eine optimale Schichtdicke zwischen 15-20 µm für photoelektrochemische Untersuchungen existiert.

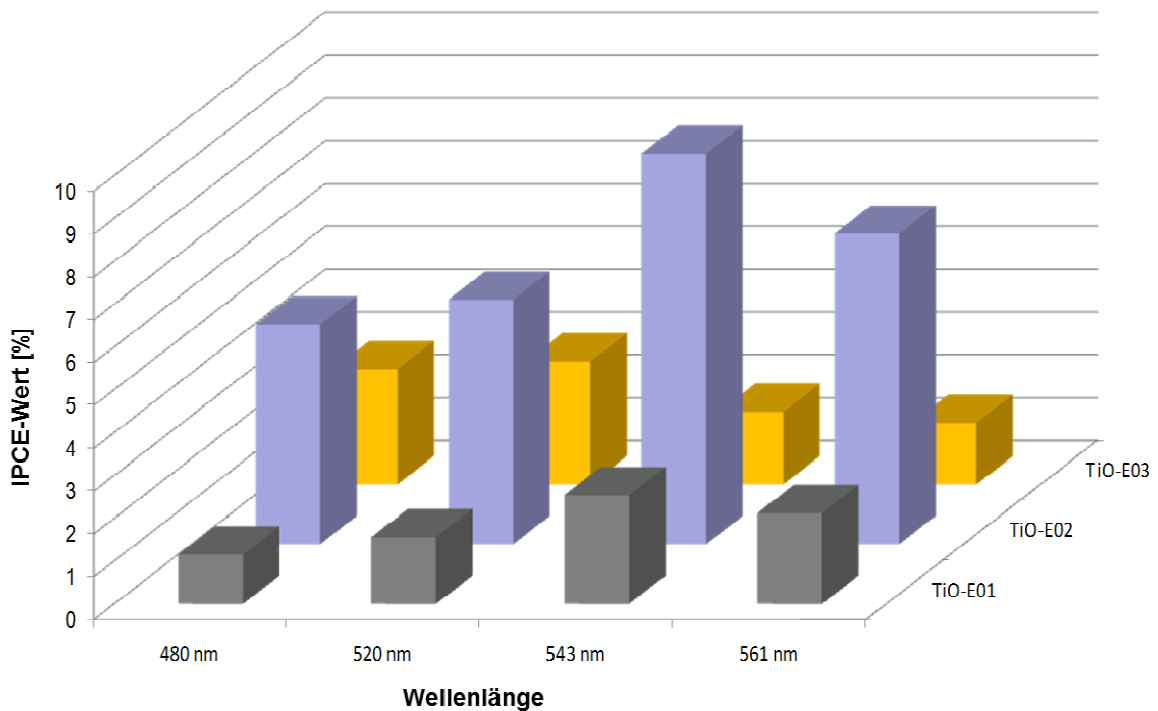
## 5.5 Zum Einfluss der Schichtmorphologie auf den Photostrom

Anhand der Schichtsysteme TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 kann der Einfluss der Schichtcharakteristika Morphologie, Phasenverhältnis Anatas/Rutil und spezifische Oberfläche auf die Generierung eines Photostroms analysiert werden. Wie in Abschnitt 4.2 dargestellt, beeinflusst der zur Herstellung des Beschichtungselektrolyten verwendete Komplexbildner die entstehende Schichtstruktur und das Phasenverhältnis Anatas/Rutil der SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schicht. So können kompakte Strukturen mit 20 % Anatas und 80 % Rutil und einer geringen spezifischen Oberfläche (35 m<sup>2</sup>/g) generiert werden (TiO-E02). Dagegen wird der Anatas-Anteil durch den Einsatz von DTPA auf 45 % gesteigert (TiO-E03). Die spezifische Oberfläche vergrößert sich dabei ebenfalls (65 m<sup>2</sup>/g). Allerdings zeigt sich bei diesen Schichten eine inhomogene und gebrochene Schichtmorphologie.

Anhand der Methanolkonversion (Abschnitt 4.2.4) konnte der Einfluss der Schichtcharakteristika der drei Titandioxidsysteme auf die photokatalytische Aktivität bereits beobachtet werden. Auch bei den folgenden Photostromuntersuchungen zeigt sich der deutliche Einfluss der Schichteigenschaften. Die Farbstoffsensibilisierung wird für alle Titandioxidsysteme ausschließlich mit N3 vorgenommen. Wie in Abschnitt 5.3 gezeigt, können mit den Standard-TiO-E01-Schichten, welche eine Schichtdicke von 20 µm aufweisen, bei 543 nm maximale IPCE-Werte von ca. 2 % erreicht werden. Durch die Verwendung von TiO-E02-Systemen gleicher Schichtdicke werden diese Werte auf durchschnittlich 9 % bei einer Wellenlänge von 543 nm erhöht. Wie aus Abbildung 5-11 ersichtlich, zeigen TiO-E02-Schichten bei allen Wellenlängen höhere IPCE-Werte. Dagegen verschiebt sich die Wellenlänge, bei der maximale Photoströme generiert werden können, bei TiO-E03-Systemen auf 520 nm. Die Erklärung dafür ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Vergleicht man diese Messungen mit den vorangegangenen photokatalytischen Untersuchungen (Abschnitt 4.2.4), zeigt sich ein gegensätzliches Ergebnis (Abbildung 5-11). Die zuvor photokatalytisch wenig aktiven TiO-E02-Schichten erzeugen während der photoelektrochemischen Untersuchungen die höchsten Photoströme. Der Unterschied zu dem Standardsystem TiO-E01 ist deutlich. Offensichtlich spielen bei den photoelektrochemischen Untersuchungen die Schichtparameter Phasenverhältnis und spezifische Oberfläche eine untergeordnete Rolle, da die TiO-E02-Systeme sowohl die kleinste Oberfläche als auch den geringsten Anatas-Anteil aufweisen. Entscheidend bei der Generierung eines Photostroms scheint vielmehr die Schichtmorphologie zu sein. Durch die kompakte Struktur von TiO-E02 (siehe Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3) kann ein schneller und somit effizienter Elektronentransport nach erfolgter Ladungsinjektion gewährleistet werden, da die Wege zur Elektrode geradliniger sind. Rekombinations-

prozesse werden dadurch vermindert. Es werden mehr Elektronen in den äußeren Stromkreis gegeben und der Photostrom als auch die IPCE-Werte steigen.



**Abbildung 5-11:** Erzielte IPCE-Werte an den drei farbstoffsensibilisierten (N3) SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Systemen TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03.

Die bei diesen Untersuchungen betrachteten TiO<sub>2</sub>-Proben (TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E02) weisen jeweils eine Schichtdicke von ca. 20 µm auf. Dennoch unterscheiden sich die abgeschiedenen TiO<sub>2</sub>-Massen. So weisen TiO-E03-Schichten durchschnittlich eine höhere Masse an Titandioxid bei gleicher Schichtdicke auf. Dadurch wird auf diesen Schichten, bezogen auf die TiO<sub>2</sub>-Masse, ca. die doppelte Menge an N3-Farbstoff adsorbiert. Weiterhin besitzen die Titandioxidproben TiO-E03 die größte spezifische Oberfläche (siehe Abschnitt 4.2.2), sodass auf diesen Schichten mehr Farbstoff anlagert werden kann. TiO-E01 und TiO-02 adsorbieren N3 im gleichen Größenordnungsbereich, obwohl sich ihre Oberflächeneigenschaften unterscheiden (siehe Tabelle 5-5).

**Tabelle 5-5:** Gegenüberstellung der adsorbierten Stoffmengen an N3 auf TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 bezogen auf die Masse TiO<sub>2</sub>.

SOLECTRO <sup>®</sup> -Schichtsystem	Masse TiO <sub>2</sub> [mg]	adsorbierte Farbstoffmenge [μmol N3/mmol TiO <sub>2</sub> ]
TiO-E01	2,0 ± 0,3	3,5 ± 0,5
TiO-E02	2,0 ± 0,1	4,5 ± 0,3
TiO-E03	2,8 ± 0,1	7,9 ± 0,9

Wie aus Abbildung 5-11 hervorgeht, wirkt sich die erhöhte adsorbierte N3-Menge auf den TiO-E03-Schichten nicht positiv auf die IPCE-Werte aus. Durch die gebrochene Struktur dieser Schichten können Rekombinationsreaktionen begünstigt werden, sodass die Schicht selbst die Bildung eines Photostroms negativ beeinflusst. Dadurch liegen die IPCE-Werte trotz des erhöhten Anatas-Anteils und der größeren adsorbierten Farbstoffmenge nur im Bereich der TiO-E01-Systeme. Weiterhin zeigen sich zwischen den adsorbierten Farbstoffmengen der TiO-E03-Schichten starke Varianzen, die ebenfalls durch die inhomogene Schichtbildung begründet werden können.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine kompakte Titandioxidstruktur, so wie sie in TiO-E02-Systemen vorliegt, die Generierung eines Photostroms an farbstoffsensibilisierten SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten begünstigt. Des Weiteren besitzt die Schichtdicke einen entscheidenden Einfluss. Durch eine Schichtdickenvariation an TiO-E01-Schichten konnte eine optimale Schichtdicke von ca. 15-20 μm gefunden werden.

## 6 Photokatalytische Wasserstoffdarstellung an goldmodifizierten Titandioxidschichten

Wurde zunächst die farbstoffsensibilisierte Titandioxidschicht als erster Schritt zum Photoreaktor zur Darstellung von Wasserstoff genauer untersucht, wird im folgenden Abschnitt die metallbeladene SOLECTRO<sup>®</sup>-Schicht betrachtet. Wird in den in der Literatur beschriebenen Systemen zur H<sub>2</sub>-Herstellung vorrangig Platin eingesetzt<sup>68,69</sup>, soll in dem hier vorgestellten Konzept Gold verwendet werden. Um zu prüfen, ob Gold im Vergleich zu Platin ebenfalls positive Effekte auf die photokatalytische Wasserstoffgenerierung besitzt, findet diese zunächst an farbstofffreien, goldmodifizierten SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten statt.

Nach *Saborowski*<sup>80</sup> und *Keil*<sup>81</sup> lässt sich an metallbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten Wasserstoff photokatalytisch durch die Bestrahlung mit Licht darstellen, welches eine Wellenlänge entsprechend der Bandlücke des TiO<sub>2</sub> besitzt. Die SOLECTRO<sup>®</sup>-Schicht wirkt dabei als eigentlicher Photokatalysator, das Metall als Co-Katalysator. Für die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen wird ausschließlich Gold als Co-Katalysatormetall verwendet, welches mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung (Abschnitt 3.6) auf die Titandioxidoberfläche aufgebracht wird.

### 6.1 Goldbeladung der verschiedenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten

Die Titandioxidschichten TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 können nach dem Verfahren der elektrochemischen Abscheidung (Abschnitt 3.6) mit Gold beladen werden. Es erfolgen ein Reduktions- und Beladungsschritt. Als Leitelektrolyt für die Reduktion wird ausschließlich eine wässrige Natriumsulfatlösung (c=1 mol/L) verwendet. Je nach Titandioxidsystem wird die angelegte Spannung für die Reduktion variiert. Sie muss aber mindestens 2,7 V betragen. Standardspannungen für die Reduktion sind 3,1 V für TiO-E01 und 2,7 V für TiO-E02 und TiO-E03. Die einsetzende Reduktion kann anhand der Blaufärbung der Schichten beobachten werden. Dabei zeigt sich eine sehr intensive Färbung der TiO-E03-Schichten schon nach wenigen Sekunden, was auf eine starke Reduktion schließen lässt. Durch die heftige Reduktion von TiO-E03 wird die Reduktionszeit im Vergleich zu den anderen Schichten verringert (siehe Tabelle 6-1). Dagegen weisen TiO-E02-Schichten nur eine blasse blaue Farbe auf.

Für die stromlose Beladung mit Gold wird eine Tetrachlorogoldsäurelösung (c=3 mmol/L) als Goldprecursor verwendet. Dabei werden die Beladungsbedingungen für alle drei Titandioxidsysteme gleich gehalten.

Eine Analyse der abgeschiedenen Goldmenge auf den Titandioxidschichten mittels ICP-MS zeigt, dass TiO-E02-Schichten einen geringeren Goldgehalt als TiO-E01 und TiO-E03 aufweisen (Tabelle 6-1).

**Tabelle 6-1:** Nach dem Verfahren der elektrochemischen Abscheidung erzielte Goldgehalte auf den SOLECTRO<sup>®</sup>-Schichten TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03.

SOLECTRO <sup>®</sup> -Schicht	Reduktionszeit [min]	Beladungszeit [min]	Masse TiO <sub>2</sub> [mg]	Goldgehalt [ma.-%]
TiO-E01	1 min	1 min	8,7 ± 0,2	2,20 ± 0,30
TiO-E02	1 min	1 min	7,4 ± 0,3	0,50 ± 0,02
TiO-E03	40 s	40 s	7,3 ± 0,1	1,70 ± 0,10

Die ermittelten Goldgehalte werden auf die Titandioxidmasse bezogen, um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Schichten zu gewährleisten.

Neben der Bestimmung des Goldgehaltes auf der Titandioxidoberfläche können die Goldpartikel mit Hilfe von REM- und TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden. Auch XRD-Messungen zeigen, dass sich Gold in den Titandioxid-Proben befindet. Durch diese Untersuchungsmethode wird ebenfalls bewiesen, dass das Gold elementar abgeschieden wird. Eine eingehende Charakterisierung von Au/TiO<sub>2</sub> findet sich in der Literatur<sup>83</sup>, weswegen an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden soll.

Um eine genauere Auskunft über die Lage der Energiebänder in den unterschiedlichen goldmodifizierten Titandioxidsystemen zu erlangen, werden von Au/TiO-E01-, Au/TiO-E02- und Au/TiO-E03-Schichten das Flachbandpotential sowie die Bandlücke bestimmt. Die Untersuchungen werden dabei analog zu denen in Abschnitt 4.2 nach der Mott-Schottky-Methode (Bestimmung von  $E_{FB}$ ) und durch Reflexionsmessungen (Analyse der Bandlücke) durchgeführt. Es zeigt sich, dass das Flachbandpotential aller Au/TiO<sub>2</sub>-Schichten im Vergleich zu den unbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Systemen TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 durch die Goldmodifizierung nicht verändert wird (Tabelle 6-2). Dieses Resultat stimmt mit ähnlichen Untersuchungen von Saborowski<sup>80</sup> überein.

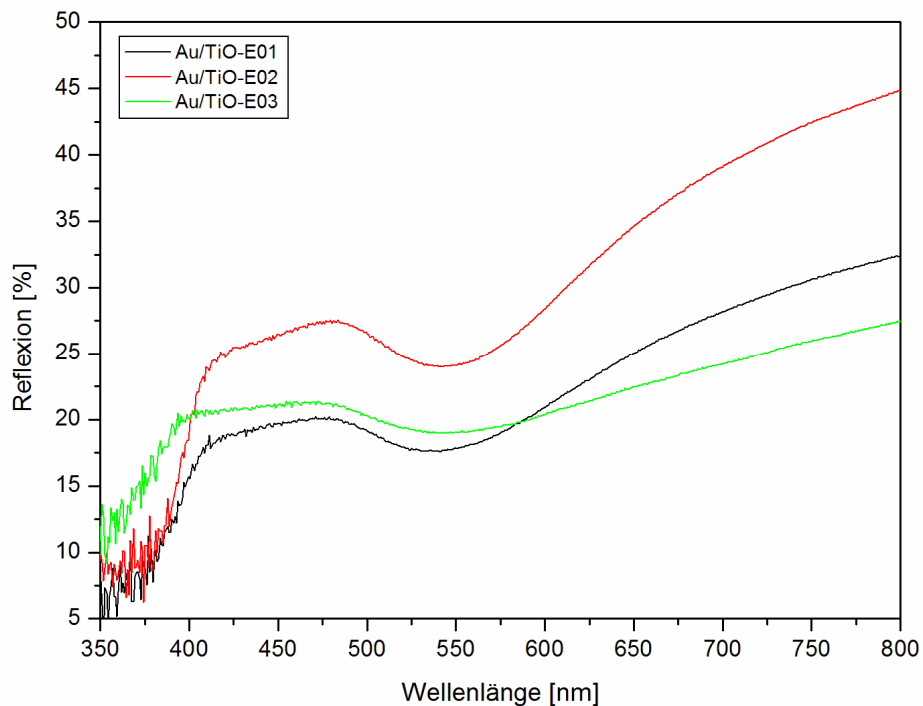
**Tabelle 6-2:** Vergleich der Flachbandpotentiale von goldmodifizierten und unbeladenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten (pH=5,9).

	$E_{FB}$ vs. Ag/AgCl [V]	$E_{FB}$ vs. NHE [V]	$E_{FB}$ der entsprechenden unbeladenen TiO <sub>2</sub> -Schicht (vs. NHE) [V]
Au/TiO-E01	-0,49 ± 0,03	-0,29 ± 0,03	-0,30 ± 0,04
Au/TiO-E02	-0,49 ± 0,03	-0,29 ± 0,03	-0,31 ± 0,04
Au/TiO-E03	-0,44 ± 0,04	-0,24 ± 0,04	-0,24 ± 0,02

Auch die Bandlücken der SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten werden durch eine Modifizierung mit elementaren Goldpartikeln nicht verschoben. Im Bereich der Messungenauigkeit bleiben sie konstant (siehe Tabelle 6-3).

**Tabelle 6-3:** Vergleich der Bandlücken von Au/TiO<sub>2</sub>-Schichten und unmodifizierten TiO<sub>2</sub>-Proben.

	Bandlücke [nm]	Energie der Bandlücke [eV]	Bandlücke der entsprechenden unmodifizierten TiO <sub>2</sub> -Schicht [nm]
Au/TiO-E01	374 ± 1	3,31 ± 0,01	375 ± 1
Au/TiO-E02	381 ± 1	3,25 ± 0,01	382 ± 1
Au/TiO-E03	365 ± 1	3,40 ± 0,01	367 ± 1

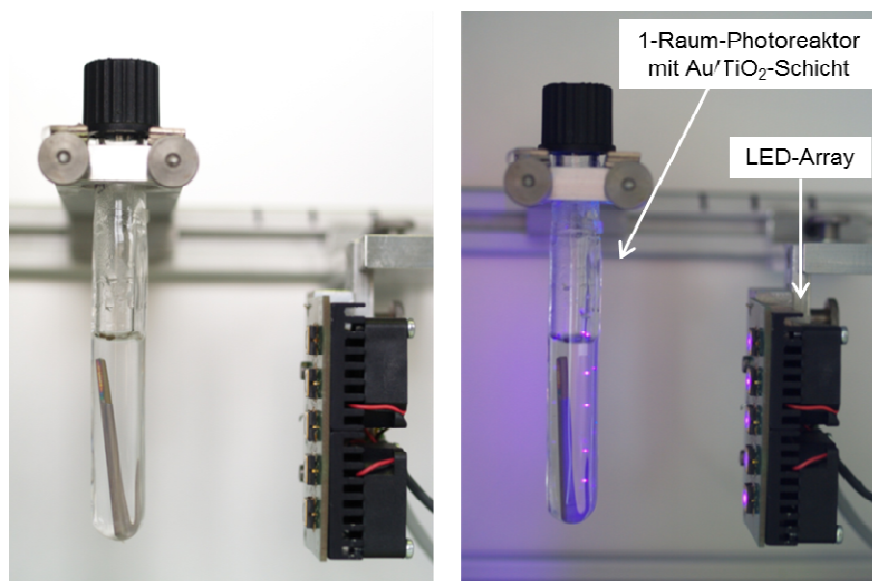


**Abbildung 6-1:** Reflexionsspektren der goldmodifizierten SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten Au/TiO-E01, Au/TiO-E02 und Au/TiO-E03.

In den Reflexionsspektren der Au/TiO<sub>2</sub>-Schichten ist im Vergleich zu den unmodifizierten SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidproben eine Bande zwischen 475 nm und 575 nm zu sehen, die auf die rot-violette Farbe und die damit verbundene Plasmonschiwingung der Goldteilchen zurückzuführen ist (siehe Abbildung 6-1). Diese Schwingung ist bei Goldpartikeln mit einer Größe im Nanometerbereich zu beobachten. Sie lässt das ansonsten gelblich glänzende Metall rötlich erscheinen. Mit Hilfe der Reflexionsuntersuchungen kann somit zusätzlich das Gold auf den SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schichten nachgewiesen werden.

## 6.2 Durchführung der photokatalytischen H<sub>2</sub>-Darstellung an Au/TiO<sub>2</sub>

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von *Saborowski*<sup>80</sup> und *Kei*<sup>81</sup>, die vorrangig mit wässrigen Methanollösungen gearbeitet haben, wird für die in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen reines Isopropanol als Reaktionslösung verwendet. Dies ist notwendig, da die späteren Messungen mit farbstoffsensibilisierten TiO<sub>2</sub>-Schichten zur Wasserstoffgenerierung ebenfalls in diesem Medium durchgeführt werden sollen und die Komplexe N3 und P1 in Isopropanol eine größere Stabilität als z.B. in Methanol aufweisen. Diese erhöhte Stabilität wurde durch vorangegangene Untersuchungen bestätigt. Während der photokatalytischen Wasserstoffbildung aus Isopropanol wird dieses oxidiert, wodurch sich Aceton bildet. Die Bestrahlung selbst findet in einem Quarzglasreaktor statt. Dies gewährleistet die Durchlässigkeit für die UV-Strahlung, denn entsprechend der Bandlücke von Titandioxid wird eine Wellenlänge von 365 nm verwendet. Als Strahlungsquelle dienen Leuchtdioden, welche auf einem Array angeordnet sind (Abbildung 6-2). Die Intensität der UV-Strahlung beträgt 15 mW/cm<sup>2</sup>.\*



**Abbildung 6-2:** Versuchsaufbau für die photokatalytische H<sub>2</sub>-Darstellung an Au/TiO<sub>2</sub>: Reaktor, gefüllt mit Isopropanol und SOLECTRO<sup>®</sup>-Schicht ohne Bestrahlung (links) und unter Bestrahlung (rechts).

Die Au/TiO<sub>2</sub>-Schicht wird in Isopropanol über einen definierten Zeitraum bestrahlt und der dabei entstandene Wasserstoff mittels GC/WLD bestimmt. Für eine gute Vergleichbarkeit der einzelnen Ergebnisse werden die Wasserstoffbildungsraten in der Einheit [ $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ ] angegeben.

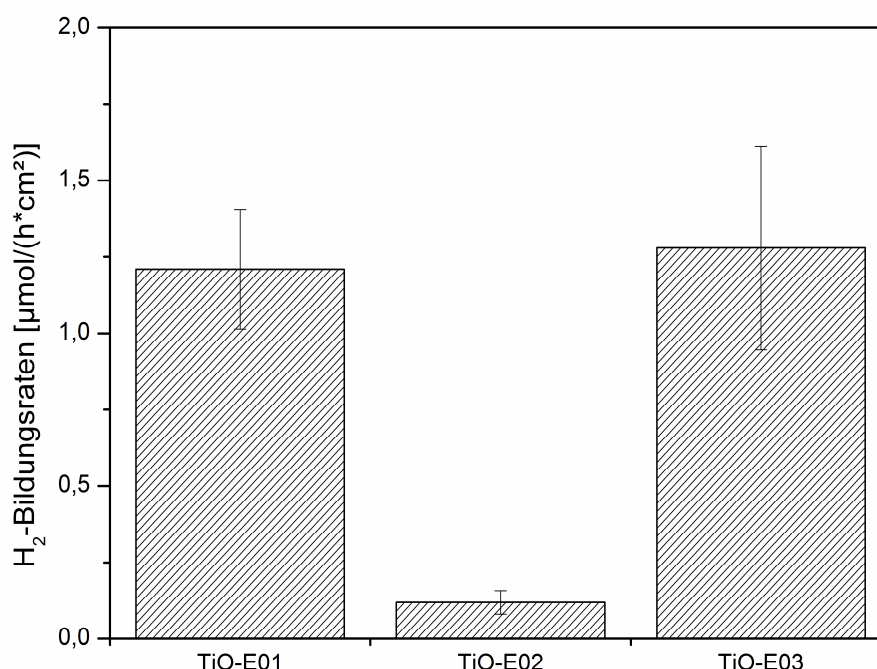
\* Die Intensität der UV-Strahlung wurde an der Reaktorwand gemessen, wodurch der Abstand zwischen LED-Array und Reaktor berücksichtigt ist.



### 6.3 Modifizierte Titandioxidsysteme – Bestimmung der Wasserstoffbildungsraten

Wie sich schon bei den ersten photokatalytischen Untersuchungen zeigte, welche anhand der Methanolkonversion durchgeführt wurden, besitzen die Schichteigenschaften des SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxids einen entscheidenden Einfluss auf die photokatalytische Aktivität. Jedoch weisen unterschiedliche Untersuchungsmethoden auch unterschiedliche Ergebnisse auf. So zeigen die TiO-E02-Systeme bei den photoelektrochemischen Messungen die besten Resultate (Abschnitt 5.5), während sie in der Methanolkonversion die geringste photokatalytische Aktivität besitzen (Abschnitt 4.2.4). Daher wurde die photokatalytische H<sub>2</sub>-Darstellung an Gold modifizierten SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten anhand der Systeme TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 untersucht. Die Beladung der unterschiedlichen Titandioxidschichten mit Goldpartikeln wird anhand des Verfahrens der elektrochemischen Abscheidung realisiert (Abschnitt 3.6 und 6.1).

Auch bei diesen photokatalytischen Untersuchungen können signifikante Unterschiede in den Ergebnissen zwischen den drei verschiedenen SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten beobachtet werden. Die photokatalytische Aktivität zeigt sich hier anhand der Wasserstoffbildungsraten.



**Abbildung 6-3:** Wasserstoffbildungsraten von Au/TiO-E01, Au/TiO-E02 und Au/TiO-E03. Die Schichten besitzen die in Tabelle 6-1 dargestellten Goldgehalte.

An Au/TiO-E02 werden die geringsten Mengen Wasserstoff gebildet, während Au/TiO-E01 und Au/TiO-E03 Wasserstoffbildungsraten im gleichen Größenordnungs-

bereich aufweisen (Abbildung 6-3). Hier zeigt sich wiederum der Einfluss der Schichtparameter. Wie bereits bekannt, besitzen TiO-E02-Systeme die geringste spezifische Oberfläche und somit eine kompakte Struktur. Weiterhin ist der Anatas-Anteil am geringsten. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch bei der Wasserstoffdarstellung in der photokatalytischen Aktivität wieder, denn die TiO-E02-Schichten liefern die geringsten Wasserstoffbildungsraten.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den drei betrachteten Titandioxidsystemen findet sich in der Goldbeladung. Wie bereits in Abschnitt 6.1 gezeigt, besitzen die TiO-E02-Systeme trotz ähnlicher Beladungsbedingungen den geringsten Goldgehalt auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche. Es könnte daher angenommen werden, dass dieser verringerte Goldgehalt einen signifikanten Einfluss auf die Wasserstoffbildungsraten nimmt. Durch Modifizierung der Abscheidungsparameter Reduktions- und Beladungszeit während der elektrochemischen Abscheidung, kann der Goldgehalt auf der Titandioxidoberfläche der TiO-E02-Proben gesteigert werden (Tabelle 6-4).

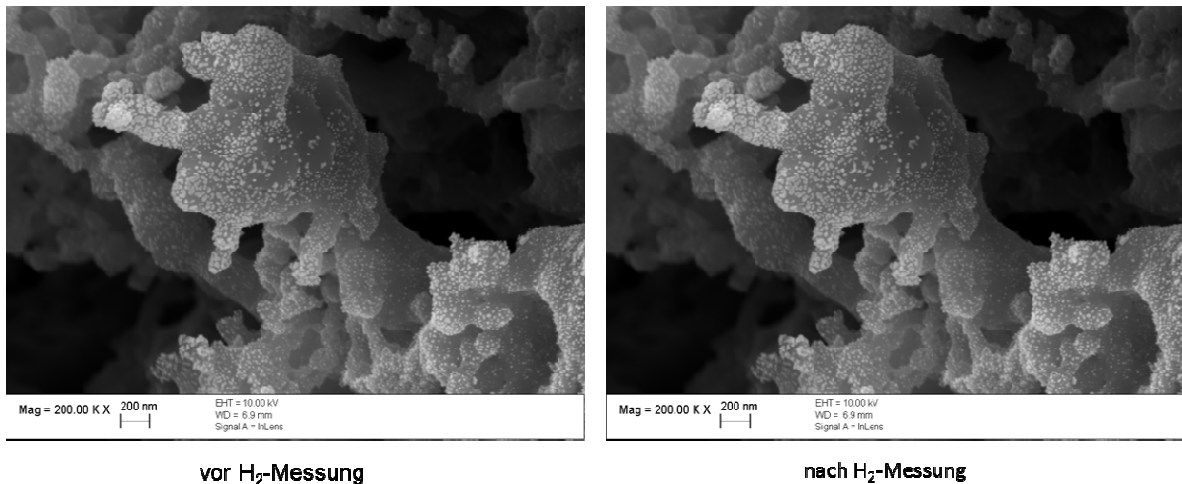
**Tabelle 6-4:** Erzielte Wasserstoffbildungsraten an Au/TiO-E02-Systemen in Abhängigkeit des Goldgehaltes.

Goldgehalt [ma.-%]	H <sub>2</sub> -Bildungsrate [ $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ ]
0,5	0,12 ± 0,04
1,2	0,27 ± 0,01
1,7	0,28 ± 0,02

Es zeigt sich, dass durch höhere Goldgehalte auf den TiO-E02-Schichten die Wasserstoffbildungsraten gesteigert werden können. Allerdings ist diese Erhöhung nicht signifikant und die erzielten Wasserstoffmengen reichen nicht an die Bildungsraten der Au/TiO-E01- und Au/TiO-E02-Systeme heran (vgl. Abbildung 6-3 und Tabelle 6-4). Ein entscheidender Einfluss des Goldgehaltes der TiO-E02-Schichten auf die Ergebnisse der photokatalytischen H<sub>2</sub>-Darstellung kann somit ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse der Au/TiO-E03-Systeme unterliegen großen Schwankungen (Abbildung 6-3). Dieser Sachverhalt lässt sich anhand der irregulären und gebrochenen Morphologie dieser Proben erklären. Auch führt dieses Schichtmerkmal zu einer Verminderung der photokatalytischen Aktivität. So kann der im Vergleich zu TiO-E01 höhere Anatas-Anteil nicht positiv genutzt werden.

Durch eine geeignete Markierungsmethode ist es gelungen, REM-Aufnahmen einer definierten Stelle der goldmodifizierten SOLECTRO<sup>®</sup>-Schicht anzufertigen. So kann die Schicht vor und nach der photokatalytischen H<sub>2</sub>-Darstellung betrachtet werden.



**Abbildung 6-4:** Goldpartikel auf der SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Oberfläche vor (links) und nach (rechts) der photokatalytischen H<sub>2</sub>-Darstellung in Isopropanol.

Die Aufnahmen (Abbildung 6-4) zeigen, dass während der Reaktionsdurchführung keine sichtbare Veränderung der Goldpartikel und der Titandioxidoberfläche auftreten. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass der Photokatalysator nach der Wasserstoffbildung unverändert vorliegt.

Zum Abschluss muss die Lage der Energiebänder und ihre mögliche Beeinflussung durch die sich ausbildende Doppelschicht an der Phasengrenze fest-flüssig betrachtet werden. Hier existiert eine Fülle von Einflussfaktoren. Einer könnte die Wasserstoffionenkonzentration an der Schicht sein. Diese wiederum kann zu einer Veränderung des Wasserstoffredoxpotentials ( $H^+/H_2$ ) führen. Die Lage des Redoxpotentials von H<sub>2</sub> ist pH-abhängig, ebenso die des Flachbandpotentials der Schichten. Die Wasserstoffentwicklung an Au/TiO<sub>2</sub> findet aus fast reinem Isopropanol (Restgehalt an Wasser von 0,01-0,02 ma. %) statt. Eine direkte pH-Wertmessung aus einem reinen organischen Lösungsmittel wie Isopropanol ist nicht möglich, da der pH-Wert nur für wässrige Systeme definiert ist.<sup>†</sup> Daher können nur Annahmen über die H<sup>+</sup>-Konzentrationen an der Grenzfläche getroffen werden. *Saborowski*<sup>80</sup> konnte jedoch zeigen, dass das Flachbandpotential einer SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht über den gesamten pH-Wertbereich positiver als das Redoxpotential von H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> ist. Auch die in dieser Arbeit ermittelten Flachbandpotentiale von Au/TiO-E01, Au/TiO-E02 und Au/TiO-E03 zeigen bei einem pH-Wert von 5,9 ein positiveres Potential (siehe Tabelle 6-2).<sup>‡</sup> Für eine effektive photokatalytische H<sub>2</sub>-Bildung an Titandioxid sollte das Flachbandpotential, welches der unteren Kante des Leitungsbandes entspricht, jedoch negativer als das des Wasserstoffs

<sup>\*</sup> Bestimmt mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration.

<sup>†</sup> Nach DIN 19260: pH-Messung; allgemeine Begriffe.

<sup>‡</sup> Nach der Nernstschen Gleichung ergibt sich für einen pH-Wert von 5,9 das Potential des Redoxpaars H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> zu -0,35 V.

sein. Dennoch kann an allen Systemen eine Wasserstoffbildung beobachtet werden. Im Falle von Au/TiO-E03 sind die Wasserstoffbildungsraten sogar höher als die an Au/TiO-E02 (siehe Abbildung 6-3), obwohl diese Schichten das positivste Potential für das Leitungsband aufweisen. An unmodifizierten SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten, die die gleichen Flachbandpotentiale wie Au/TiO<sub>2</sub>-Systeme besitzen (vgl. Tabelle 4-3 und Tabelle 6-2), wird über den betrachteten Bestrahlungszeitraum keine Wasserstoffbildung beobachtet. Es zeigt sich somit der positive Effekt der Metallbeladung. Wird durch diese zwar nicht die Lage der Energiebänder verändert, so scheint sie sich positiv auf die Ladungsseparation auszuwirken. Es finden weniger Rekombinationsprozesse der am Photokatalysator erzeugten Ladungen statt.

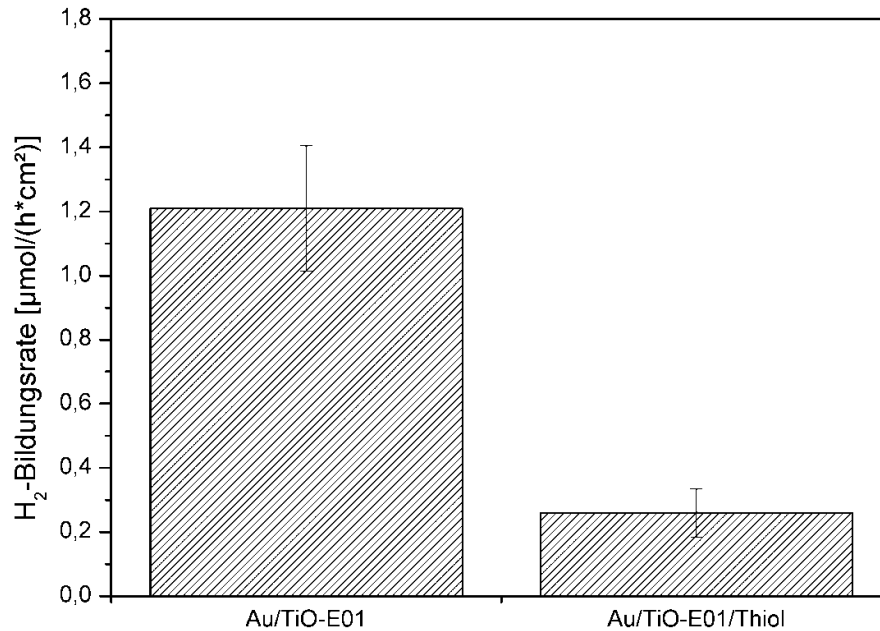
Durch die Untersuchungen zur Wasserstoffdarstellung an Au/TiO<sub>2</sub>-Schichten kann gezeigt werden, dass Gold als photokatalytisches Zentrum für die H<sub>2</sub>-Bildung funktionsfähig ist. Eine Au/TiO<sub>2</sub>-Schicht kann somit für die Farbstoffsensibilisierung genutzt werden.

#### **6.4 Abschirmung der Goldpartikel – Einfluss auf die Wasserstoffbildungsraten**

Wie aus der Problem- und Aufgabenstellung ersichtlich (Abschnitt 2), kann auf den Goldpartikeln ein zweiter Photoredoxkatalysator aufgebracht werden. Dieser muss als funktionelle Gruppe über Thiofunktionen im Molekülbau verfügen, um eine gezielte Anbindung an die Goldteilchen zu gewährleisten. Dieser zweite Photoredoxkatalysator dient zu Weiterführung des photoinduzierten Elektronentransfers und der Wasserstoffgenerierung an einem zweiten Katalysmetall (siehe Abbildung 2-3). Wie auch bei den bisher gezeigten Verbindungen, kann es sich dabei um einen Farbstoffkomplex mit Ruthenium als Zentralmetall handeln. Ein solcher Komplex konnte jedoch bisher nicht synthetisiert werden. Um trotzdem zu zeigen, dass eine Thiolankergruppe auf den aufgetragenen Goldpartikeln binden kann wird eine einfache Modellverbindung zur Adsorption ausgewählt. Die Teilchen werden damit abgeschirmt. Da die Goldpartikel in der photokatalytischen Wasserstoffdarstellung als Co-Katalysator fungieren und eine H<sub>2</sub>-Bildung an reinen Titandioxidschichten unter den genannten Reaktionsparametern nicht möglich ist, kann auf die Belegung des Goldes anhand der erzielten Wasserstoffbildungsraten geschlossen werden. Als Modellverbindung mit Thiofunktionen dient Hexadecanthiol, welches durch einfaches Dip Coating auf die Goldpartikel aufgebracht wird. Als Goldschichten werden ausschließlich Au/TiO-E01-Systeme betrachtet.

Die Thiolverbindung sollte nur an den Goldteilchen binden und nicht die unbeladene Titandioxidoberfläche bedecken. Eine Bestimmung der auf den Goldpartikeln adsorbierten

Menge an Hexadecanthiol über UV/Vis-Methoden, wie in Abschnitt 5.1 vorgestellt, konnte aufgrund des fehlenden Chromophors der Thiolverbindung nicht vorgenommen werden. Eine Abschirmung des Goldes lässt sich somit nur anhand einer Veränderung in den erzielten  $H_2$ -Bildungsraten verfolgt.



**Abbildung 6-5:** Wasserstoffbildungsraten an Au/TiO-E01 und mit Thiofunktionen belegte Goldpartikel.

Es zeigt sich, dass die Wasserstoffbildungsraten an Thiol-belegten Au/TiO-E01-Schichten deutlich zusammenbrechen (Abbildung 6-5). Daraus kann geschlossen werden, dass die Goldpartikel zumindest teilweise durch das Hexadecanthiol belegt werden. Eine vollständige Abschirmung ist jedoch vermutlich nicht gegeben, da immer noch eine geringe Wasserstoffbildung zu beobachten ist.

## **7 Photokatalytische Wasserstoffdarstellung an goldmodifizierten und farbstoffsensibilisierten Titandioxidschichten**

Nach der Betrachtung und Untersuchung der einzelnen Teilschritte – Elektroneninjektion vom Farbstoff in die SOLECTRO<sup>®</sup>-Schicht auf der einen Seite und die Wasserstoffbildung an Goldpartikeln auf der anderen Seite – konnte gezeigt werden, dass beide Systeme funktionsfähig sind und optimiert werden können. Durch ein Zusammenfügen beider Komponenten soll nun zeigen, ob der gerichtete Photoelektronentransfer vom angeregtem Farbstoffkomplex zu den Goldpartikeln, wie er in Abschnitt 2 beschrieben und in Abbildung 2-4 gezeigt ist, funktioniert und somit eine Wasserstoffgenerierung mit Hilfe sichtbaren Lichts möglich ist.

### **7.1 Herstellung von farbstoffsensibilisierten und goldmodifizierten SOLECTRO<sup>®</sup>-Schichten**

Für die folgenden Untersuchungen zur photokatalytischen Wasserstoffbildung an Titandioxidsystemen mit sichtbarem Licht, müssen die beiden Komponenten Farbstoff und Metall auf das SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub> aufgebracht werden. Als Metall wird wiederum Gold verwendet. Die Aufbringung auf der Oxidoberfläche erfolgt mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung. Im Anschluss daran findet die Farbstoffsensibilisierung statt. Diese wird ausschließlich mit P1 durchgeführt, da dieser Komplex im Vergleich zu N3 eine größere Stabilität in seiner Bindung an Titandioxid gegenüber wässrigen Medien aufzeigt.\* Als Substratschicht dient TiO-E01 mit einer Schichtdicke von ca. 20 µm und einer Masse von 8,2 mg.

Die Adsorption des P1-Komplexes kann anhand einer Farbveränderung der Schicht visuell verfolgt werden. Der Farbstoff sollte dabei mit seinen Phosphonatankergruppen an den freien, nicht mit Gold bedeckten Flächen der Titandioxidoberfläche anbinden. Bei einem Vergleich der adsorbierten Stoffmengen von P1 auf Au/TiO-E01 und reinen TiO-E01-Schichten zeigt sich jedoch ein gegenteiliges Ergebnis (siehe Tabelle 7-1).

---

\* Die Stabilität der Komplexe N3 und P1 wurde in Vorversuchen über visuelle Betrachtungen abgeschätzt.

**Tabelle 7-1:** Adsorbierte Stoffmengen P1 auf goldmodifizierten SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Systemen und unbeladenen Titandioxidschichten.

Schicht	adsorbierte Stoffmenge P1 [ $\mu\text{mol}$ ]
Au/TiO-E01/P1	0,27 $\pm$ 0,09
TiO-E01/P1	0,16 $\pm$ 0,04
TiO-E01/P1 (reduziert)*	0,29 $\pm$ 0,13

Wie aus Tabelle 7-1 ersichtlich, unterliegen die adsorbierten Farbstoffmengen Schwankungen. Dennoch ist der Trend zwischen den Schichten deutlich. Auf den Au/TiO-E01-Systemen wird mehr Farbstoff P1 gebunden als an unmodifizierten SOLECTRO<sup>®</sup>-Schichten. Dies steht zunächst im Widerspruch zu der Annahme, dass die Farbstoffmoleküle nur auf den freien, nicht von Gold bedeckten Stellen, binden. Demnach sollte die adsorbierte Stoffmenge P1 einen geringeren Wert aufweisen. Betrachtet man jedoch reduzierte TiO-E01-Schichten, welche nach dem Reduktionsschritt mit P1 beladen wurden, so zeigen sich fast identische Ergebnisse in den Stoffmengen zu den Au/TiO-E01-Systemen. Es liegt somit die Vermutung nahe, dass durch den Reduktionsschritt während der elektrochemischen Goldabscheidung die Schichtstruktur oder die Stöchiometrie des Titandioxids so verändert wird, das mehr Farbstoffmoleküle an der Oxidoberfläche binden können. Weiterhin konnte durch vorangegangene Untersuchungen gezeigt werden, dass Au/TiO<sub>2</sub>-Schichten einen deutlich niedrigeren Oberflächen-pH-Wert als reine SOLECTRO<sup>®</sup>-Schichten aufweisen.<sup>83</sup> Diese pH-Wert-Erniedrigung resultiert dabei wahrscheinlich aus dem Reduktionsschritt während der Herstellung der Goldschicht. Wie aus der Literatur bekannt ist, ist die Adsorption von Rutheniumkomplexen auf TiO<sub>2</sub>-Oberflächen stark pH-Wert abhängig. So zeigt sich, dass auf TiO<sub>2</sub>-Proben bei niedrigen pH-Werten eine größere Menge des Farbstoffkomplexes mit Phosphonatankergruppen gebunden wird, als bei entsprechend höheren pH-Werten.<sup>84,85</sup> Es liegt somit die Vermutung nahe, dass dieser Sachverhalt auch bei den reduzierten TiO-E01-Schichten vorliegt.

## 7.2 Wasserstoffbildung aus reinem Isopropanol

Analog der Wasserstoffentwicklung an Au/TiO<sub>2</sub>-Schichten unter Bestrahlung mit UV/A-Licht, werden die Untersuchungen zur H<sub>2</sub>-Bildung an farbstoffsensibilisierten und goldmodifizierten SOLECTRO<sup>®</sup>-Schichten zunächst in reinem Isopropanol durchgeführt, da der Komplex P1 trotz seiner Phosphonatankergruppe nur eine geringe Stabilität

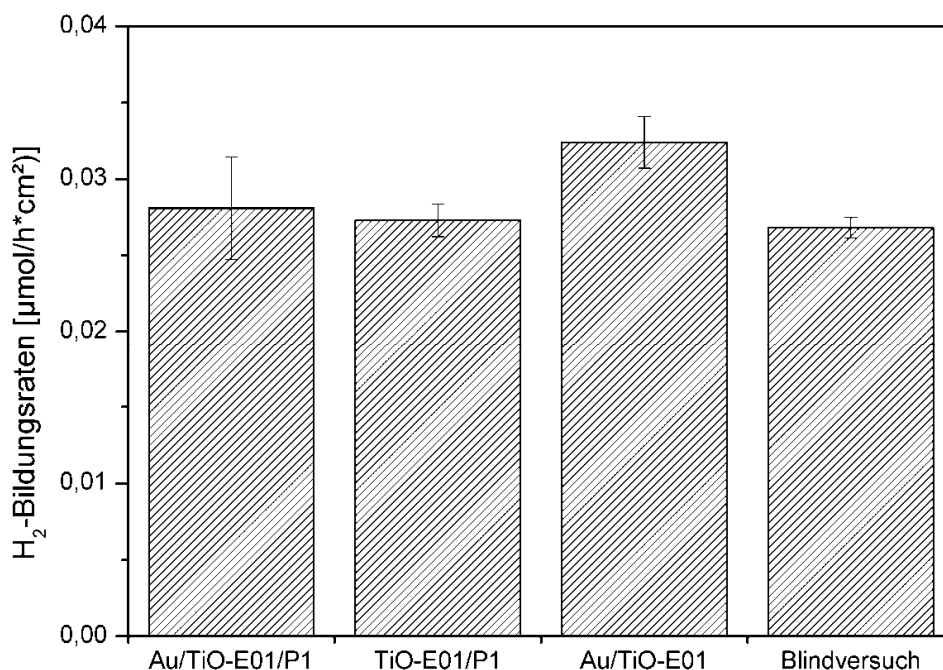
---

\* Die Titandioxidschichten werden wie in Abschnitt 3.6 reduziert. Der Beladungsschritt jedoch entfällt und die Schichten werden vor der Farbstoffsensibilisierung an der Luft getrocknet.

gegenüber wässrigen Medien zeigt. Zusätzlich wird dem System der Elektronendonator Triethylamin (TEA) zugesetzt, der die Reduktion des photoangeregten und somit oxidierten Farbstoffs gewährleisten soll. Da für die Wasserstoffgenerierung sichtbares Licht ausgewählt werden soll, findet die Bestrahlung bei 470 nm mit einem LED-Array statt (Intensität 16 mW/cm<sup>2</sup>, siehe auch Abbildung 6-2).

Durch Lichtanregung wird der auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche gebundene Rutheniumkomplex in einen angeregten Zustand überführt und injiziert ein Elektron in das Leitungsband des SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxids. Dieses Elektron wandert durch den Halbleiter zu den Goldpartikeln\* und führt dort zur Reduktion der in der Lösung vorhandenen Protonen. Gold sollte somit das katalytische Zentrum der Wasserstoffbildung darstellen.

Untersucht werden neben den Au/TiO-E01/P1-Systemen auch TiO-E01/P1- und Au/TiO-E01-Schichten. Weiterhin werden Blindversuche durchgeführt. Die Analyse der Wasserstoffbildungsraten an allen vier untersuchten Systemen zeigt, dass sich mit geringen Abweichungen jeweils die gleichen Mengen Wasserstoff bilden. Auch bei der Durchführung der Blindversuche können ähnliche Wasserstoffbildungsraten beobachtet werden.



**Abbildung 7-1:** Wasserstoffbildungsraten der Systeme Au/TiO-E01/P1, TiO-E01/P1 und Au/TiO-E01; bestrahlte Lösung bestehend aus 2 mL Isopropanol und 0,5 mL Triethylamin; Bestrahlung mit 470 nm für 6 h.

\* Die Goldpartikel wurden vor der Farbstoffsensibilisierung nach dem Prinzip der elektrochemischen Abscheidung auf die Oxidoberfläche aufgebracht (siehe Abschnitt 3.6.2)



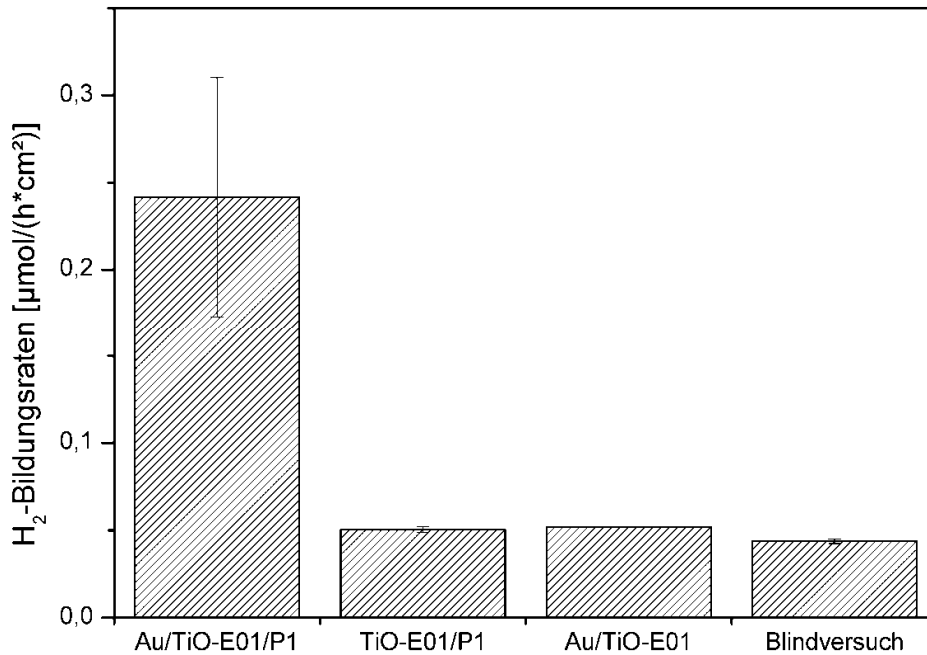
Wie aus Abbildung 7-1 ersichtlich ist, sind die gebildeten Mengen an  $H_2$  auch nach 6 h sehr gering. Dennoch zeigt sich die Wirksamkeit des Systems. Allerdings muss davon ausgegangen werden, dass sowohl der adsorbierte Farbstoffkomplex P1 als auch das Gold auf der Oxidoberfläche keinen direkten positiven photokatalytischen Einfluss auf die Wasserstoffgenerierung ausübt, da auch ohne Katalysator Wasserstoff gebildet wird. Es konnte jedoch beobachtet werden, dass bei der Verwendung von Au/TiO-E01-Schichten und bei den Blindwertuntersuchungen vereinzelt Fehlmessungen auftreten. Hierbei wird kein Wasserstoff gebildet. Diese Fehlmessungen bleiben am Photokatalysator P1/TiO-E01/Au aus.

Da sich keine Unterschiede in den Wasserstoffbildungsraten zwischen den betrachteten Systemen findet, kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass lediglich das TEA durch die Bestrahlung zersetzt wird und somit als einzige  $H_2$ -Quelle dient. Durch die Bestrahlung von Isopropanol ohne Triethylaminzusatz kann diese Annahme bestätigt werden. Hier findet keine Wasserstoffbildung über den gesamten Bestrahlungszeitraum statt.

### **7.3 Wasserstoffbildung aus Isopropanol/Wasser-Mischungen**

Ein deutlicher Anstieg in den Wasserstoffbildungsraten an Au/TiO-E01/P1 kann beobachtet werden, wenn dem System aus Isopropanol und Triethylamin geringe Volumina an Wasser zugesetzt werden. Dabei wird die Isopropanolmenge reduziert, damit das Gesamtvolumen der Lösung im Vergleich zu den vorangegangenen Untersuchungen nicht verändert wird. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die zugegebene Wassermenge einen Volumenanteil von ca. 10 vol.-% nicht übersteigt, damit sich der Farbstoffkomplex P1 nicht von der SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Oberfläche löst. Wie auch bei den Messungen in reinem Isopropanol werden zum Vergleich TiO-E01/P1- und Au/TiO-E01-Schichten untersucht, sowie Blindwertmessungen durchgeführt. Alle weiteren Versuchsparameter, wie Bestrahlungsdauer und Lichtintensität, werden beibehalten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass an den Au/TiO-E01/P1-Systemen die größten Wasserstoffbildungsraten erzielt werden, die sich deutlich von denen des wasserfreien bestrahlten Isopropanols unterscheiden. Währenddessen entsprechen die an den TiO-E01/P1- und Au/TiO-E01-Schichten gebildeten Mengen  $H_2$ , sowie die Ergebnisse der Blindversuche, in etwa den Resultaten der unter 7.2 vorgestellten Messungen zur Wasserstoffgenerierung (vgl. Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2).



**Abbildung 7-2:** Wasserstoffbildungsraten der Systeme Au/TiO-E01/P1, TiO-E01/P1 und Au/TiO-E01; bestrahlte Lösung bestehend aus 1,8 mL Isopropanol, 0,5 mL Triethylamin und 0,2 mL Wasser; Bestrahlung mit 470 nm für 6 h.

Nach den Ergebnissen aus Abbildung 7-2 kann davon ausgegangen werden, dass an den Au/TiO-E01/P1-Schichten auch eine photokatalytische Zersetzung des zugegebenen Wassers zu Wasserstoff stattfindet. Diese Annahme stützt sich auf die erhöhten Wasserstoffbildungsraten. Die gebildeten Wasserstoffmengen an den Systemen TiO-E01/P1 und Au/TiO-E01 sind deutlich niedriger. Sie liegen im Größenordnungsbereich der vorangegangenen Untersuchungen in reinem Isopropanol. Es muss somit davon ausgegangen werden, dass sich hier lediglich das Triethylamin zersetzt. Das zugesetzte Wasser wird nicht angegriffen.

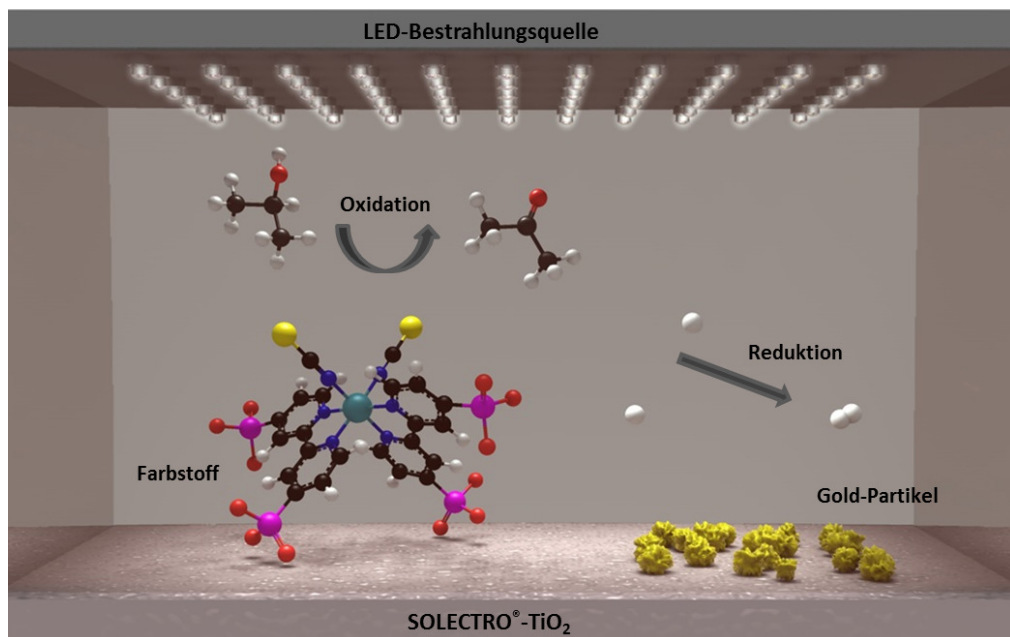
Weiterhin kann die Wasserstoffbildung aus dem auch hier Isopropanol weitestgehend ausgeschlossen werden, da sich nur beim Vorhandensein von Wasser im System eine Aktivitätssteigerung zeigt.

Anhand dieser Untersuchungen wird die photokatalytische Wirksamkeit der goldmodifizierten und farbstoffsensibilisierten SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten deutlich. Es konnte ein System geschaffen werden, dass die Wasserstoffdarstellung im sichtbaren Spektralbereich aus wässrigen Medien erlaubt. Es findet ein photoinduzierter Elektronentransferprozess vom angeregten Farbstoffkomplex über die SOLECTRO<sup>®</sup>-Schicht zu den Goldpartikeln statt, an denen letztlich die Wasserstoffbildung stattfindet. Das in Abschnitt 2 vorgestellte Prinzip (siehe Abbildung 2-4) konnte somit realisiert werden. Durch die Durchführung von Vergleichsmessungen an reinen farbstoffsensibilisierten und reinen goldmodifizierten Titandioxidschichten wird gezeigt, dass erst

das Zusammenspiel aus adsorbierten Komplex und Goldpartikeln auf einer Schicht die Wasserstoffbildung aus wässrigen Medien nach den vorgestellten Wirkmechanismen erlaubt.

## 8 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Herstellung eines komplexen, modular aufgebauten Katalysatorsystems, das die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff unter gleichzeitiger Oxidation eines Alkohols durch Einstrahlung von sichtbarem Licht in einem 1-Raum-Photoreaktor erlaubt. Dafür wurde der in Abbildung 8-1 gezeigte Photoreaktor mit den Komponenten Titandioxidschicht, Farbstoffkomplex, Goldpartikel und Bestrahlungsquelle konzipiert. Zusätzlich wurden an einzelnen Komponenten des Gesamtsystems Optimierungsmöglichkeiten untersucht.



**Abbildung 8-1:** Schematische Darstellung des Photoreaktors.

Rückgrat des Photoreaktors ist die SOLECTRO®-Titandioxidschicht, welche durch Goldpartikel modifiziert und mit einem Farbstoff auf Rutheniumbasis sensibilisiert wird. Auf dem Weg zum vollständigen Photokatalysator wurden zum einen photoelektrochemische Messungen an farbstoffsensibilisierten  $\text{TiO}_2$ -Systemen durchgeführt, um die Elektroneninjektion vom angeregten Farbstoffkomplex in die Schicht zu untersuchen. Zum anderen gaben Analysen zur photokatalytischen Wasserstoffdarstellung Aufschluss über die Wirksamkeit von Goldpartikeln als Co-Katalysator. Bei beiden Untersuchungsmethoden wurde der Fokus besonders auf den Einfluss der Schichteigenschaften des SOLECTRO®-Titandioxids gelegt. Erst im letzten Schritt fand die Kombination aus farbstoffsensibilisierter und gleichzeitig goldmodifizierter  $\text{TiO}_2$ -Schicht statt, wodurch eine photokatalytische Wasserstoffbildung im sichtbaren Spektralbereich ermöglicht wurde.

### Generierung neuer SOLECTRO®-Titandioxidschichten

Durch den Ersatz von EDTA (E01) im Beschichtungselektrolyten durch NTA (E02) bzw. DTPA (E03) konnten neue geträgerte Titandioxidsysteme hergestellt werden. Diese unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften, die in Tabelle 8-1 zusammengestellt sind.

**Tabelle 8-1:** Zusammenstellung der Schichteigenschaften von TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03.

	<i>TiO-E01</i>	<i>TiO-E02</i>	<i>TiO-E03</i>
Schichtmorphologie	Korallenartig, porös mit Verzweigungen, homogen	kompakt, homogen	Kraterbildung, unbeschichtete Bereiche, inhomogen
spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	50	35	65
Phasenverhältnis Anatas/Rutil	30/70	20/80	45/55

Die Ergebnisse zeigen, dass der für die Beschichtung verwendete Komplexbildner die resultierenden Schichteigenschaften steuert. Eine genaue Erklärung für diesen Einfluss konnte noch nicht gefunden werden. Wahrscheinlich ist, dass der Chelatbildner neben der Stabilisierung des Titanylacetylacetonat-Komplexes durch sterische Hinderung die Transportprozesse an der Grenzschicht Elektrolyt/Metall/Metalloxid kontrolliert.

Es wird vermutet, dass das Strukturmerkmal **[=N-CH<sub>2</sub>-COOH]** ein notwendiges Kriterium für die Auswahl eines geeigneten Chelatbildners ist. Darüber hinaus sind aber auch Chelateffekte entscheidend. Durch einen ersten photokatalytischen Test konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen Schichteigenschaften die photokatalytische Aktivität beeinflussen. TiO-E02-Schichten, die die kleinste spezifische Oberfläche, die kompakteste Struktur und den geringsten Anatas-Anteil aufweisen, besitzen bei den Untersuchungen in dieser Arbeit die geringste Photoaktivität. Dieser Befund stimmt mit den allgemeinen Literaturangaben überein.

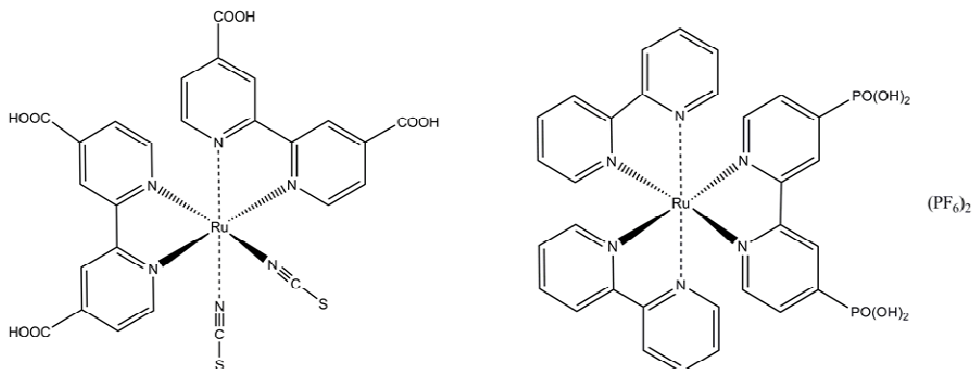
### Photoelektrochemische Untersuchungen an farbstoffsensibilisiertem TiO<sub>2</sub>

Durch die Betrachtung der drei farbstoffsensibilisierten Titandioxidsysteme TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03, konnte gezeigt werden, dass die Schichtmorphologie ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die Generierung eines Photostroms besitzt. So weisen mit N3 (Struktur siehe Abbildung 8-2) sensibilisierte TiO-E02-Schichten die höchsten IPCE-Werte bei allen betrachteten Wellenlängen auf. Da die Schichtsysteme TiO-E01 und TiO-E03 mit einer größeren Oberfläche und höherer Porosität in der Schichtstruktur deutlich geringere Photoströme besitzen, wird ein gerichteter und effektiver Elektronen-

transport in der Schicht durch eine kompakte, homogene TiO<sub>2</sub>-Struktur begünstigt, woraus die höheren Photoströme von TiO-E02 resultieren.

Weiterhin zeigte sich anhand dieser Untersuchungen, dass durch eine Steigerung des Anatas-Anteils in den TiO-E03-Schichten keine Verbesserung der Messergebnisse erreicht wird. Es können keine höheren Photoströme generiert werden. Diese Titandioxid-schichten besitzen eine gebrochene und inhomogene Struktur, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Elektronentransport in der Schicht negativ beeinflusst wird. Dadurch mindert sich der positive Einfluss des höheren Anatas-Anteils. Es wird somit gezeigt, dass sich bei den photoelektrochemischen Untersuchungen an farbstoffsensibilisierten SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schichten die Schichtcharakteristika gegenseitig beeinflussen und der direkte Einfluss nur eines Parameters schwer separierbar ist.

Ein Vergleich zwischen zwei Rutheniumkomplexen mit unterschiedlichen Ankergruppen (Phosphonat und Carboxylat) konnte aufgrund der verschiedenartigen chemischen Struktur beider Farbstoffe nicht erbracht werden (siehe Abbildung 8-2). Es lässt sich jedoch ein Trend feststellen.



**Abbildung 8-2:** Strukturen der verwendeten Farbstoffe *cis*-Dithiocyanato-bis(2,2'-bipyridin-4,4'-dicarbonsäure)Ru(II) (N3, links) und Bis(2,2'-bipyridin)(2,2'-bipyridin-4,4'-diphosphonsäure)Ru(II)-dihexafluorophosphat (P1, rechts).

Ein Vergleich der resultierenden Photoströme, welche an N3/TiO-E01 und P1/TiO-E01 gemessen wurden, zeigt, dass bis zu einer Wellenlänge von 480 nm ähnliche Resultate mit beiden Schichtsystemen erzielt werden. Erst bei größeren Wellenlängen fallen die IPCE-Werte von P1 verglichen mit N3 stark ab. Der Rutheniumkomplex P1 kann somit nur bei Wellenlängen kleiner 500 nm das eingestrahlte Licht effizient in einen Photostrom umwandeln. Da die Titandioxidschichtparameter konstant gehalten wurden, kann ein Einfluss der Schicht ausgeschlossen werden. Inwieweit die Strukturen der beiden Farbstoffe die Ergebnisse der photoelektrochemischen Untersuchungen beeinflussen, kann noch nicht gesagt werden. So besitzt P1 im Vergleich zu N3 keine Thiocyanat-

gruppen, die im N3-Molekül für eine wirksame Interaktion mit dem Elektrolyten verantwortlich sind.

Durch Variation der Titandioxidschichtdicke zeigte sich die starke Abhängigkeit des generierten Photostroms von diesem Parameter. Die Schichtdicken wurden in einem Bereich von 10 µm bis 30 µm variiert. Die höchsten IPCE-Werte werden bei einer Schichtdicke um 14 µm erreicht. Sowohl bei größeren als auch kleineren Schichtdicken fällt der Photostrom stark ab. Die niedrigsten IPCE-Werte werden bei 27 µm-dicken TiO-E01-Systemen erreicht. Offensichtlich kann in diesen Schichten kein effektiver Elektronentransport stattfinden. Sie sind zu dick, so dass das vom Farbstoff injizierte Elektron auf seinem Weg zur Elektrode aufgrund der Länge des Weges „verloren gehen“ oder rekombinieren kann.

Weiterhin zeigte sich, dass auf dicken SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten (bezogen auf die TiO<sub>2</sub>-Masse) deutlich weniger N3-Komplex gebunden wird, als auf entsprechend dünneren Schichten. Daraus kann geschlossen werden, dass nicht die gesamte Masse an TiO<sub>2</sub> für die Anbindung des Farbstoffs zur Verfügung steht und nur die äußeren Schichten belegt werden.

#### *Photokatalytische Wasserstoffentwicklung mittels UV-Bestrahlung*

Als zweiten Teilbereich schlossen sich die Goldmodifizierung der Titandioxidoberfläche und die Wasserstoffentwicklung an diesen Schichten an. Die Goldbeladung wurde mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung durchgeführt. Dabei scheiden sich elementare Goldpartikel auf TiO<sub>2</sub> ab, die eine Partikelgröße kleiner 100 nm aufweisen. Die Reduktionsbedingungen während der Goldabscheidung unterscheiden sich für die drei Titandioxidsysteme TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03. So wird TiO-E03 im Vergleich zu TiO-E02 bei gleicher Spannung deutlich stärker reduziert. Demnach variieren auch die Goldgehalte auf den Schichten nach der Beladung (vgl. Tabelle 6-1).

Die anschließende photokatalytische Wasserstoffbildung an diesen Proben, welche in reinem Isopropanol und unter UV-Bestrahlung durchgeführt wurde, zeigt wiederum den starken Einfluss der Schichteigenschaften. Wie schon in den ersten photokatalytischen Tests weisen goldmodifizierte TiO-E02-Systeme die kleinsten Wasserstoffbildungsraten auf und besitzen somit die geringste Photoaktivität. Im Gegensatz zu den photoelektrochemischen Untersuchungen wirken sich hier die kleine spezifische Oberfläche, der geringe Anatas-Anteil und die kompakte Struktur von TiO-E02 negativ aus. Ein Einfluss der niedrigen Goldbeladung dieser Schichten kann ausgeschlossen werden, denn eine gezielte Steigerung der Goldmenge durch Anpassung der

Abscheidungsparameter erbrachte keine signifikante Aktivitätssteigerung (vgl. Tabelle 6-4).

Durch eine Belegung der Goldpartikel mit einer Thiofunktion tragenden Verbindung wird ein Aktivitätseinbruch während der Wasserstoffbildung beobachtet. Somit kann angenommen werden, dass grundsätzlich eine Bedeckung des Goldes mit Farbstoffkomplexen, die eine Thiofunktion tragen, möglich ist. Da die Wasserstoffbildung jedoch nicht vollständig unterbunden wird (siehe Abbildung 6-5), muss davon ausgegangen werden, dass nur eine partielle Belegung der Goldteilchen stattfindet. Eine Anbindung eines zweiten Farbstoffkomplexes nach Abbildung 2-3 ist dennoch denkbar. Um diesen Photoreaktor mit zwei Photoredoxkatalysatoren zu verwirklichen, wäre dann eine Co-Sensibilisierung beider Farbstoffe notwendig.

#### *Photokatalytische Wasserstoffentwicklung mittels sichtbaren Lichts*

Für die Wasserstoffbildung unter sichtbarem Licht wurden die zuvor getrennt untersuchten Module „Farbstoffsensibilisierung“ und „Goldmodifizierung“ zusammengeschlossen (siehe auch Abbildung 2-4). Es wurde somit eine Reaktoreinheit hergestellt, für die in einem ersten Schritt die Titandioxidschicht mit Gold beladen und anschließend mit einem Rutheniumkomplex belegt wurde. Als Substratschicht diente TiO-E01. Die Farbstoffsensibilisierung wurde mit P1 aufgrund der erhöhten Stabilität dieses Komplexes gegenüber wässrigen Medien vorgenommen.

Die ersten Untersuchungen zur Wasserstoffbildung an P1/TiO-E01/Au-Schichten fanden in reinem Isopropanol statt (Bestrahlung mit 470 nm). Für die Funktion dieses Systems muss der Lösung zusätzlich Triethylamin als Elektronendonator zugefügt werden, der für die Reduktion des angeregten P1-Komplexes verantwortlich ist. Triethylamin wirkt somit als Opfersubstanz. Weiterhin konnten sowohl *Gianotti et al.*<sup>93</sup> als auch *MacDonnell et al.*<sup>94</sup> zeigen, dass TEA in Anwesenheit eines photoredoxaktiven Rutheniumkomplexes nicht nur oxidiert wird, sondern auch als Protonendonator dient. Die aus diesen ersten Untersuchungen resultierenden Wasserstoffbildungsraten sind im Vergleich zu den Ergebnissen an Au/TiO<sub>2</sub> (UV-Bestrahlung) deutlich geringer (vgl. Abbildung 6-3 und Abbildung 7-1). Weiterhin kann beobachtet werden, dass sich sowohl an P1/TiO-E01/Au-Schichten als auch an Au/TiO-E01-Schichten Wasserstoff bildet. Diese H<sub>2</sub>-Erzeugung an Au/TiO<sub>2</sub> aus Isopropanol sollte unter Einstrahlung von sichtbarem Licht eigentlich nicht stattfinden, da die eingestrahlte Wellenlänge von 470 nm nicht der Bandlücke des Titandioxids entspricht und eine Beladung mit Goldteilchen der vorliegenden Abmessung nicht zur Verschiebung dieser Bandlücke führt (siehe Ergebnisse Abschnitt 6.1). Allerdings kann bei der Durchführung von Blindversuchen ebenfalls Wasserstoff erzeugt werden. Die dabei gebildeten kleinen Wasserstoffmengen liegen alle im gleichen



Größenordnungsbereich, sodass nicht von einem photokatalytischen Effekt der Katalysatorschicht ausgegangen werden kann. Es wird daher darauf geschlossen, dass als Wasserstoffquelle ausschließlich das Triethylamin dient und die Zersetzung von TEA auch ohne Katalysatoreinwirkung stattfindet. Es erfolgt somit kein photoinduzierter Elektronentransfer vom Komplex über die Titandioxidschicht zu den Goldpartikeln.

Ein deutlicher Unterschied in den Wasserstoffbildungsrate zeigt sich beim Zusatz von Wasser. Hier werden an den Systemen P1/TiO-E01/Au größere Mengen Wasserstoff erzeugt, als an Au/TiO-E01-Schichten. Auch hier kann eine Wasserstoffbildung bei der Durchführung von Blindversuchen beobachtet werden. Die dabei erzielten H<sub>2</sub>-Mengen liegen im Bereich der goldmodifizierten Titandioxidproben. Die Wasserstoffbildungsrate von Au/TiO-E01 und den Blindversuchen zeigen ähnliche Werte wie bei den vorangegangenen Experimenten in reinem Isopropanol (siehe Abbildung 7-1 und Abbildung 7-2). Durch einen Vergleich beider Untersuchungen und der Tatsache, dass Isopropanol aufgrund der Bandlücke der Au/TiO-E01-Schicht bei einer Bestrahlung von 470 nm nicht als Wasserstoffquelle dient, kann daher davon ausgegangen werden, dass die H<sub>2</sub>-Entwicklung bei diesen Proben nur aus dem zugesetzten Elektronendonator Triethylamin erfolgt. Die Wasserstoffbildungsrate an P1/TiO-E01/Au sind jetzt signifikant höher, was darauf schließen lässt, dass an diesem System neben Triethylamin ebenfalls das Wasser gespalten wird und somit als Wasserstoffquelle dient. Dies führt zu einer deutlichen Erhöhung der Wasserstoffbildungsrate gegenüber den anderen betrachteten Systemen.

### *Fazit*

Es ist gelungen, in einem 1-Raum-Photoreaktor mit einem geeigneten Photokatalysator Wasserstoff aus einer wässrigen, alkoholischen Lösung unter Einstrahlung von sichtbarem Licht zu entwickeln. Substratmaterial des Katalysators stellt eine SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht dar, die gleichzeitig mit Goldpartikeln belegt und mit Farbstoffen sensibilisiert wird. Durch Einzeluntersuchungen zur photokatalytischen Wasserstoffbildung und der Generierung von Photoströmen konnte der Einfluss der Schichtparameter aufgeklärt werden. Dabei zeigte sich, dass sich die Titandioxideigenschaften unterschiedlich auf die betrachteten Anwendungen (Photostromerzeugung und photokatalytische H<sub>2</sub>-Darstellung) auswirken und zum Teil gegensätzliche Ergebnisse liefern. Sie müssen somit für jede Anwendung differenziert bewertet werden.

Nach den durchgeführten Untersuchungen zur Wasserstoffgenerierung an P1/TiO-E01/Au aus reinem Isopropanol und einer wässrigen Isopropanollösung, muss davon ausgegangen werden, dass Wasser und Triethylamin als Wasserstoffquelle dienen. Die

Wasserstoffbildungsraten, die durch die Verwendung von P1/TiO-E01/Au als Photokatalysator aus einer wässrigen Isopropanollösung erzielt werden konnten, sind zum jetzigen Zeitpunkt noch sehr klein. Da die Stabilität des Rutheniumkomplexes P1 trotz Phosphonatankergruppen gegenüber Wasser eher schlecht ist, konnte nur mit einem geringen Wasseranteil im Reaktor gearbeitet werden. Der Zusatz von Isopropanol ist somit notwendig. Durch eine Optimierung des Farbstoffs, die zu einer höheren Stabilität in wässrigen Medien führt, könnte dieser Wasseranteil im Vergleich zum Alkohol deutlich erhöht und die Wasserstoffbildungsraten gesteigert werden.

Weiterhin konnten die Untersuchungen zum Photostrom und zur photokatalytischen Wasserstoffdarstellung belegen, dass nicht nur der Farbstoffkomplex für die Effizienz der H<sub>2</sub>-Bildung im sichtbaren Spektralbereich verantwortlich ist. Einen entscheidenden Einfluss auf die Elektronentransportprozesse nimmt auch die Titandioxidschicht.

Der Photokatalysator, bestehend aus SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschicht, Komplex und Goldpartikel, ist ein sehr vielschichtiges System, das nur im Zusammenspiel optimal funktioniert und noch viele Stellen für Optimierungsmöglichkeiten bietet. Dabei sind reaktionstechnische Parameter noch nicht mit einbezogen. Da die Verknüpfung und Beeinflussung der Eigenschaften untereinander gezeigt werden konnte, scheint eine Optimierung einzelner Parameter wenig sinnvoll. Das verwendete System sollte immer als Ganzes betrachtet werden.

## Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> H. G. O. Becker (Hg.): „Einführung in die Photochemie“, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1975**.
- <sup>2</sup> H. Haferkorn: „Optik – Physikalisch-technische Grundlagen und Anwendungen“, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, **2003**.
- <sup>3</sup> <http://www.chemgapedia.de>, Januar **2011**.
- <sup>4</sup> D. O. Hall, K. K. Rao: „Photosynthesis“, Cambridge University Press, Cambridge **1999**.
- <sup>5</sup> A. Silverstein, V. Silverstein, L. Silverstein Nunn: „Photosynthesis“, Twenty-First Century Books, Minneapolis **2008**.
- <sup>6</sup> P. Gruss, F. Schüth: „Die Zukunft der Energie - Die Antwort der Wissenschaft“, Verlag C. H. Beck oHG, München **2008**.
- <sup>7</sup> A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox: „Prinzipien der Biochemie“, 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin Oxford **1994**.
- <sup>8</sup> <http://www.suite101.de/content/mit-photosynthese-zum-wasserstoff-a44254>, März **2011**.
- <sup>9</sup> A. Fujishima, K. Honda: „Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode“, *Nature* **1972**, 238, 37-38.
- <sup>10</sup> <http://www.suite101.de/content/farbstoffsolarzellen-a42937>, März **2011**.
- <sup>11</sup> [http://www.welt.de/print-welt/article556596/Wasserstoff\\_durch\\_Photosynthese.html](http://www.welt.de/print-welt/article556596/Wasserstoff_durch_Photosynthese.html), Januar **2011**.
- <sup>12</sup> J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard: „Discovery and High-Throughput Screening Heteroleptic Iridium Complexes for Photoinduced Hydrogen Production“, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 7502-7510.
- <sup>13</sup> D. Walther, L. Böttcher, J. Blumhoff, S. Schebesta, H. Görls, K. Schmuck, S. Rau, M. Rudolph: „Tetranuclear Complexes Containing a Luminescent Ru<sub>2</sub>M<sub>2</sub> core [M = Cu<sup>I</sup>, (allyl)Pd<sup>II</sup>]: Synthesis, Structures and Electrochemical Properties“, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2006, 2385-2392.
- <sup>14</sup> H. Ozawa, M. Haga, K. Sakai: „A Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device Driving Visible-Light-Induced EDTA-Reduction of Water into Molecular Hydrogen“, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 4926-4927.

- <sup>15</sup> J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer: „Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis. 2”, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 6802-6827.
- <sup>16</sup> L. A. Gallagher, S. A. Serron, X. Wen, B. J. Hornstein, D.M. Dattelbaum, J. R. Schoonover, T. J. Meyer: „Photoelectrochemistry on Ru<sup>II</sup>-2,2'-bipyridine-phosphonate-Derivatized TiO<sub>2</sub> with the I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> and Quinone/Hydroquinone Relays. Design of Photoelectrochemical Synthesis Cells”, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 2089-2097.
- <sup>17</sup> L. Palmisano, A. Sclafani: „Heterogeneous Photokatalysis”, John Wiley & Sons Ltd, Chichester **1997**.
- <sup>18</sup> G. Colón-Ibáñez, C. Belver-Coldeira, M. Fernández-García (Hg): „Synthesis, Properties and Application of Oxide Nanomaterials”, John Wiley & Sons, Inc., **2006**.
- <sup>19</sup> Y. Xu, M. A. A. Schoonen: „The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals“, *American Mineralogist* **2000**, *85*, 543-556.
- <sup>20</sup> D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. A. C. M. Breenackers: „Photocatalytic degradation for environmental applications - a review”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2002**, *77*, 102-116.
- <sup>21</sup> L. Cao, A. Huang, F. Spiess, S. L. Suib: „Gas-Phase Oxidation of 1-Butene Using Nanoscale TiO<sub>2</sub> Photocatalysts”, *Journal of Catalysis* **1999**, *188*, 48-57.
- <sup>22</sup> S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves (Hg): „Metal Oxide Catalysis”, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2009**.
- <sup>23</sup> A. Sclafani, J. M. Herrmann: „Comparison of the Photoelectric and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and Aqueous Solutions“, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 13655-13661.
- <sup>24</sup> O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller: „Photoinduced reactivity of titanium dioxide”, *Progress in Solid State Chemistry* **2004**, *32*, 33-177.
- <sup>25</sup> J. K. Burdett, T. Hughbands, J. M. Gordon, J. W. Richardson, J. V. Smith: „Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K”, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 3639-3646.
- <sup>26</sup> R. I. Bickley, T. González-Correño, J. S. Lee, L. Palmisano, R. J. D. Tilley: „A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts”, *Journal of Solid State Chemistry* **1991**, *92*, 178-190.
- <sup>27</sup> A. K. Boulamanti, C. A. Korologos, C. J. Philippopoulos: „The rate of photocatalytic oxidation of aromatic volatile organic compounds in the gas-phase”, *Atmospheric Environment* **2008**, *42*, 7844-7850.

- <sup>28</sup> A. T. Hodgson, H. Destailats, D. P. Sullivan, W. J. Fisk: „Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications”, *Indoor Air* **2007**, *17*, 305-316.
- <sup>29</sup> R. W. Matthews: „Purification of water with near-u.v. illuminated suspensions of titanium dioxide”, *Water Research* **1990**, *24*, 653-660.
- <sup>30</sup> D. Bahnemann: „Photocatalytic water treatment: Solar energy applications”, *Solar Energy* **2004**, *77*, 445-459.
- <sup>31</sup> C. Aprile, A. Corma, H. Garcia: “Enhancement of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 769-783.
- <sup>32</sup> X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao: „Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation”, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6503-6570.
- <sup>33</sup> S. Sakthivel, H. Kisch: “Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide”, *Angewandte Chemie* **2003**, *42*, 4908-4911.
- <sup>34</sup> M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fuji, M. Honda: „Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Titanium Oxides Anchored within Micropores of Zeolites: Effects of the Structure of the Active Sites and the Addition of Pt”, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 2632-2636.
- <sup>35</sup> P. V. Kamat, M. A. Fox: „Photosensitization of TiO<sub>2</sub> colloids by Erythrosin B in acetonitrile”, *Chemical Physics Letters* **1983**, *102*, 379-384.
- <sup>36</sup> S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, N.D. Gohar: „Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active”, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *170*, 560-569.
- <sup>37</sup> B. O'Regan, M. Grätzel: „A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films”, *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- <sup>38</sup> A. Hagfeldt, M. Grätzel: „Molecular Photovoltaics”, *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 269-277.
- <sup>39</sup> S. Ardo, G. J. Meyer: “Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO<sub>2</sub> semiconductor surfaces”, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 115-164.
- <sup>40</sup> Y. Cho, W. Choi, C.-H. Lee, T. Hyeon, H.-I. Lee: „Visible Light-Induced Degradation of Tetrachloride on Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub>”, *Environmental Science and Technology* **2001**, *35*, 966-970.
- <sup>41</sup> S. T. C. Cheung, A. K. M. Fung, M. H. W. Lam: „Visible photosensitization of TiO<sub>2</sub> - Photodegradation of CCl<sub>2</sub> in aqueous medium”, *Chemosphere* **1998**, *36*, 2461-2473.

- <sup>42</sup> J. Z. Zhang: "Interfacial Charge Carrier Dynamics of Colloidal Semiconductor Nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 7239-7253.
- <sup>43</sup> Y.-W. Tai, J.-S. Chen, C.-C. Yang, B.-Z. Wan: „Preparation of nano-gold on  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  for producing hydrogen from photo-catalytic water splitting" *Catalysis Today* **2004**, *97*, 95-101.
- <sup>44</sup> G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta: „Photoassisted hydrogen production from a water/ethanol solution: A comparison of activities of Au-TiO<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub>", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1995**, *89*, 177-189.
- <sup>45</sup> J. Greaves, L. Al-Mazroai, A. Nuhu, P. Davies, M. Bowker: „Photocatalytic methanol reforming on Au/TiO<sub>2</sub> for hydrogen production", *Gold Bulletin* **2006**, *39*, 216-219.
- <sup>46</sup> N.-L. Wu, M.-S. Lee: „Enhanced TiO<sub>2</sub> photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution", *International Journal of Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 1601-1605.
- <sup>47</sup> E. Becquerel: "Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires", *Comptes Rendus* **1839**, *9*, 561-567.
- <sup>48</sup> R. Williams: „Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds", *The Journal of Chemical Physics* **1960**, *32*, 1505-1514.
- <sup>49</sup> A. Goetzberger, C. Hebling, H.-W. Schock: „Photovoltaic materials, history, status and outlook", *Materials Science and Engineering* **2003**, *R 40*, 1-46.
- <sup>50</sup> D. M. Chapin, C. S. Fueller, G. L. Pearson: „A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power", *Journal of Applied Physics* **1954**, *25*, 676-677.
- <sup>51</sup> <http://solaranlagen.org/Bilder/solarzelle.jpg>, März **2011**.
- <sup>52</sup> K. Bücher, J. Fricke: „Solarzellen", *Physik in unserer Zeit* **1990**, *21*, 237-244.
- <sup>53</sup> J. Simon, H. Wagner: „Photovoltaik zwischen Wirkungsgraden und Kosten", *Physik in unserer Zeit* **1996**, *27*, 69-76.
- <sup>54</sup> G. Sauvé, M. E. Cass, G. Coia, S. J. Doig, I. Lauermann, K. E. Pomykal, N. S. Lewis: „Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with osmium and ruthenium polypyridyl complexes", *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 6821-6836.
- <sup>55</sup> S. Ferrere, B. A. Gregg: „Photosensitization of TiO<sub>2</sub> by [Fe<sup>II</sup>(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]: Band Selective Electron Injection from Ultra-short-lived excited states", *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 843-844.
- <sup>56</sup> A. S. Polo, M. K. Itokazu, N. Y. M. Iha: „Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells", *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 1343-1361.

- <sup>57</sup> K. Kilsá, E. I. Mayo, B. S. Brunshwig, H. B. Gray, N. S. Lewis, J. R. Winkler: „Anchoring Group and Auxiliary Ligand Effects on the Binding of Ruthenium Complexes to Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes”, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 15640-15651.
- <sup>58</sup> P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, M. Grätzel: „A Solvent-free, SeCN<sup>-</sup>/(SeCN)<sub>3</sub><sup>-</sup> Based Ionic Liquid Electrolyte for High-Efficiency Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells”, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 7164-7165.
- <sup>59</sup> M.-S. Kang, J. H. Kim, Y. J. Kim, J. Won, N.-G. Park, Y. S. Kang: „Dye-sensitized solar cells based on composite solid polymer electrolytes”, *Chemical Communications* **2005**, *7*, 889-891.
- <sup>60</sup> M.-S. Kang, Y. J. Kim, J. Won, Y. S. Kang: „Roles of terminal groups of oligomer electrolytes in determining photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells”, *Chemical Communications* **2005**, *21*, 2686-2688.
- <sup>61</sup> B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, Y. Qui: „Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2006**, *90*, 549-573.
- <sup>62</sup> H. Nusbaumer, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel: „An Alternative Efficient Redox Couple for the Dye-Sensitized Solar Cell System”, *Chemistry- A European Journal* **2003**, *9*, 3756-3763.
- <sup>63</sup> N. Robertson: „Optimierung farbstoffsensibilisierter Solarzellen“, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 2398-2005.
- <sup>64</sup> S. Losse: „Redoxaktive metallorganische Farbstoffkomplexe zur Verwendung in Photovoltaik und Photokatalyse“, *Dissertation, FSU Jena* **2010**.
- <sup>65</sup> N. Armaroli, V. Balzani: „The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities”, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 52-66.
- <sup>66</sup> X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao: „Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation”, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6503-6570.
- <sup>67</sup> E. Bae, W. Choi: „Effect of the Anchoring Group (Carboxylate vs Phosphonate) in Ru-Complex-Sensitized TiO<sub>2</sub> on Hydrogen Production under Visible Light”, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 14792-14799.
- <sup>68</sup> T. Peng, K. Dai, H. Yi, D. Ke, P. Cai, L. Zan: „Photosensitization of different ruthenium(II) complex dyes on TiO<sub>2</sub> for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible-light”, *Chemical Physics Letters* **2008**, *460*, 216-219.
- <sup>69</sup> K. Hirano, E. Suzuki, A. Ishikawa, T. Moroi, H. Shiroishi, M. Kaneko: „Sensitization of TiO<sub>2</sub> particles by dyes to achieve H<sub>2</sub> evolution by visible light”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2000**, *136*, 157-161.

- <sup>70</sup> T. Peng, D. Ke, P. Cai, K. Dai, L. Ma, L. Zan: „Influence of different ruthenium(II) bipyridyl complex on the photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over TiO<sub>2</sub> nanoparticles with mesostructures”, *Journal of Power Sources* **2008**, *180*, 498-505.
- <sup>71</sup> M. Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, H. Kazouan: „On the “immobilization” of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1995**, *91*, 137-144.
- <sup>72</sup> M. A. Aegerter, R. Almeida, A. Soutar, K. Tadanaga, H. Yang, T. Watanabe: „Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, *47*, 203-236.
- <sup>73</sup> A. Mills, S.-K. Lee: „A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, *152*, 233-247.
- <sup>74</sup> H. L. M. Chang, H. You, J. Guo, D. J. Lam: „Epitaxial TiO<sub>2</sub> and VO<sub>2</sub> films prepared by MOCVD”, *Applied Surface Science* **1991**, *48-49*, 12-18.
- <sup>75</sup> C. Giolli, F. Borgioli, A. Credi, A. Di Fabio, A. Fossati, M. M. Miranda, S. Parmeggiani, G. Rizzi, A. Scrivani, S. Troglio, A. Tolstoguzov, A. Zoppi, U. Bardi: „Characterization of TiO<sub>2</sub> coatings prepared by a modified electric arc-physical vapour deposition system”, *Surface and Coatings Technology* **2007**, *202*, 13-22.
- <sup>76</sup> I. Henning: „Untersuchungen zum Einfluss von Substrat, Elektrolyt und elektrischen Beschichtungsparametern auf die photochemische Aktivität und Struktur von Plasmocer<sup>®</sup>-Schichten”, Dissertation, FSU Jena **2000**.
- <sup>77</sup> J. Käßbohrer: „Aufbau einer Anlage zur anodischen Oxidation unter Funkentladung“, Dissertation, FSU Jena **2002**.
- <sup>78</sup> S. Meyer: „Plasmachemische Beschichtung: Eine Methode zur Herstellung substratunabhängiger photokatalytische aktiver TiO<sub>2</sub>-Schichten“, Dissertation, FSU Jena **2003**.
- <sup>79</sup> T. Grimm: „Verbesserung der Darstellungsverfahren von SOLECTRO<sup>®</sup>-Depositionsschichten durch Veränderung der Elektrolytzusammensetzung der Beschichtungsbäder“, Diplomarbeit, FSU Jena **2009**.
- <sup>80</sup> S. Saborowski: „Photokatalytische Wasserstoffgewinnung an SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schichten: Entwicklung und Charakterisierung eines geeigneten Katalysators“, Dissertation, FSU Jena **2010**.
- <sup>81</sup> D. Keil: „Photokatalytische Wasserstoffgewinnung an SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxid-schichten: Untersuchung der ablaufenden Reaktionsprozesse und des Einflusses verschiedener Reaktionsparameter“, Dissertation, FSU Jena **2010**.
- <sup>82</sup> S. Kriek: „Elektrokatalyse an π-Elektronensystem-modifizierten Titandioxid-Elektroden zur Sauerstoffreduktion“, Diplomarbeit, FSU Jena **2007**.



- <sup>83</sup> F. Schlott: „Elektrochemische Abscheidung von Edelmetallen auf SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schichten am Beispiel von Gold“, Diplomarbeit, FSU Jena **2007**.
- <sup>84</sup> H. Park, E. Bae, J.-J. Lee, J. Park, W. Choi: „Effect of the Anchoring Group in Ru-Bipyridyl Sensitizers on the Photoelectrochemical Behavior of Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Electrodes: Carboxylate versus Phosphonate Linkages“, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 8740-8749.
- <sup>85</sup> I. Gillaizeau-Gauthier, F. Odobel, M. Alebbi, R. Argazzi, E. Costa, C. A. Bignozzi, P. Qu, G. J. Meyer: „Phosphonate-Based Bipyridine Dyes for Stable Photovoltaic Devices“, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 6073-6079.
- <sup>86</sup> S. A. Trammell, J. C. Wimbish, F. Odobel, L. A. Gallagher, P. M. Narula, T. J. Meyer: „Mechanisms of Surface Electron Transfer. Proton-Coupled Electron Transfer“, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 13248-13249.
- <sup>87</sup> W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig/Wiesbaden **1996**.
- <sup>88</sup> D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, G. I. Rusu: „On the structural properties and optical transmittance of TiO<sub>2</sub> r.f. sputtered thin films“, *Applied Surface Science* **2000**, *156*, 200-206.
- <sup>89</sup> J. Käßbohrer, I. Henning, G. Kreisel: „Methode zum Screening von Photokatalysatoren durch einen chemischen Schnelltest“, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **1999**, *12*, 1318-1320.
- <sup>90</sup> K. D. Asmus, H. Möckel, A. Henglein: „Pulse radiolytic study of the site of hydroxyl attack on aliphatic alcohols in aqueous solution“, *Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77*, 1218-1221.
- <sup>91</sup> M. Scheller: „Untersuchungen zur photokatalytischen Aktivität verschiedener Titandioxide“, Dissertation, Leibniz Universität Hannover **2001**.
- <sup>92</sup> E. Förster: „Designbericht zur Entwicklung einer UV-Beleuchtungseinheit“, Fraunhofer IOF Jena **2009**.
- <sup>93</sup> P. J. DeLaive, T. K. Foreman, C. Gianotti, D. G. Whitten: „Photoinduced Electron Transfer Reactions of Transition-Metal Complexes with Amines. Mechanistic Studies of Alternate Pathways to Back Electron Transfer“, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 5627-5631.
- <sup>94</sup> R. Konduri, H. Ye, F. M. MacDonell, S. Serroni, S. Campagna, K. Rajeshwar: „Ruthenium Photocatalysts Capable of Reversibly Storing up to Four Electrons in a Single Acceptor Ligand: A Step Closer to Artificial Photosynthesis“, *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 3317-3319.

## Anhang A: Versuchsdurchführungen

### A.1 Herstellung von SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten

Für alle in dieser Arbeit verwendeten SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten wurde ausschließlich Titan als Substratmaterial verwendet. Für die photoelektrochemischen Untersuchungen besitzen die Titanbleche eine Größe von 30 mm x 10 mm x 1 mm. Die Messungen zur Wasserstoffbildung wurden an 40 mm x 8 mm x 1 mm großen Schichten durchgeführt. Alle Beschichtungen wurden einseitig durchgeführt, so dass die Rückseite des Substratmaterials jeweils unbeschichtet blieb. Diese gezielte Beschichtung wurde durch Abkleben definierter Bereiche der Titanschichten erreicht.

*Beschichtungsparameter zur Herstellung von SOLECTRO<sup>®</sup>-Schichten für photoelektrochemische Untersuchungen*

Vor der eigentlichen Beschichtung wurden die Titansubstrate mit einer Sperrschicht versehen, die auf einer Fläche von 20 mm x 10 mm aufgebracht wurde. Sie dient der Abschirmung der freien Substratflächen und wurde nach den folgenden Parametern generiert:

**Tabelle 0-1:** Beschichtungsparameter zur Herstellung einer Sperrschicht auf dem Substratmaterial Titan.

Beschichtungsparameter	
Spannungsvorschub	30 V/s
Spannung	140 V
Beschichtungszeit	0 s
max. Stromstärke	10 A
Frequenz	1,5 kHz
Tastverhältnis	0,5

Die eigentliche Titandioxidschicht wird auf einer Substratfläche von 10 mm x 10 mm abgeschieden, die vorher nicht mit einer Sperrschicht überzogen wurde. Die Beschichtungsparameter für diesen Schritt wurden je nach für die Beschichtung verwendetem Elektrolytssystem variiert (Tabelle 0-2).

**Tabelle 0-2:** Beschichtungsparameter zur Herstellung der Titandioxidschichten TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03 für photoelektrochemische Untersuchungen.

Beschichtungsparameter	TiO-E01	TiO-E02	TiO-E03
Spannungsvorschub	30 V/s	30 V/s	30 V/s
Spannung	160 V	220 V	160 V
Beschichtungszeit	100 s	100 s	100 s
max. Stromstärke	10 A	10 A	10 A
Frequenz	1,5 kHz	1,5 kHz	1,5 kHz
Tastverhältnis	0,5	0,5	0,5

Für die Präparation der unterschiedlich dicken SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten wurde ausschließlich der Standardelektrolyt E01 verwendet. Daher wurde für die Beschichtung ein Spannungsvorschub von 30 V/s, eine Spannung von 160 V und eine maximale Stromstärke von 10 A verwendet. Die Beschichtungszeit wurde nach Tabelle 5-3 variiert.

*Beschichtungsparameter zur Herstellung von SOLECTRO<sup>®</sup>-Schichten für die photokatalytische H<sub>2</sub>-Darstellung*

Für die Untersuchungen zur Wasserstoffgenerierung wird auf den freien unbeschichteten Substratfläche keine Sperrschicht benötigt. Das Titandioxid wurde auf einer Fläche von 30 mm x 8 mm aufgebracht. Ein 10 mm x 8 mm großer Rand wurde zur Kontaktierung während der elektrochemischen Abscheidung der Goldpartikel frei gelassen. Die restliche Fläche wurde nach folgenden Parametern mit Titandioxid beschichtet:

**Tabelle 0-3:** Beschichtungsparameter für die Herstellung von SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Systemen, welche zur Generierung von Wasserstoff eingesetzt wurden.

Beschichtungsparameter	TiO-E01	TiO-E02	TiO-E03
Spannungsvorschub	30 V/s	30 V/s	30 V/s
Spannung	180 V	220 V	160 V
Beschichtungszeit	120 s	120 s	100 s
max. Stromstärke	10 A	10 A	10 A
Frequenz	1,5 kHz	1,5 kHz	1,5 kHz
Tastverhältnis	0,5	0,5	0,5

## A.2 Herstellung der Elektrolytsysteme

Alle Angaben beziehen sich auf die Herstellung für 1 L Elektrolytlösung.

### *Elektrolyt E01*

Zur Herstellung des Elektrolyten werden zwei Lösungen benötigt. Für Lösung 1 werden 37,2 g EDTA in 500 mL deionisiertem Wasser nach Zugabe von 10 mL Ammoniak-Lösung (25 %ig) und 1 g Ammoniumacetat unter starkem Rühren gelöst. Für Lösung 2 werden 50 mL Isopropanol und 50 mL Acetylaceton vermischt. Anschließend wird unter Rühren 11,7 g Tetraethylorthotitanat schrittweise hinzugegeben. Dabei färbt sich die Lösung gelb. Unter intensivem Rühren wird Lösung 1 langsam Lösung 2 hinzugefügt, wodurch ein sich ein Niederschlag bildet, der sich langsam löst. Sobald die Lösung klar ist, wird mit deionisiertem Wasser auf 1 L aufgefüllt.

### *Elektrolyt E02 und E03*

Das Herstellungsverfahren für E02 und E03 wird analog dem von E01 durchgeführt. Für E02 wird als Komplexbildner Nitrioltriessigsäure verwendet. Bei E03 wird Diethylentriaminpentaessigsäure eingesetzt. Dementsprechend wurden die Konzentrationen an Chelatbildner, Ammoniak-Lösung und Ammoniumacetat angepasst. Die Mengen Isopropanol, Acetylaceton und Tetraethylorthotitanat werden nicht variiert.

**Tabelle 0-4:** Anpassung der Konzentrationen Komplexbildner, Ammoniak und Ammoniumacetat zur Herstellung der Elektrolyte E02 und E03.

Substanz	E02	E03
Komplexbildner	19,1 g (NTA)	39,3 g (DTPA)
Ammoniak-Lösung	26 mL	30 mL
Ammoniumacetat	2 g	3 g

## A.3 Elektrochemische Goldabscheidung

Die elektrochemische Goldabscheidung unterteilt sich in zwei Schritte. In einem ersten Schritt wurden präparierten SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten reduziert. Als Leitelektrolyt diente eine wässrige Natriumsulfatlösung mit einer Konzentration von 1 mol/L. Die 40 mm x 8 mm x 1 mm großen TiO<sub>2</sub>-Schichten wurden an der der freien Stelle von 10 mm x 8 mm kontaktiert und fungierten somit als Anode. Als Kathode wurde eine Platinelektrode geschaltet. Durch Anlegen einer Spannung wurde das Titandioxid

reduziert. Die angelegte Spannung unterschied sich dabei je nach verwendetem TiO<sub>2</sub>-System.

**Tabelle 0-5:** Standardreduktionsparameter für TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03.

Parameter	TiO-E01	TiO-E02	TiO-E03
Spannung	3,1 V	2,7 V	2,7 V
Reduktionszeit	1 min	1 min	40 s

In einem zweiten Schritt erfolgt die Beladung der reduzierten Schichten mit Goldpartikeln. Dafür wurden die reduzierten TiO<sub>2</sub>-Proben sofort im Anschluss in eine wässrige Tetrachlorogoldsäurelösung mit einer Konzentration von 3 mmol/L für je 1 min getaucht. Nach dieser Beladung wurden sie mit deionisiertem Wasser abgespült und an der Luft getrocknet.

Der Goldgehalt auf den Titandioxidschichten wurde mit Hilfe der ICP-MS bestimmt. Dafür wurde das Gold auf der Titandioxidoberfläche durch Königswasser aufgeschlossen. Die Schichten wurden für mindestens 24 h in dem HNO<sub>3</sub>/HCl-Gemisch gekocht, danach aus der Lösung genommen und abgespült. Die verbleibende Lösung wurde fast vollständig eingedampft. Der Rückstand wurde in Salzsäure (c=1 mol/L) aufgenommen und auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

#### A.4 Methanolkonversion

1. Zur Herstellung der Derivatisierungslösung werden 25 mg in Acetonitril umkristallisiertes 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) in 5 mL Acetonitril (HPLC grade) gelöst und mit 10 mL Salzsäure (1 mol/L) versetzt. Dabei eventuell auftretende Niederschläge werden abfiltriert.

2. Die zu untersuchende SOLECTRO®-Titandioxidschicht wird in einer Quarzglasküvette, gefüllt mit 1 mL einer 1 vol.-%igen wässrigen Methanollösung, für 7 min bestrahlt (Strahlungsquelle: Xenonbogenlampe, Osram XBO 450 W). Anschließend wird die Lösung quantitativ in ein HPLC-Vial überführt und mit 50 µL der vorbereiteten DNPH-Derivatisierungslösung versetzt. Um eine vollständige Derivatisierung zu erreichen, wird die Probe für 1,5 h geschüttelt. Darauffolgend findet die Analyse von DNPH und dem gebildeten FDNPH (Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon) mittels HPLC statt. Verwendung findet dabei ein Ultimate 3000 HPLC Messsystem (Parameter siehe Tabelle 0-6).

**Tabelle 0-6:** HPLC-Parameter zur Bestimmung der Konzentrationen von DNPH und FDNPH nach erfolgter Methanolkonversion.

HPLC-Parameter	
Eluent	Acetonitril/Wasser (70/30 v/v)
Säule	Kromasil 100 C18, 250 mm x 4 mm, 5 µm
Ofentemperatur	25 °C
Fluss	1,8 mL/min
Injektionsvolumen	20 µL
Analysenzeit	3 min
Messwellenlänge	360 nm

### A.5 Bestrahlungsexperimente zur Wasserstoffgenerierung

Alle Untersuchungen zur Wasserstoffbildung wurden in einem Quarzglasreaktor mit einem Gesamtvolumen von 9,3 mL durchgeführt. Die verwendeten Schichten wiesen eine Größe von 40 mm x 8 mm x 1 mm auf, wobei sie auf einer Fläche von 240 mm<sup>2</sup> einseitig beschichtet wurden. Das Volumen der bestrahlten Lösung betrug jeweils 2,5 mL, sodass nur der beschichtete Teil des Titanbleches in die Lösung eintauchte.

Für die photokatalytische Wasserstoffdarstellung an allen Au/TiO<sub>2</sub>-Schichten wurde reines Isopropanol (wasserfrei) als Reaktionsmedium verwendet. Die Katalysatorbleche wurden in dieser Lösung für 120 min mit einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt (Bestrahlung mit LED-Array, Intensität 15 mW/cm<sup>2</sup>). Nach dieser Zeit erfolgte sofort im Anschluss die Analyse mit Hilfe GC/WLD (Parameter siehe Tabelle 0-7).

**Tabelle 0-7:** GC-Parameter zur Bestimmung von Wasserstoff.

GC-Parameter	
Säule	Molsieb 5 Å, 1 m, 2 mm ID
Säulentemperatur	100 °C
Säulendruck	24 psi (0,165 MPa)
Trägergas	Argon
Detektor	WLD
Detektortemperatur	120 °C

Für die Wasserstoffgenerierung unter sichtbarem Licht wurde zunächst eine Reaktionslösung aus 2 mL Isopropanol (wasserfrei) und 0,5 mL Triethylamin verwendet. Die verwendeten LED-Arrays besitzen eine Wellenlänge von 470 nm und eine

Lichtintensität von 16 mW/cm<sup>2</sup>. Die Bestrahlungszeit wurde auf 360 min erhöht. Zur Untersuchung des Wassereinflusses wurden der Lösung kleine Mengen Wasser hinzugefügt, so dass die Reaktionslösung aus 1,8 mL, 0,2 mL H<sub>2</sub>O (dest.) und 0,5 mL Triethylamin besteht. Die Analyse zu den gebildeten Wasserstoffmengen erfolgte wiederum über GC/WLD unter den in Tabelle 0-7 genannten Versuchsparemtern.

## A.6 Durchführung photoelektrochemischer Messungen

Die photoelektrochemischen Untersuchungen wurden in einer Küvette aus optischem Glas (Hellma<sup>®</sup>) mit den Abmessungen 40 mm x 23,6 mm x 15 mm (Volumen 7 mL) verwendet. In diese wurde das Titandioxidblech eingebracht und als Arbeitselektrode geschaltet. Als Gegenelektrode diente ein Platinstab. Die Zelle wurde so mit Elektrolyt befüllt, dass keine Luftblasen entstanden. Die Photostromuntersuchungen wurden als inverse Messungen mit Hilfe des Potentiostaten *Autolab PGSTAT20* durchgeführt. Als Auswertesoftware diente *GPES 4.9*. Die Strom-Spannungskurven wurden sowohl in anodischer als auch kathodischer Vorschubsrichtung aufgenommen. Als Bestrahlungsquellen dienten LED-Arrays in den in aufgeführten Wellenlängen mit den entsprechenden Intensitäten (siehe Tabelle 0-8).

**Tabelle 0-8:** Für die photoelektrochemischen Untersuchungen verwendeten LED-Arrays mit den entsprechenden Intensitäten.

Wellenlänge des LED-Arrays [nm]	Intensität [W/m <sup>2</sup> ]
400	25,30
410	27,25
440	48,75
465	29,85
480	23,12
520	21,28
543	2,48
561	7,21
595	15,09
610	21,45

## A.7 Bestimmung der Lage der Energiebänder

Die Reflexionsmessungen wurden am UV/Vis-Spektrometer *SPECORD S 600* (Analytik Jena) mit Hilfe der *SPECORD S 600* Integrationskugel (Analytik Jena) durchgeführt. Als Referenz diente ein Weißstandard, der vor den Proben vermessen wurde.

Die Bestimmung der Kapazität nach der Mott-Schottky-Methode wurde mit Hilfe elektrochemischer Impedanzmessungen am Potentiostat/Galvanostat *PGSTAT20* (Autolab) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über die Software *FRA 4.9*. Die zu untersuchende SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub>-Schicht wurde als Arbeitselektrode geschaltet. Als Gegenelektrode diente eine Platinstabelektrode, als Referenz Ag/AgCl. Die betrachteten Frequenzen waren 1000 Hz, 100 Hz, 10 Hz und 1 Hz.

## A.8 Farbstoffsensibilisierung der SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten

Die Adsorption der Rutheniumfarbstoffe N3 und P1 geschah durch Dip-Coating. Dafür wurden die SOLECTRO<sup>®</sup>-Titandioxidschichten für 24 h in die entsprechenden Komplexlösungen eingetaucht. Als Lösungsmittel für P1 diente Methanol. Für N3 wurde Ethanol verwendet. Die adsorbierten Farbstoffmengen wurden über UV/Vis-Messungen mit Hilfe eines Zweistrahlenspektrometers (Perkin Elmer) durchgeführt. Als Referenz diente das jeweilige Lösungsmittel. Für N3 wurde für die quantitative Auswertung eine Wellenlänge von 535 nm gewählt. Die Auswertung für P1 erfolgte bei 458 nm.



## Anhang B: Spektren, Diagramme und Chromatogramme

### B.1 KLSM-Aufnahmen zur Bestimmung der Schichtdicke

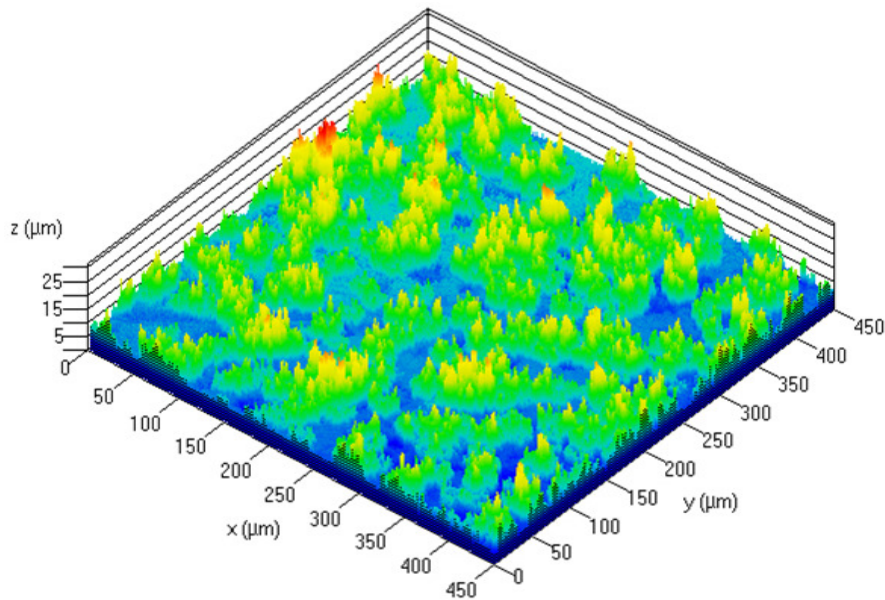


Abbildung 0-1: KLSM-Aufnahme einer 14 µm-dicken TiO-E01-Schicht.

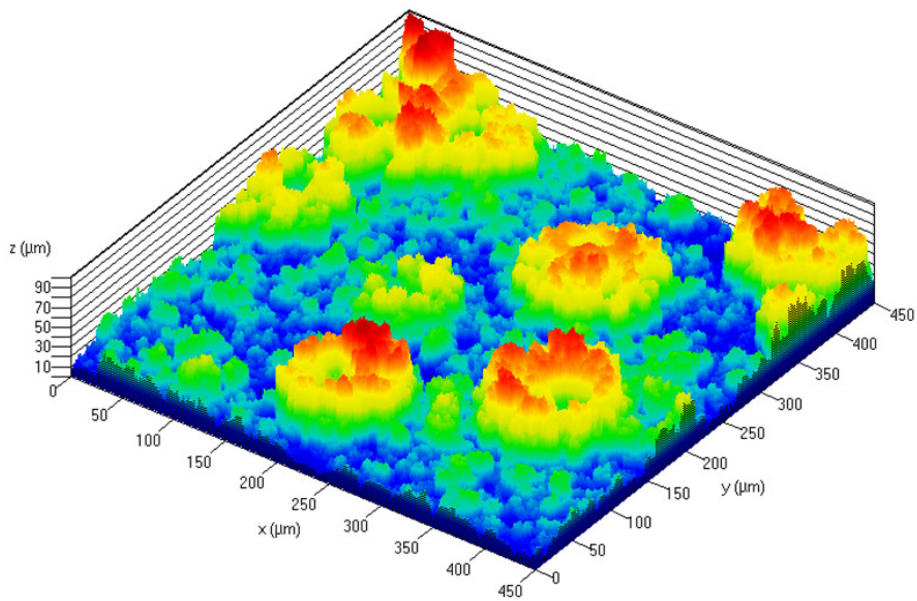


Abbildung 0-2: KLSM-Aufnahme einer 27 µm-dicken TiO-E01-Schicht.

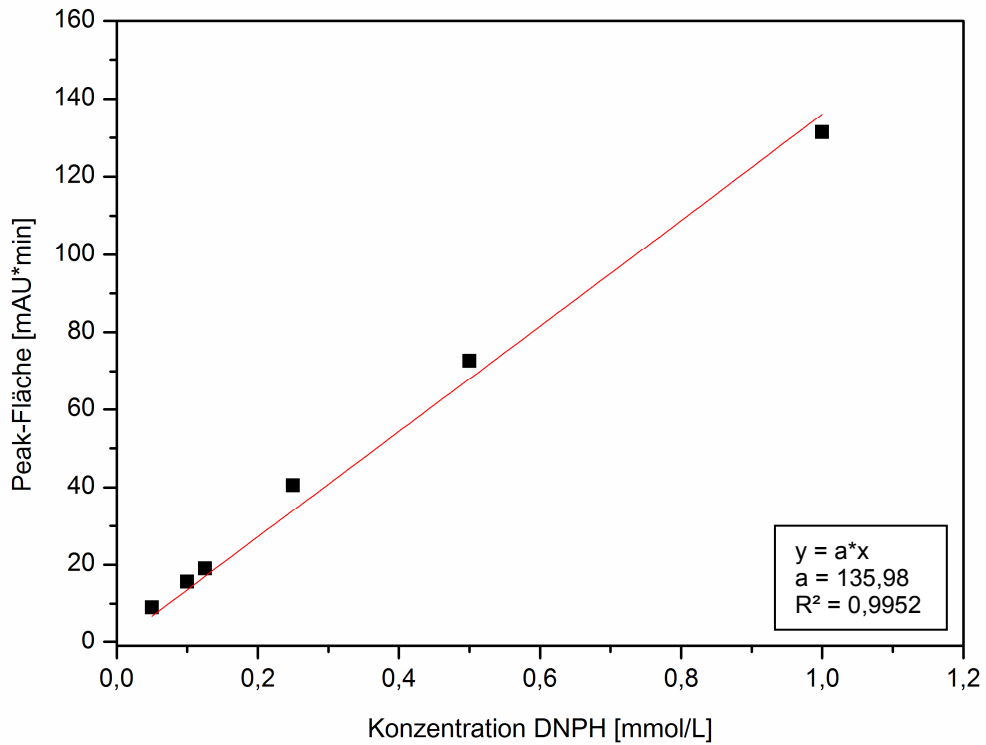
**B.2 Diagramme und Chromatogramme zur Methanolkonversion**

Abbildung 0-3: Kalibrationsgerade 2,4-DNPH.

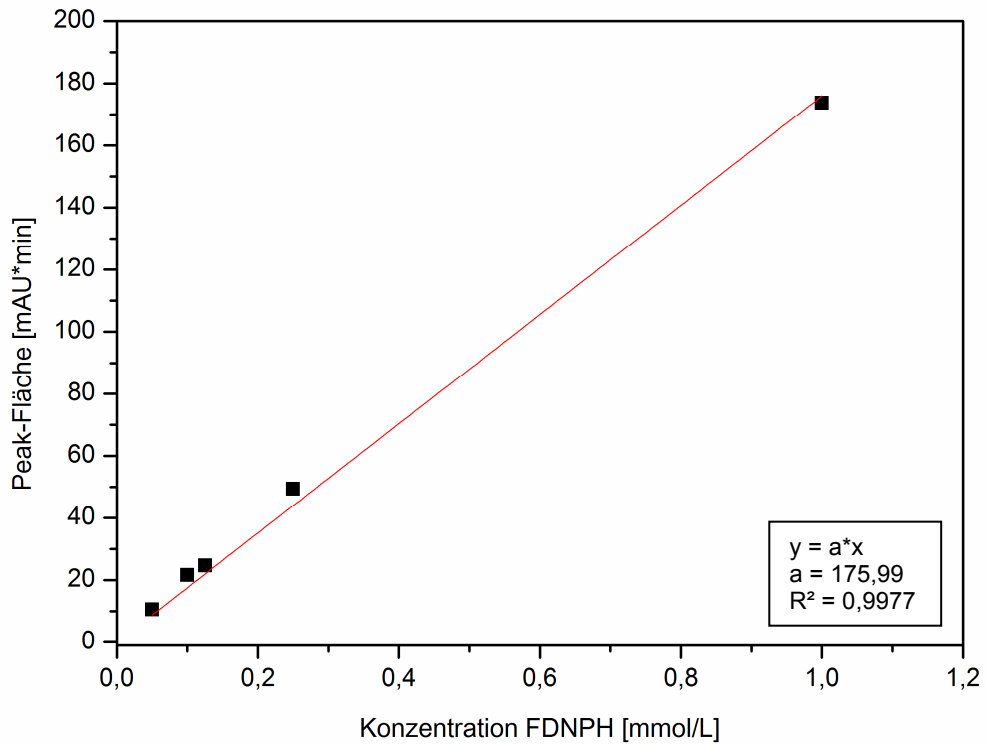


Abbildung 0-4: Kalibrationsgerade 2,4-FDNPH.

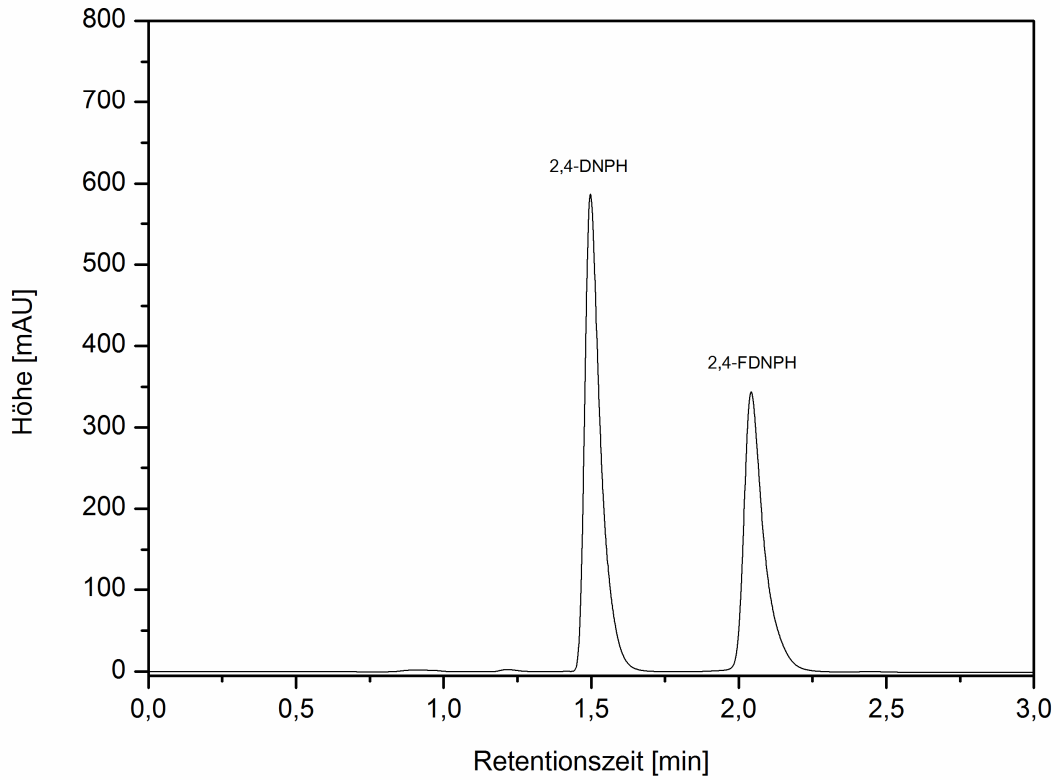


Abbildung 0-5: Beispielchromatogramm für die Analyse von DNPH und FDNPH.

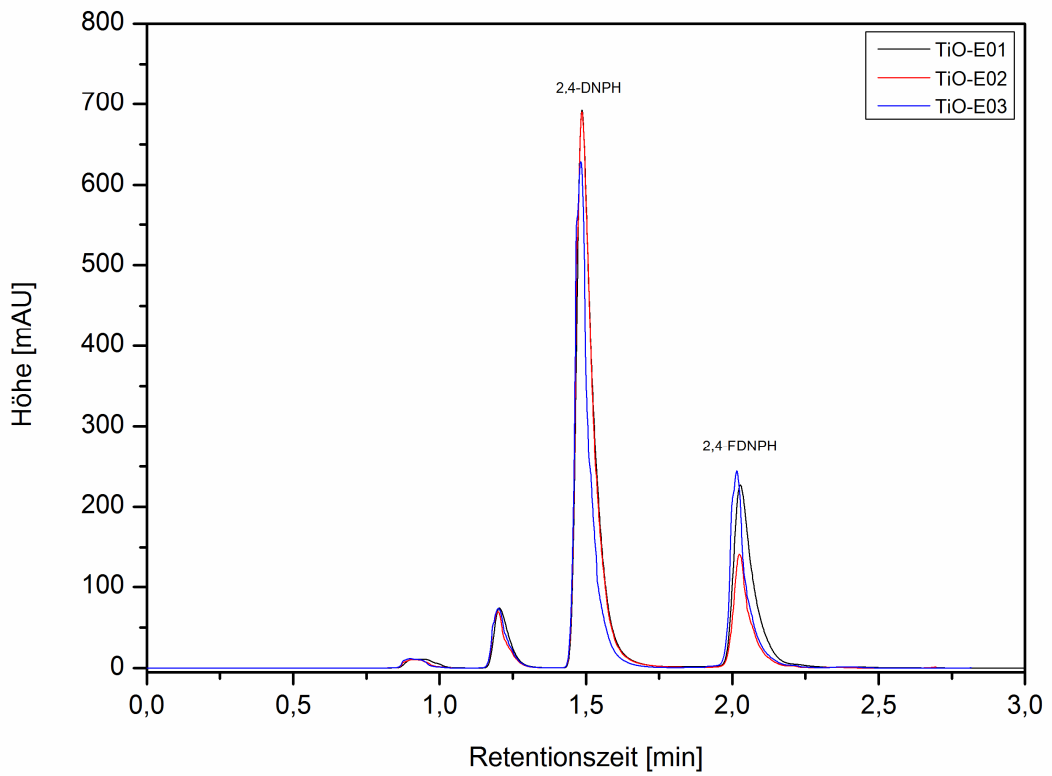
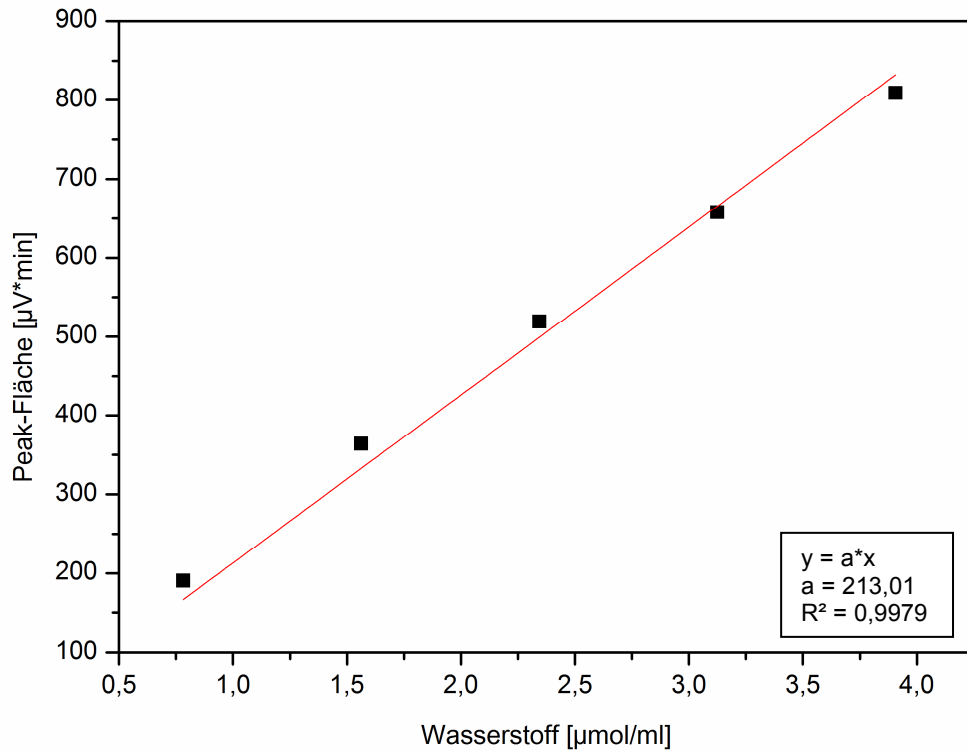
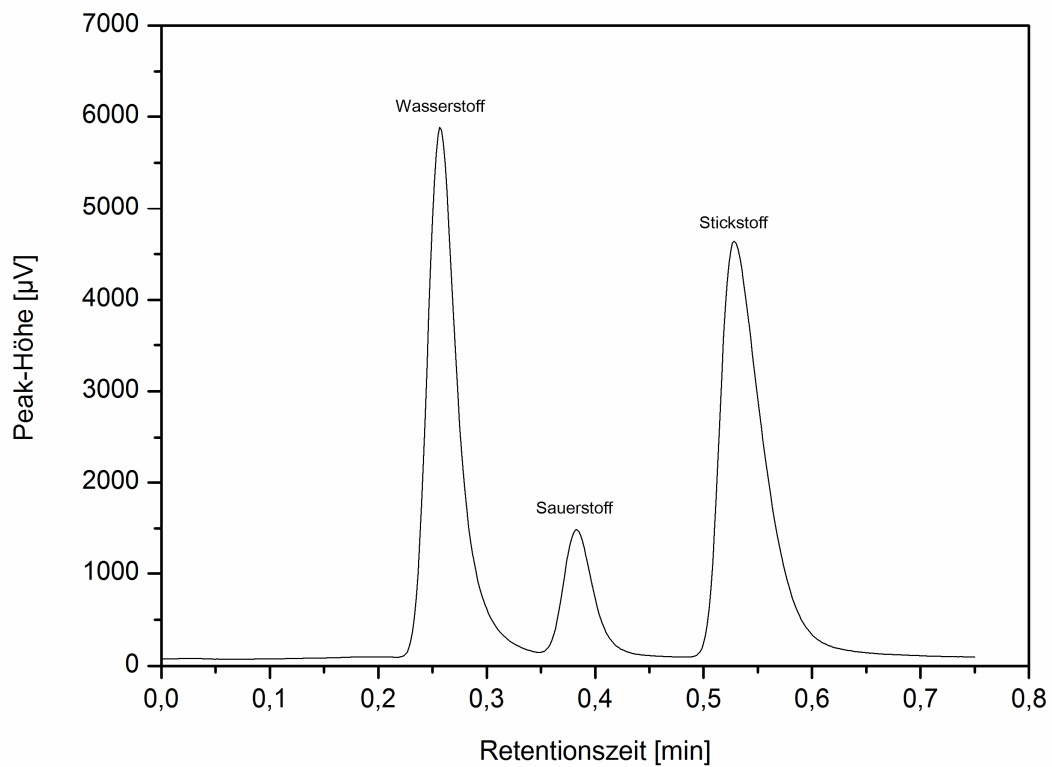
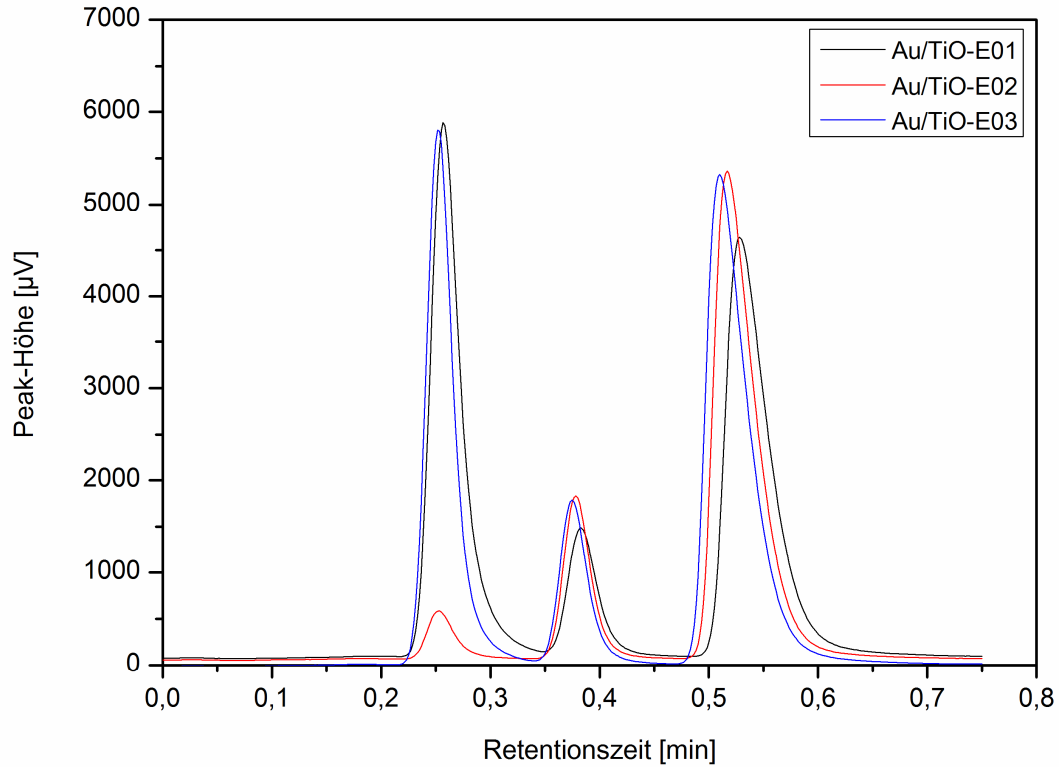
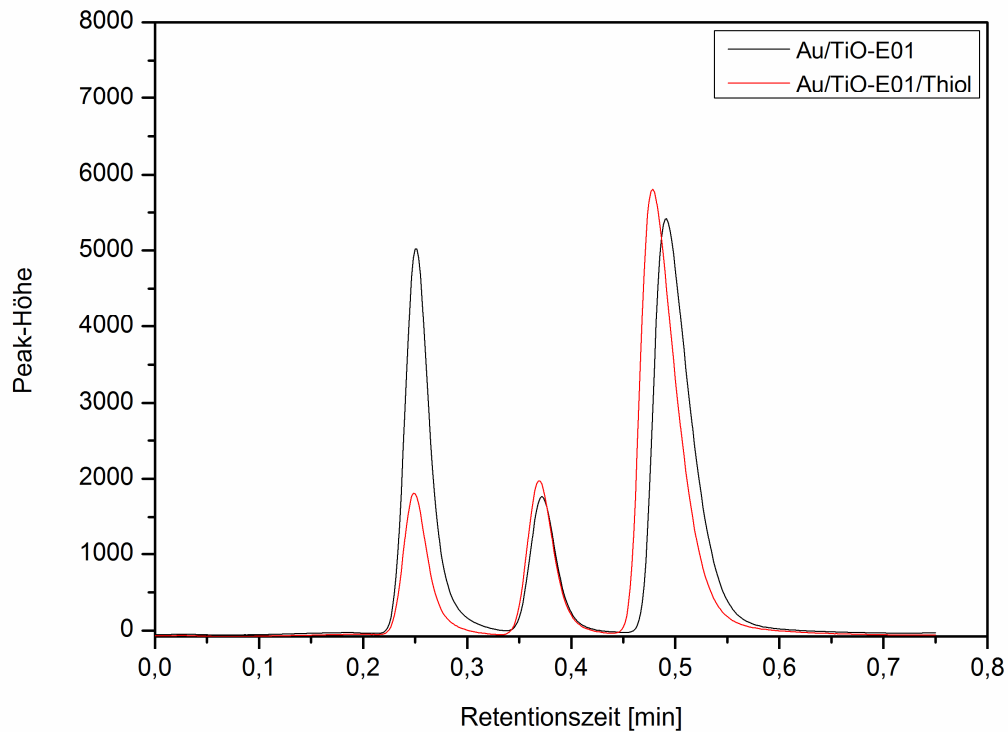


Abbildung 0-6: HPLC-Chromatogramme zur Methanolkonversion an TiO-E01, TiO-E02 und TiO-E03.

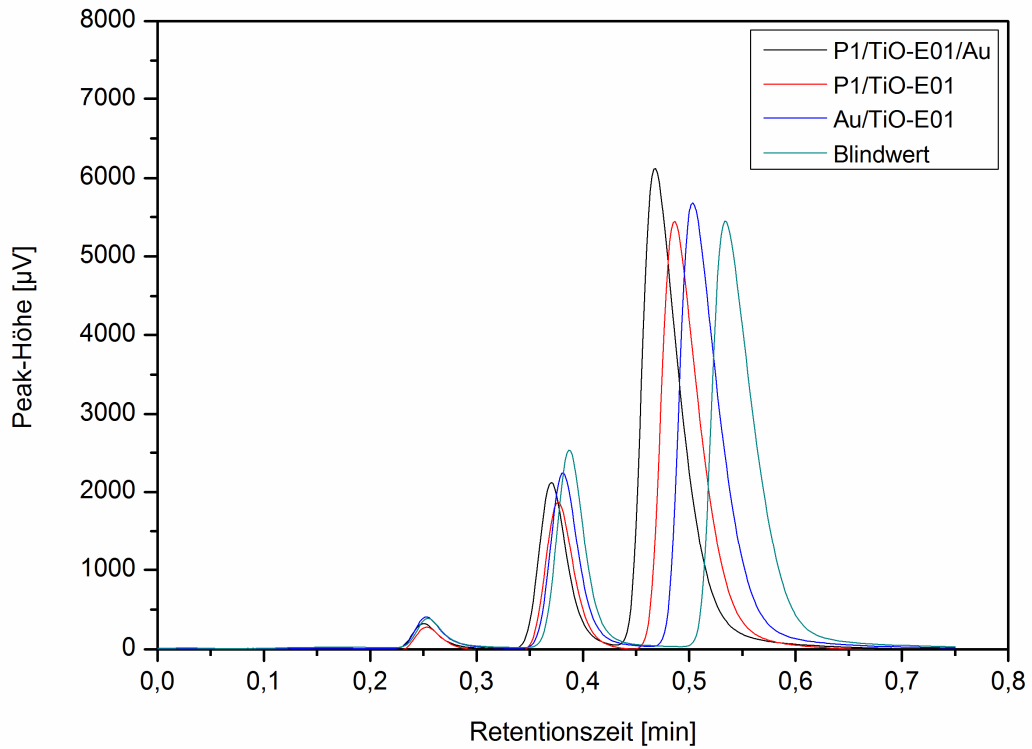
**B.3 Diagramme und Chromatogramme zur photokatalytischen H<sub>2</sub>-Bildung****Abbildung 0-7:** Beispielkalibrationsgerade für Wasserstoff.**Abbildung 0-8:** Beispielchromatogramm für die Analyse von Wasserstoff.



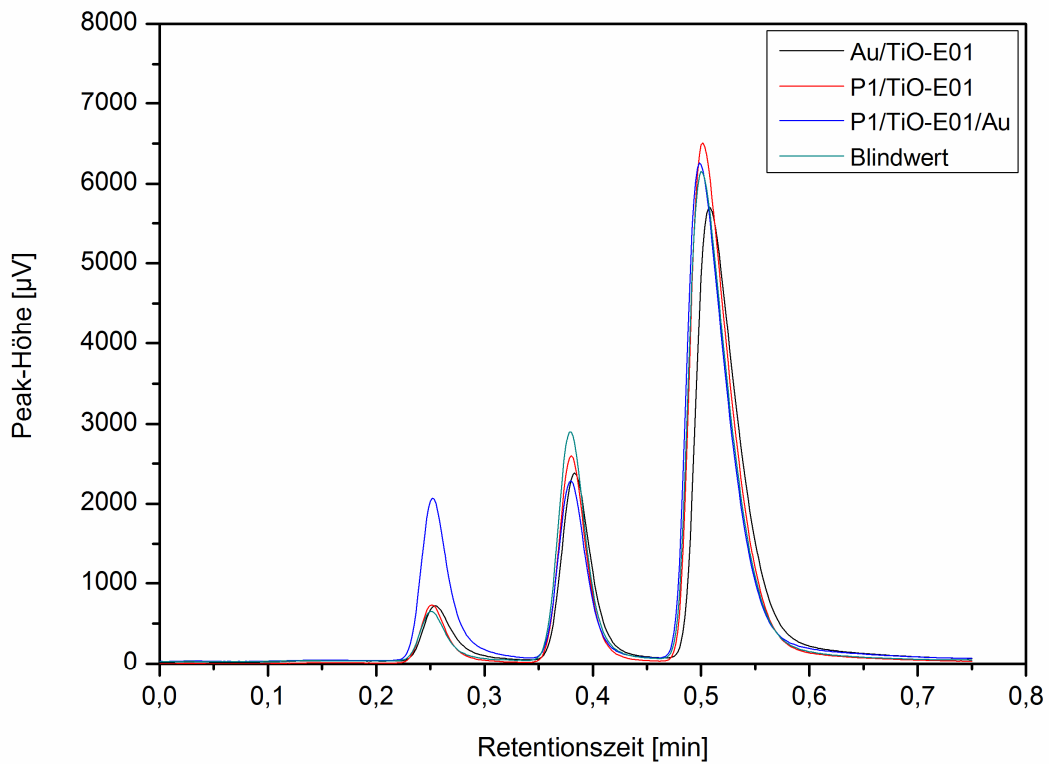
**Abbildung 0-9:** GC-Chromatogramme zur photokatalytischen Wasserstoffbildung an Au/TiO-E01, Au/TiO-E02 und Au/TiO-E03 ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ , 2 h Bestrahlung).



**Abbildung 0-10:** GC-Chromatogramme zur photokatalytischen Wasserstoffbildung an Au/TiO-E01 und Au/TiO-E01/Thiol ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ , 2 h Bestrahlung).



**Abbildung 0-11:** GC-Chromatogramme zur photokatalytischen Wasserstoffbildung an SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub> aus Isopropanol/Triethylamin ( $\lambda = 470 \text{ nm}$ , 6 h Bestrahlung).



**Abbildung 0-12:** GC-Chromatogramme zur photokatalytischen Wasserstoffbildung an SOLECTRO<sup>®</sup>-TiO<sub>2</sub> aus einer Isopropanol/Triethylamin/Wasser-Mischung ( $\lambda = 470 \text{ nm}$ , 6 h Bestrahlung)

## Anhang C: Tabellen

**Tabelle 0-9:** Ergebnisse der photoelektrochemischen Untersuchungen von P1/TiO-E01(22  $\mu\text{m}$ ).

Wellenlänge [nm]	$V_{OC}$ [V]	FF	$I_{PH}$ [ $\mu\text{A}$ ]	IPCE [%]
440	$-0,55 \pm 0,08$	$0,68 \pm 0,10$	$7,28 \pm 4,21$	$0,42 \pm 0,24$
465	$-0,59 \pm 0,06$	$0,72 \pm 0,05$	$11,20 \pm 6,04$	$1,06 \pm 0,61$
480	$-0,61 \pm 0,06$	$0,72 \pm 0,05$	$13,30 \pm 7,78$	$1,49 \pm 0,87$
520	$-0,60 \pm 0,06$	$0,72 \pm 0,05$	$10,96 \pm 7,23$	$1,23 \pm 0,81$
543	$-0,52 \pm 0,07$	$0,64 \pm 0,10$	$1,71 \pm 1,40$	$1,37 \pm 0,95$
561	$-0,55 \pm 0,06$	$0,67 \pm 0,08$	$2,77 \pm 1,86$	$0,85 \pm 0,57$

**Tabelle 0-10:** Übersicht über die Ergebnisse der Photostromuntersuchungen von N3/TiO-E01 in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Wellenlänge [nm]	$V_{OC}$ [V]	FF	$I_{PH}$ [ $\mu\text{A}$ ]	IPCE [%]
400	$-0,46 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,10$	$7,28 \pm 4,21$	$0,42 \pm 0,24$
410	$-0,52 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,05$	$11,20 \pm 6,04$	$1,06 \pm 0,61$
440	$-0,60 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,05$	$13,30 \pm 7,78$	$1,49 \pm 0,87$
465	$-0,62 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,05$	$10,96 \pm 7,23$	$1,23 \pm 0,81$
480	$-0,62 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,03$	$10,25 \pm 3,21$	$1,15 \pm 0,36$
520	$-0,65 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,03$	$12,87 \pm 3,80$	$1,56 \pm 0,59$
543	$-0,59 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,03$	$2,72 \pm 0,75$	$2,54 \pm 0,71$
561	$-0,63 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,01$	$6,92 \pm 1,85$	$2,12 \pm 0,57$
595	$-0,65 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,01$	$8,89 \pm 2,36$	$1,23 \pm 0,32$
610	$-0,66 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,01$	$11,22 \pm 3,12$	$1,07 \pm 0,29$

**Tabelle 0-11:** Ergebnisse der photoelektrochemischen Untersuchungen von N3/TiO-E01 in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Wellenlänge [nm]	$V_{OC}$ [V]	FF	$I_{PH}$ [ $\mu A$ ]	IPCE [%]
N3/TiO-E01 (12 $\mu m$ )				
480	$-0,68 \pm 0,05$	$0,73 \pm 0,03$	$19,75 \pm 9,84$	$2,21 \pm 1,10$
520	$-0,70 \pm 0,05$	$0,73 \pm 0,03$	$22,47 \pm 10,93$	$2,52 \pm 1,22$
543	$-0,62 \pm 0,05$	$0,72 \pm 0,03$	$4,42 \pm 2,89$	$4,07 \pm 2,66$
561	$-0,66 \pm 0,05$	$0,72 \pm 0,02$	$9,52 \pm 5,90$	$2,92 \pm 1,81$
N3/TiO-E01 (14 $\mu m$ )				
480	$-0,67 \pm 0,04$	$0,74 \pm 0,03$	$27,89 \pm 10,56$	$3,12 \pm 1,18$
520	$-0,69 \pm 0,04$	$0,73 \pm 0,05$	$31,33 \pm 11,21$	$3,51 \pm 1,26$
543	$-0,62 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,03$	$6,07 \pm 2,16$	$5,58 \pm 1,99$
561	$-0,65 \pm 0,04$	$0,74 \pm 0,01$	$12,38 \pm 5,00$	$4,06 \pm 1,39$
N3/TiO-E01 (22 $\mu m$ )				
480	$-0,62 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,03$	$10,25 \pm 3,21$	$1,15 \pm 0,36$
520	$-0,65 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,03$	$12,87 \pm 3,80$	$1,56 \pm 0,59$
543	$-0,59 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,03$	$2,72 \pm 0,75$	$2,54 \pm 0,71$
561	$-0,63 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,01$	$6,92 \pm 1,85$	$2,12 \pm 0,57$
N3/TiO-E01 (27 $\mu m$ )				
480	$-0,58 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,03$	$7,40 \pm 2,47$	$0,83 \pm 0,28$
520	$-0,62 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,02$	$8,74 \pm 2,94$	$0,98 \pm 0,33$
543	$-0,56 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,03$	$1,57 \pm 0,42$	$1,78 \pm 0,60$
561	$-0,61 \pm 0,02$	$0,71 \pm 0,02$	$4,68 \pm 1,57$	$1,43 \pm 0,48$



**Tabelle 0-12:** Ergebnisse der Photostromuntersuchungen von N3/TiO-E01, N3/TiO-E02 und N3/TiO-E03 bei konstanter Schichtdicke.

Wellenlänge [nm]	$V_{OC}$ [V]	FF	$I_{PH}$ [ $\mu A$ ]	IPCE [%]
N3/TiO-E01 (22 $\mu m$ )				
480	$-0,62 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,03$	$10,25 \pm 3,21$	$1,15 \pm 0,36$
520	$-0,65 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,03$	$12,87 \pm 3,80$	$1,56 \pm 0,59$
543	$-0,59 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,03$	$2,72 \pm 0,75$	$2,54 \pm 0,71$
561	$-0,63 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,01$	$6,92 \pm 1,85$	$2,12 \pm 0,57$
N3/TiO-E02 (20 $\mu m$ )				
480	$-0,70 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,02$	$43,39 \pm 12,90$	$5,13 \pm 1,22$
520	$-0,72 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,01$	$52,43 \pm 14,41$	$5,71 \pm 1,76$
543	$-0,64 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,02$	$9,90 \pm 3,72$	$9,12 \pm 3,42$
561	$-0,67 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,02$	$23,65 \pm 8,32$	$7,25 \pm 2,55$
N3/TiO-E03 (20 $\mu m$ )				
480	$-0,59 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,02$	$24,05 \pm 8,45$	$2,69 \pm 0,94$
520	$-0,62 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,14$	$26,82 \pm 9,48$	$2,87 \pm 0,96$
543	$-0,49 \pm 0,03$	$0,63 \pm 0,03$	$1,84 \pm 0,59$	$1,69 \pm 0,55$
561	$-0,55 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,03$	$4,69 \pm 1,51$	$1,44 \pm 0,46$

## Lebenslauf

### persönliche Angaben

Geburtsdatum : 06 / 09 / 1983  
Geburtsort : Berlin  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

### Bisheriger Bildungsweg

1994 - 2002            Gymnasium „Am Anger“, Jena  
Abschluss mit der allgemeinen Hochschulreife (1,7)

11/2002 - 08/2007    Studium der Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Abschluss als Diplom-Chemikerin (1,6)

seit 09/2007           Promotionsstudium in der Chemie am Institut für Technische  
Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität

### Praktische Tätigkeiten und berufliche Erfahrungen

04/1998                Betriebspraktikum am Hans-Knöll-Institut Jena,  
Bereich Mikrobiologie

07/2005 - 08/2005    wissenschaftliche Hilfskraft am Hans-Knöll-Institut Jena,  
Bereich Biomolekulare Chemie

seit 09 / 2007        wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für  
Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-  
Universität Jena

seit 09 /2009         Stützlehrerin im Rahmen ausbildungsbegleitender Hilfe,  
Überbetriebliche Ausbildungsgesellschaft (ÜAG) Jena

**Weiterbildungen**

Dechema Kurs „Elektrochemie für Naturwissenschaftler und Ingenieure“

Weiterbildungskurs HPLC „Rapid Separation LC“, Dionex

Chromeleon-Anwendertreffen, Dionex

Jena, 21. März 2011

Franziska Schlott

## **Veröffentlichungen**

### **Poster**

C. Graf, F. Schlott, R. Ohser-Wiedemann, G. Kreisel: „Modifizierung von SOLECTRO®-Schichten“, 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar 2007.

F. Schlott: „Konstruktion einer Versuchsapparatur zur photokatalytischen Umluftbereitung-Heterogene photokatalytische Degradation von VOCs aus der Gasphase an Titandioxid“, Dresdner Kolloquium zur Luftreinhaltung, Dresden 2009.

F. Schlott, G. Kreisel: „Photokatalytische Wasserstoffdarstellung an Au/TiO<sub>2</sub>-Einfluss der Präparationsmethode auf die Wasserstoffbildungsraten“, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar 2011.

### **Buchbeiträge**

F. Schlott, G. Kreisel: „Entwicklung eines Verfahrens zur elektrochemischen Abscheidung von Edelmetallen“, Jahrbuch Oberflächentechnik, Band 64, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau 2008.

### **Artikel**

F. Schlott, T. Jordan, R. Ohser-Wiedemann, G. Kreisel: „Generation of novel titanium dioxide layers by modification of the preparation method - general and photocatalytic characteristics“, eingereicht.

F. Schlott, J. Wißen, G. Kreisel: „Optimization and tuning of the photoelectrochemical properties of immobilized TiO<sub>2</sub> by varying the layer thickness“, eingereicht.

## **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift