

Kapitel 5

Untersuchung potentiell für die photoelektrochemische Membran geeigneter Photokatalysatoren

In diesem Kapitel werden die experimentellen Arbeiten zu den in dieser Arbeit untersuchten Photokatalysatoren vorgestellt und diskutiert. Ein für die Anwendung in der photoelektrochemischen Membran geeigneter Photokatalysator sollte idealerweise neben einer hohen Aktivität in der Photooxidation von Elektronendonatoren, wie z.B. von Wasser und organischen Molekülen, ein Absorptionsmaxima innerhalb des solaren AM1.5-Spektrums besitzen, Stabilität gegenüber einer Dunkel- oder Photokorrosion zeigen sowie ungiftig und preiswert verfügbar sein (Kapitel 3.4.1). Eine Anwendung in Form einer Dünnschicht-Photoelektrode bedarf darüber hinaus eines guten interpartikulären Ladungsträgertransportes, einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit ($\approx 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$), möglichst ausgedehnter Diffusionslängen für Elektronen und Defektelektroden ($\approx 0,5 \mu\text{m}$) und einer langen Lebensdauer photoangeregter Ladungsträger ($\approx 1 \mu\text{s}$). Da die Kurzschlussstromdichte der in dieser Arbeit verwendeten $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen $> 10 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ beträgt (Kapitel 6.3.3) und damit vom Wert her weit größer ist als die i.d.R. von den Photoelektroden zur Verfügung gestellten Photostromdichten (Tabelle 2.3), gilt prinzipiell, je größer die von der Photoelektrode zur Verfügung gestellte Photostromdichte ist, desto mehr Wasserstoff kann an der kathodischen Membranseite entwickelt werden. Aus einer Photostromdichte von $1 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ pro Sekunde könnten theoretisch¹ $18,6 \frac{\mu\text{mol}}{\text{h}}$ bzw. $0,41 \frac{\text{ml}}{\text{h}}$ Wasserstoff pro Stunde gewonnen werden. Ein weiterer wichtiger Punkt im Vorfeld dieses Kapitels ist, dass die Kennlinie der Photoelektrode mit der Kennlinie der Solarzelle harmonisieren muss. So sollte das Maximum im Photostrom der Photoelektrode bei einer solchen Spannung erreicht werden, für die die $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -Solarzelle ihre größte Leistung entwickelt (0,4-0,5 V, Abb.: 4.4). Im Rahmen dieses Kapitels 5 wird zunächst auf die Experimente mit undotierten, auf unterschiedliche Art und Weise hergestellten, TiO_2 -Photoelektroden eingegangen (Unterkapitel

¹Annahme: 100% Umsetzung der Elektronen an der Elektrode (Kathode). Die reale Effizienz von Pt-Elektroden in der Wasserstoffentwicklung beträgt $\approx 85-95\%$ [105].

5.1.1-5.1.4). Die Abschnitte 5.2.1-5.2.2 zeigen die Ergebnisse von Kation- und Anion dotierten TiO_2 -Photoelektroden. Ziel der Dotierung war eine Ausweitung des Absorptionsbereiches von TiO_2 in den sichtbaren Wellenlängenbereich hinein, unter Beibehaltung der photoelektrochemischen Eigenschaften. Die Unterkapitel 5.3 und 5.4 geben Auskunft zu den untersuchten Photokatalysatoren Wolframtrioxid (WO_3) und Bismuth-Vanadium-V-oxid ($BiVO_4$). Den Abschluss von Kapitel 5 bilden Arbeiten zu graphitisierten Mangan-Porphyrin-Elektroden im Hinblick auf eine Elektrolyse von Wasser über einen konzertierten Mehrelektronentransfer.

5.1 Titandioxid - modifiziert in Kristallstruktur und Morphologie

5.1.1 Industriell gefertigtes TiO_2 (P25)

Das Titandioxid TiO_2 -P25 ist ein von der Firma Degussa großtechnisch hergestelltes und vertriebenes Produkt. Es stellt eine Mischung aus Rutil (≈ 30 wt%) und Anatase-Kristalliten (≈ 70 wt%) dar und wird durch eine kontrollierte Pyrolyse von Titan-tetrachlorid nach dem Aerosil[®]-Verfahren hergestellt [216]. Das weiße, sehr feine Pulver besitzt eine mittlere Teilchengröße von 21 nm und eine spezifische BET-Oberfläche von 60-80 $\frac{m^2}{g}$ [216]. Aufgrund der vergleichsweise guten photokatalytischen Eigenschaften sowie der Standardisierung des Herstellungsprozesses und der weltweiten Verfügbarkeit, wird P25 vielfach als Standard- bzw. als Referenzmaterial in photoelektrochemischen Experimenten verwendet. So auch in dieser Arbeit.

a) Charakterisierung der optischen Eigenschaften von P25

Ein Transmissions- und ein Reflektions-Spektrum eines dünnen P25-Filmes ($0,2 \mu m$) ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Die Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich (450-800 nm) ist mit über $>90\%$ sehr groß. Erst für Energien $E_{Photon} > E_G$ sinkt die Transmission deutlich auf Werte $<35\%$ ab. Die Reflektion der Schicht betrug je nach Wellenlänge 6-12%. Anhand der Messungen wurde ein Absorptionskoeffizient von 11850 cm^{-1} (350 nm), eine indirekte Bandlückenenergie von 3,23 eV und eine direkte Bandlückenenergien von 3,61 eV bestimmt. Diese Werte stimmen vergleichsweise gut mit den Literaturwerten in Tabelle 3.4 überein.

b) Photoelektrochemische Charakterisierung von P25-Elektroden

Das Bild A in Abbildung 5.2 zeigt die Dunkel- und die Photostrom-Spannungskurve der TiO_2 -P25-Elektrode Th44 in 0,5M Schwefelsäure (H_2SO_4 , Graph b) vor und nach Zugabe von Ameisensäure (Graph c). Der Dunkelstrom war für den untersuchten Potentialbereich mit $0,022 \frac{mA}{cm^2}$ klein und zeigte keine charakteristisch wiederkehrende Signale. Das Vorhandensein eines Dunkelstromes kann aus der Anlagerung von Adsorbaten (Chemisorption), aus einer Aufladung der Grenzfläche und aus dem Transport bzw. der Reaktion der äußerst geringen Anzahl thermisch aktivierter Ladungsträger im TiO_2 resultieren. Nach einer Beleuchtung der Elektrode mit

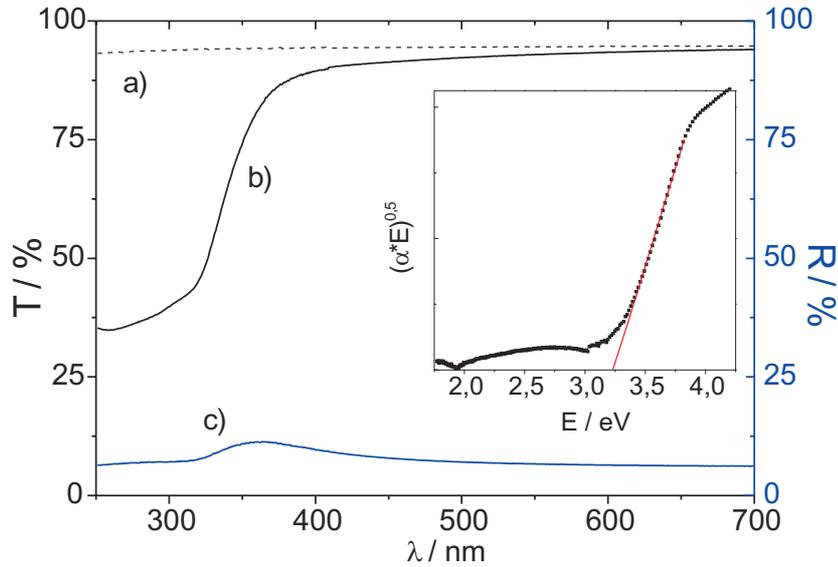


Abbildung 5.1: Transmissions- und Reflektionsspektrum einer TiO_2 -P25-Schicht ($0,20 \mu\text{m}$). Das Innendiagramm zeigt die Auftragung von $\sqrt{\alpha * E}$ gegen die Energie E zur Ermittlung der indirekten Bandlückenenergie. a) Substrat (Quarzglas), b) Transmission, c) Reflektion.

UV-Vis-Licht ($880 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$, Kapitel 4.4.1), wurde ein anodischer Photostrom bei Potentialen größer $0,11 \text{ V/NHE}$ erhalten. Der Anstieg des Photostromes erfolgte für kleine Spannungen zunächst exponentiell. Für Spannungen größer $0,35 \text{ V/NHE}$ ging er jedoch zusehends in eine Sättigung über ($0,34 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, $0,5 \text{ V/NHE}$), welche u.a. durch das Gleichgewicht zwischen Generation, Rekombination und Reaktion von photogenerierten Ladungsträgern bedingt ist. Ferner kann die beobachtete Sättigung durch eine Limitierung des Ladungstransfers und aus einer Verarmung an Reaktanden an der Elektrodenoberfläche resultieren.

Für Spannungen größer $+1,0 \text{ V/NHE}$ stieg die Photostromdichte der P25-Elektrode noch einmal geringfügig an, was u.a. auf eine weitere Verringerung von energetischen Barrieren für den Ladungstransfer, aber auch auf eine Oxidation von Sulfationen zu Persulfationen ($\text{E}^\ominus \text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-} : +2,05 \text{ V/NHE}$ [20]) zurückgeführt werden kann. Nach Erreichen des Potentialumkehrpunktes bei $+1,4 \text{ V/NHE}$ zeigten die Photostrom-Spannungskurven der TiO_2 -P25-Elektroden eine deutliche Hysterese, welche prinzipiell bei der Photooxidation von Wasser stärker ausgeprägt war, als bei der Photooxidation des organischen Elektronendonators Methansäure. Dieses Verhalten spricht für eine Aufladung der Grenzfläche zum Elektrolyten für die Photooxidation von Wasser während der Potentialdurchfahrt. Die in Abbildung 5.2 (A) ersichtlichen kathodischen Ströme bei Potentialen kleiner $0,1 \text{ V/NHE}$ traten nur unmittelbar nach einer UV-Licht Bestrahlung der Elektrode auf und waren ebenfalls besonders bei der Photooxidation von Wasser ausgeprägt. Ohne Beleuchtung verschwanden diese Ströme nach 1-2 Potentialdurchfahrten jedoch wieder. Ihr Ursprung kann auf eine Reduktion von unvollständig umgesetzten Reaktionsintermediaten, wie z.B. partiell oxidierte Titanperoxo- und oberflächen-nahe Hydroxylradikale (Kapitel 3.5.2), oder aber auf eine Reduktion von zuvor gebildeten Sauerstoff und Persulfationen zurück geführt werden. Das Sauerstoffmoleküle und Persulfationen

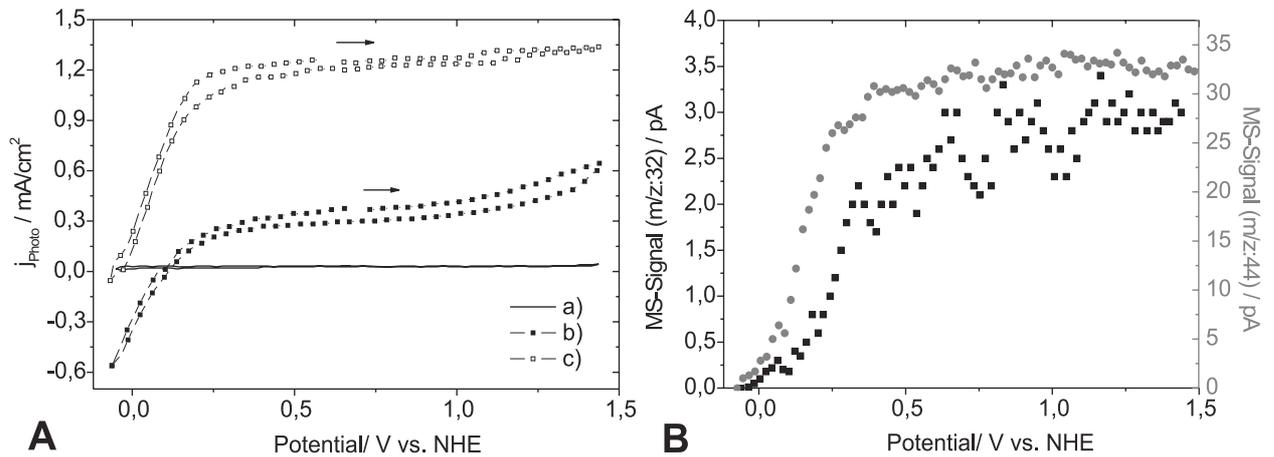


Abbildung 5.2: A: Kennlinien einer $\text{TiO}_2(\text{P25})$ -Elektrode (Th44, PVG: 20 mV/s). Die Pfeile zeigen die Richtung des Potentialvorschubs an. B: Simultan zu den I-U Kennlinien aufgenommene Massensignale von O_2 (m/z : 32) und CO_2 (m/z : 44). a) Dunkel, b) 0,5M H_2SO_4 , c) 0,5M H_2SO_4 + 0,5M HCOOH .

als Elektronenakzeptoren fungieren können, ist bekannt [67][217][218]. Nach Zugabe von Methansäure (Graph c, Abb.: 5.2) verschob sich der Photostrom-Onset zu kleineren Potentialen ($-0,05$ V/NHE, $0,05 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$) und die Photostromdichte stieg, aufgrund erhöhter Ladungstransferraten [182] und der in Kapitel 3.5.2 beschriebenen Elektroneninjektions-Reaktion des Carboxyl-Radikalanions, auf $1,24 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ an ($0,5$ V/NHE). In Experimenten mit der zweifachen Carbonsäure Oxalsäure (HOOC-COOH) verstärkte sich dieses Verhalten noch und es wurden nochmals erhöhte Photoströme gemessen (+43%, $0,5$ V/NHE). Da sich der Anstieg der Photostromkurve in Gegenwart von Methansäure (HCOOH) erhöhte, kann, unter Bezug auf das in Kapitel 3.4.2 vorgestellte Modell, eine verringerte Oberflächenrekombination abgeleitet werden. Die Hysterese der Photostrom-Spannungskurve war deutlich geringer als bei der Photooxidation von Wasser. Dies spricht für eine kleinere Ladungsträgerakkumulation an der Halbleiter:Elektrolyt-Grenzfläche in Gegenwart eines organischen Elektronendonators. Das Bild B in Abb.: 5.2 zeigt die in situ zu den I-U-Kennlinien aufgenommenen Massensignale von Sauerstoff (m/z : 32), dem Reaktionsprodukt der Photooxidation von Wasser, und Kohlendioxid (m/z : 44), dem Reaktionsprodukt der Photooxidation von Methansäure. In Übereinstimmung mit den I-U-Kennlinien sättigt auch das Massensignal für Spannungen $>0,3$ V/NHE ab und es wird deutlich mehr CO_2 als O_2 gebildet.

Die Effizienz der Photooxidation von Wasser und Methansäure kann durch die Quantenausbeute wiedergegeben werden (Kapitel 4.3.3). Wird die Photonendichte des Xe-Lampen-Spektrums im Spektralbereich von 300-1000 nm herangezogen (EQE-A, Kapitel 4.4.1), ergeben sich, in Abhängigkeit von der Elektroden-Schichtdicke ($0,31 \mu\text{m}$ bzw. $4,75 \mu\text{m}$), externe Quanteneffizienzen von 0,03-0,17% für die Photooxidation von Wasser und von 0,29-0,72% für die Photooxidation von Methansäure (Anhang, Tab.: B.1). Für eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Elektroden wurde die EQE nachfolgend für alle weitere Elektroden auf eine Elektroden-

schichtdicke von $1\mu\text{m}$ normiert. Fortan muss dieser Wert dann jedoch als Näherung² betrachtet werden. Fließt in die EQE-Berechnung nur der dem Halbleiter TiO_2 zugängliche Absorptionsbereich von 300-412 nm ein (EQE-B, Kapitel 4.4.1) ergeben sich für die TiO_2 -P25-Elektroden Quanteneffizienzen von $1,86\pm 0,57\%$ für die Photooxidation von Wasser und von $8,15\pm 3,4\%$ für die Photooxidation von Methansäure (Anhang, Tab.: B.1). Zu den angegebenen Effizienzen ist anzumerken, dass es sich hierbei um externe Quanteneffizienzen handelt, in denen keine Verluste durch Reflektion oder Transmission von Licht durch die Elektrode berücksichtigt wurden. Ferner kann nicht hundertprozentig sicher gestellt werden, dass alle Bereich der porösen, polykristallinen Elektrode vom Potential des Rückkontaktes erfasst wurden und Leitungsbandelektronen zum Photostrom der Elektrode beisteuern.

c) Parameter, die den Photostrom einer Photoelektrode beeinflussen

Am Beispiel von TiO_2 -P25-Elektroden wurde der Einfluss der Elektroden-Schichtdicke, der Beleuchtungsstärke, der Art des Elektrolyten und der Einfluss der Messgeometrie auf den Photostrom einer Halbleiter-Photoelektrode exemplarisch untersucht, um daraus Aussagen zum Leistungsoptimum und zu möglichen Fehlerquellen treffen zu können. Es wurde ferner untersucht, inwieweit das Rutil-Antase-Mischungsverhältnis den Photostrom von TiO_2 -Photoelektroden beeinflusst.

Einfluss der Schichtdicke:

Die materialspezifische Eindringtiefe des Lichtes (Absorptionskoeffizient α) sowie die ebenfalls materialspezifisch begrenzte Diffusionslänge der Ladungsträger in den Halbleiter-Kristalliten führen dazu, dass es für jede Materialklasse ein Optimum zwischen Elektroden-Schichtdicke und maximal erreichbarer Photostromdichte gibt. Die Abbildung 5.3 zeigt eine Auftragung der Photostromdichte gegen die Schichtdicke von P25-Elektroden in 0,5M Schwefelsäure (0,5 V/NHE). Bis zu einer Schichtdicke von ca. $1,5\mu\text{m}$ steigt der anodische Photostrom stark und näherungsweise linear mit der Schichtdicke an (Anstieg: 0,38, R-Wert=0,92). Für größere Schichtdicken flacht die Kurve dagegen deutlich ab.

Wird, mit Hilfe des inversen Absorptionskoeffizienten α^{-1} , die Eindringtiefe des Lichtes für Energien zwischen 3,54-3,25 eV berechnet (TiO_2 - E_G : 3,2 eV), ergeben sich für die TiO_2 -P25-Elektroden Eindringtiefen von 1 bzw. $10\mu\text{m}$. Dies zeigt die große Abhängigkeit des Photostroms von kurzwelligem UV-Licht ($E_{\text{Photon}} > 3,2\text{ eV}$; $\lambda < 382\text{ nm}$). Aus der Sättigung der in Abbildung 5.3 gezeigten Kurve kann auch geschlussfolgert werden, dass Ladungsträger die weit entfernt vom Rückkontakt angeregt werden (Bestrahlung v. d. Elektroden-Rückseite!) scheinbar nicht mehr zum Photostrom beitragen können. Es bleibt festzuhalten, dass mit 2-3 Mikrometer dicken TiO_2 -P25-Elektroden das Optimum zwischen Materialeinsatz und maximalem Photostrom erreicht wird.

²Gilt nur für dünne Photoelektroden - linearer Bereich Abb.: 5.3.

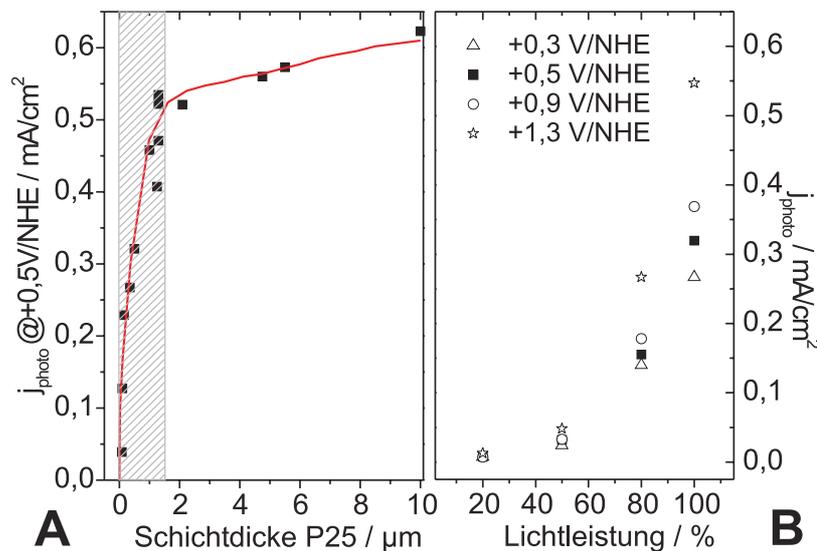


Abbildung 5.3: Bild A: Photostromdichte von P25-Elektroden als Funktion der Schichtdicke ($0,5 \text{ V/NHE}$, $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$). Für Schichtdicken $< 1,5 \mu\text{m}$ kann näherungsweise ein linearer Anstieg angenommen werden. Bild B: Photostromdichten einer P25-Elektrode (Th46) als Funktion der Beleuchtungsstärke und der extern zugeführten Spannung.

Einfluss der Beleuchtungsstärke:

Die Höhe der Photostromdichte, die Steilheit des Anstieges der Photostrom-Spannungskurve und zum Teil auch die Lage des Photostromonset-Potentials sind abhängig von der Beleuchtungsstärke (Kapitel 3.1.3, 3.3.1, 3.4.2). Das Bild B in der Abbildung 5.3 zeigt die Photostromdichten einer TiO_2 -P25-Elektrode (Th46) als Funktion einer kontinuierlich verringerten Lichtleistung. Für Polarisierungen $< 0,9 \text{ V/NHE}$ fiel die Photostromdichte linear und damit proportional zur Lichtleistung ab (bis 50%). Aus dieser Beobachtung wurde abgeleitet, dass die Ladungsträgergeneration den photoelektrochemischen Gesamtprozess dominiert und dass bei der vorliegenden Beleuchtungsstärke der Photostrom noch nicht durch die Rekombination³ von Ladungsträgern limitiert wird. Dass bei steigender Lichtleistung und steigender Polarisierung die Unterschiede in der Photostromdichte immer stärker zunehmen, wird auf mehrere Ursachen zurückgeführt. Erstens erhöht eine ansteigende Polarisierung die Ausdehnung der RLZ, und sie reduziert etwaig vorhandene Energiebarrieren in der Elektrode und am Rückkontakt. Zweitens ist für polykristalline TiO_2 -Schichten ein Trap-limitierender Transport der Leitungsbandelektronen beschrieben und diskutiert worden [179][219]. Übersteigt nun die Zahl an photogenerierten Elektronen die Zahl der vorhandenen Elektron-Trapzustände, z.B. akzeptorartige Defektzustände an Gitterfehlstellen und Korngrenzen (Abb.: 3.2), kann aus der Absättigung dieser Defektzustände, ein erleichtertes Ladungstransport an den Rückkontakt resultieren. Folglich steigt der Photostrom bzw. die Photostromdichte an. Das Korngrenzen und die Anbindung der TiO_2 -Kristallite an den Rückkontakt (F:SnO_2 -Floatglas) einen entscheidenden Einfluss auf den Photostrom haben, zeigt u.a. das folgende Experiment. Drei auf gleichem Weg, unter

³Abhängig von der Oberflächen-Ladungsträgerkonzentration (Kapitel 3.1.3).

Einsatz von bereits kristallinen Partikeln hergestellte TiO_2 -P25-Elektroden wurden bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft getempert. Die bei 450°C getemperte Elektrode zeigte im Anschluss eine Photostromdichte von $0,314 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, die bei 160°C getemperte Probe von $0,049 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ und die bei 25°C getemperte Probe nur noch von $0,012 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ (je $+0,5 \text{ V/NHE}$).

Einfluss des Elektrolyten:

Der Einfluss des pH-Wertes und der im Elektrolyten vorliegenden Leitsalze im Elektrolyten auf die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid-Elektroden wurde u.a. von A. Mills et al. [218], J. Keeney et al. [220], A. Hagen et al. [221], A.J. Nozik et al. [222], Y. Nakato et al. [223] und T. Kisumi et al. [224] untersucht.

Generell ist Titandioxid in der Lage sowohl in alkalischer, als auch in stark saurer Lösung Wasser und Methansäure zu photooxidieren. Die im Elektrolyt gelösten Kat- und Anionen haben insofern einen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität des TiO_2 , als das sie Reaktionszentren durch Chemisorption dauerhaft blockieren können oder aber als Elektronenakzeptoren (Kationen) oder als Elektronendonatoren (Anionen) selbst mit den TiO_2 -Partikeln in Reaktion treten können. Wie Experimente mit TiO_2 -Farbstoffsolarzellen zeigen, kann auch die Güte des Elektronentransportes im TiO_2 durch die im Elektrolyten vorliegenden Kationen, wie z.B. Lithium-Kation oder Tetrabutylammonium-Kation, beeinflusst und z.T. verbessert werden [141][226]. Häufig verwendete Elektrolyte sind neben wässriger Kalium- oder Natriumhydroxid-Lösung (KOH, NaOH), Perchlorsäure ($HClO_4$), Natriumsulfat-Lösung (Na_2SO_4), verdünnte Salpeter- (HNO_3) und Schwefelsäure (H_2SO_4) [218][221][222][223].

Eine Besonderheit schwefelsaurer Lösungen ist die Photoaktivierung von Rutil [100]-Flächen durch einen lichtinduzierten Korrosionsprozess. Y. Nakato et al. zeigten, wie ausschließlich in wässriger H_2SO_4 die Photoströme als Funktion der Beleuchtungszeit anstiegen und das bei einer Behandlung mit der für TiO_2 viel aggressiveren Flusssäure (HF, 47%!) diese Effekte nicht auftraten [223][224]. Auch die selbst durchgeführten Messungen in salzsäure- (HCl) und Sulfationen-haltigen Lösungen bestätigen diese Beobachtungen. Nach Zugabe von 0,5M K_2SO_4 -Lösung zu einer 0,1M HCl-Lösung stieg die Photostromdichte von $0,47 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ auf $0,54 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ an ($0,5 \text{ V/NHE}$). Neben der Photoaktivierung der Rutil-Kristallite kann auch eine Co-Photooxidation von Sulfationen zu Persulfationen ($E^\ominus S_2O_8^{2-}/2HSO_4^-$: $2,12 \text{ V/NHE}$, [20]) der Grund für die erhöhten Photoströme sein. Denn auch dieser Reaktionsmechanismus läuft, wie die Photooxidation von Wasser, über intermediär gebildete Sauerstoffradikale ab [84]. Da alkalische Elektrolyten für EMS-Messungen in dem hier vorliegenden Aufbau nicht verwendet werden konnten (Verlust der Hydrophobizität der gaspermeablen Tefcell-Membran, Abb.: 4.11) und in Gegenwart von 0,5M Schwefelsäure die höchsten Photostromdichten erreicht wurden, erfolgte die Mehrzahl der Photostrommessungen standardmäßig in diesem Elektrolyten.

Einfluss der Messgeometrie:

Die in Kapitel 4.4.2 vorgestellte Messanordnung der EMS-Messungen bedingt einen sehr engen Kontakt zwischen der Arbeitselektrode und der gaspermeablen Membran zum MS-Spektrometer.

Dadurch wird z.T die Konvektion des Elektrolyten eingeschränkt, sodaß es u.a. zu einer Verarmung an Edukten an der Arbeitselektrode und letztlich zu einem Anstieg der Diffusionsüberspannung und zu einer Verringerung des Photostromes kommen kann. Wird durch die gestörte Konvektion auch die Leitfähigkeit des Elektrolyten ortsabhängig (H^+ -Gradient), kann ein erhöhter als der nachfolgend berechnete Spannungsabfall (i^*R -Drop) erfolgen [24]. Dies würde zu einer zusätzlichen Verfälschung des Potentials zwischen Arbeits- (WE) und Referenzelektrode (RE) führen. Mit einem Abstand zwischen RE und WE von ca. $d=1$ cm ergibt sich bei einer Stromdichte von $1 \frac{mA}{cm^2}$ und einer Elektrolytleitfähigkeit von $\kappa \approx 0,3 \frac{1}{\Omega cm}$ ($0,5M H_2SO_4$ [24]) nach Gleichung: $\Delta\varphi = j * \frac{d}{\kappa}$ ein Potentialabfall von 3 mV [24]. Aus den zuvor genannten Gründen wurde die Konzentration an Sulfationen mit 0,5 mol/l daher bewußt hoch gehalten.

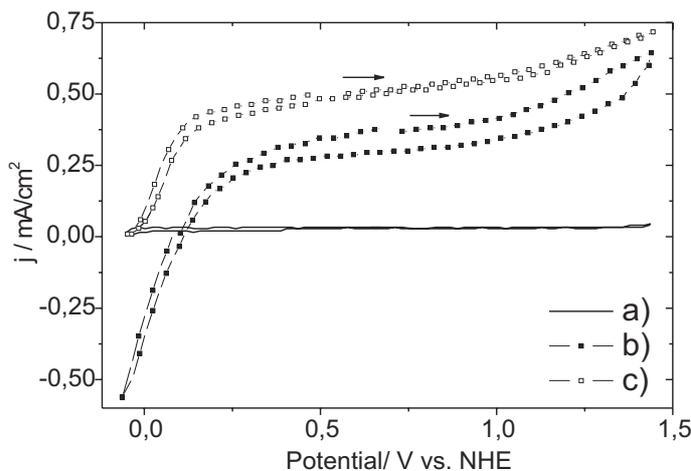


Abbildung 5.4: Einfluss der Messgeometrie auf die I-U-Kennlinie einer TiO_2 -P25-Photoelektrode (Th_{44} , $0,5M H_2SO_4$).
a) Dunkelmessung, (b) Elektrode frei in Lösung, UV-Vis-Licht, (c) Elektrode aufliegend, UV-Vis-Licht.

Für die in diesem Test eingesetzten TiO_2 -P25-Elektroden zeigte sich denn auch ein Unterschied zwischen einer frei in Lösung positionierten und einer auf der Tefcell-Membran aufliegenden Elektrode (Abb.: 5.4). Die frei positionierte Elektrode zeigte ein Photostromonset-Potential bei $-0,015$ V/NHE ($0,05 \frac{mA}{cm^2}$) und eine Photostromdichte von $0,49 \frac{mA}{cm^2}$. Lag die Elektrode dagegen auf der Membran auf, betragen die Kennwerte $0,11$ V/NHE ($0,05 \frac{mA}{cm^2}$) und $0,342 \frac{mA}{cm^2}$ ($0,5$ V/NHE). Für die Ermittlung absoluter Photostromdichten und Photostrom-Onsetpotentials wurde daher in dieser Arbeit immer auf Messungen mit frei im Elektrolyten positionierten Elektroden zurückgegriffen. Das Experiment zur Messgeometrie zeigte ferner, dass die unter Punkt b) beschriebenen kathodischen Ströme nur bei aufliegenden P25-Elektroden auftraten. Dies stützt die aufgestellte These, dass diese Ströme aus der Reduktion von zuvor produzierten Sauerstoff bzw. Oxidations-Zwischenprodukten (OH-Radikale, Sulfat-Radikale) resultieren. Alle, mit Ausnahme der auf Titanblech gefertigten Elektroden, wurden von ihrer Rückseite, durch das FTO-Glas, bestrahlt. Gemeinhin werden so nach S.E. Lindquist auch die größten Photoströme erzielt [225].

Einfluss des Anatase:Rutil-Verhältnisses auf den Photostrom:

Die Abbildung 5.5 zeigt die auf $0,5 \mu m$ normierten Photostromdichten von TiO_2 -Elektroden mit unterschiedlichem Anatase/Rutil-Verhältnissen. Für Elektroden mit einem Verhältnis von 70 Gewichtsprozent (wt%) Anatase und 30 wt% Rutil wurden im Mittel mit $0,287 \pm 0,04 \frac{mA}{cm^2}$

(7 Proben, P25) die größten Photostromdichten in der Photooxidation von Wasser gefunden (0,5M H_2SO_4). Es folgten die Elektroden mit 85 wt% Anatase/15 wt%Rutil mit $0,232 \pm 0,03 \frac{mA}{cm^2}$ (2); die 100 wt% Anatase-Elektroden mit $0,079 \pm 0,02 \frac{mA}{cm^2}$ (6, Hombikat UV-100) und letztlich die Elektroden mit 55 wt% Anatase/45 wt% Rutil mit $0,019 \pm 0,02 \frac{mA}{cm^2}$ (2). In TiO_2 -Photoelektroden, die aus nanokristallinen Pulvern gefertigt wurden, ist ein Rutil-Anteil von 15-30 wt% also vorteilhaft für den Photostrom.

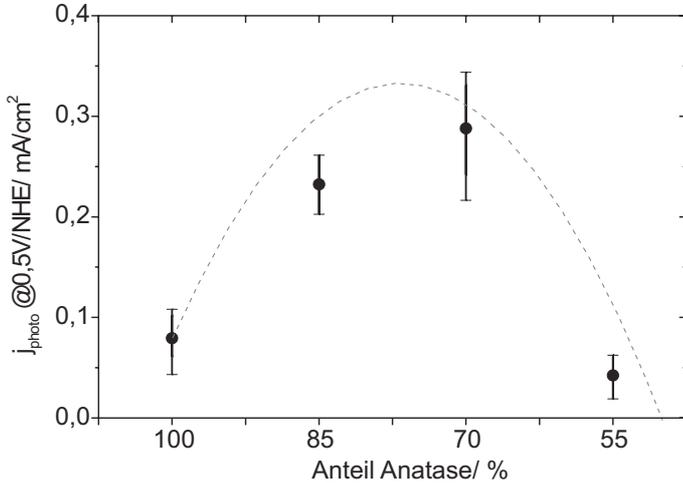


Abbildung 5.5: Photostromdichten von TiO_2 -Elektroden mit unterschiedlichen Rutil/Anatase-Verhältnissen (wt%).

R.I. Bickley führt als Ursache für den positiven Effekt im Photostrom auf die im Vergleich zu Anatase um 0,2eV kleinere Bandlücke von Rutil und den dadurch ausgeweiteten Absorptionsbereich zurück [227]. Er nimmt ferner an, dass eine Leitungsband-Diskontinuität zwischen Anatase- und Rutil-Kristalliten zu einem gerichteten Elektronentransfer in Rutil-Oberflächen-defektzustände bzw. in das Rutil-Leitungsband führen. Als unmittelbare Folge davon verringert sich für die im Valenzband der Anatase-Partikel verbleibenden Defektelektronen die Rekombinationswahrscheinlichkeit. D.C. Hurum und M.A. Thurnauer erweitern dieses Modell dahingehend, dass auch die Rekombination im Rutil durch einen Ladungstransfer zur Anatase-Domäne verringert wird [228]. F. Fabregat-Santiago führt dagegen eine für die Rutil-Kristallite verbesserte Gitteranpassung an die Fluor-dotierten Zinndioxid-Kristallite des Rückkontaktes ($F:SnO_2$) an [229]. Die im Vergleich zu den Anatase-Kristalliten für die Rutil-Modifikation besser in Übereinstimmung stehenden Gitterkonstanten führen zu einer besseren Energiebandanpassung (Kapitel 3.3.1) und einer geringeren Anzahl an Defektzuständen an der gemeinsamen Grenzfläche. Auch in den eigenen Experimente wurde in Gegenwart von Rutil höhere Photoströme gefunden als in reinen Anatase-Elektroden. Das im TiO_2 -P25 vorliegenden Mischungsverhältnis von 70 wt% Anatase und 30 wt% Rutil kommt dem in Abbildung 5.5 ermittelten Optimum von 76,8 wt% Anatase sehr nahe (Maximum der Fit-Kurve). Zu den Experimenten muss jedoch angemerkt werden, dass die Herstellung der Elektroden zwar identisch verlief, die Synthese der verwendeten TiO_2 -Pulver Hombikat UV-100, TiO_2 -P25 und Rutil (Temperung von P25 an Luft bei 1000°C, 12h) aber unterschiedlich ist. Auch aus der Normierung der Photoströme auf eine einheitliche Schichtdicke von 0,5 μm können Verfälschungen resultieren.

d) Zusammenfassung

Mit TiO_2 -P25-Photoelektroden konnten in Abhängigkeit von der Schichtdicke und von der Beleuchtungsintensität Photostromdichten von 0,26 bis 0,56 $\frac{mA}{cm^2}$ in der Photooxidation von Wasser und von 1,22 bis 1,95 $\frac{mA}{cm^2}$ in der Photooxidation von Methansäure erreicht werden (Tab.: B.1). Die externe Quantenausbeute, normiert auf 1 μm , betrug dabei 0,03 bis 0,17 (EQE-A) bzw. 1,31 bis 11,2% (EQE-B, Anhang, Tab.: B.1). Von den untersuchten Elektrolyten wurden in 0,5M Schwefelsäure die größten Photoströme gemessen. Das Optimum zwischen Schichtdicke und Materialeinsatz wurde zu $\approx 2-3 \mu m$ bestimmt. Für TiO_2 -Elektroden, die aus nanokristallinen Partikeln hergestellt wurden, führt die Einmischung von ≈ 30 wt% Rutil nachweislich zu einer Verbesserung der erzielbaren Photostromdichte. Das Optimum wurde anhand einer eigenen Messreihe zu 76 wt% Anatase und 24 wt% Rutil bestimmt.

5.1.2 Spraypyrolytisch hergestelltes TiO_2 (Spray- TiO_2)

Bei der Spray-Pyrolyse von TiO_2 wurde die titanionenhaltige Precursor-Lösung Titanisopropylat (TiP) mit einer Druckluft betriebenen Sprühpistole auf das zuvor geheizte F: SnO_2 -Floatglas Substrat (FTO) gesprüht. Um die Hydrolyse des Precursors zu begünstigen, wurde im Sprühkanal ein leicht siedendes Wasserbad positioniert. Durch eine Variation der TiP-Konzentration konnte Einfluss auf die Schichtdicke der Elektrode genommen werden. Detaillierte Angaben zur Elektrodenherstellung finden sich in Tabelle 5.1 Die hergestellten Spray- TiO_2 -Schichten zeigten eine ausgesprochen guten Filmhaftung, waren porös und besaßen eine hohe photokatalytische Aktivität.

	Parameter
Spray-M1	3 ml $Ti(C_3H_7O)_4$, 397 ml 2-Propanol, AT: 150°C, T: 440°C, 1h, Luft, S: FTO
Spray-M2	4 ml $Ti(C_3H_7O)_4$, 396 ml 2-Propanol, AT: 150°C, T: 440°C, 1h, Luft, S: FTO
Spray-M3	4 ml $Ti(C_3H_7O)_4$, 396 ml 2-Propanol, AT: 150°C, T: 440°C, 1h, Luft, S: FTO+komp. TiO_2

Tabelle 5.1: Parameter der Herstellung der Spray- TiO_2 -Photoelektroden. $Ti(C_3H_7O)_4$ -Titanisopropylat, AT-Abscheidetemperatur, T-Tempertemperatur, S-Substrat, FTO-F: SnO_2 -Floatglas.

a) Charakterisierung der optischen und strukturellen Eigenschaften

Das Diagramm A in Abbildung 5.6 zeigt die Röntgendiffraktogramme einer pulverförmigen P25-, Spray- TiO_2 - und mesoporösen TiO_2 -Probe. Alle 3 Titanoxide zeigen Anatase-Reflexe mit hoher Intensität. Für die Spray- TiO_2 - und für die noch vorzustellende mesoporöse m- TiO_2 -Probe wurden jedoch im Gegensatz zur P25-Probe keine Rutil-Reflexe gefunden. Aus den Halbwertsbreiten der 101-Reflexe wurden die jeweiligen mittleren Teilchengrößen zu 22,3 nm TiO_2 -P25; 37,3 nm Spray- TiO_2 und 14,2 nm m- TiO_2 bestimmt (siehe auch Kapitel 4.2.1). Die Abbildung 5.7 zeigt den für die verschiedenen TiO_2 -Proben aus dem 101-Reflex berechneten Netzebenenabstand im Vergleich zum Netzebenenabstand eines idealen Anatase-Kristalls (JCP-CDS [148]). Darin erscheint das Gitter der TiO_2 -P25- und der Spray- TiO_2 -Kristallite gestaucht, während das Gitter von Anatase Hombikat UV-100 Kristalliten und den noch vorzustellenden m- TiO_2 -Proben stärker gestreckt erscheint. Die nach Gleichung 4.2 berechnete Gitterspannung ε erreicht, u.a. auch aufgrund der großen Peakhalbwertsbreiten, Werte von 0,9 bis 2,5, was im Vergleich zur Literatur als hoch anzusehen ist [199]. Eine generelle Übersicht über weitere strukturspezifische Daten der hergestellten Titanoxide findet sich im Anhang (Tab.: B.5).

Aus dem, ebenfalls in Abbildung 5.6 dargestellten, Transmissions- und Reflektionsspektrum wurde für die Spray- TiO_2 Elektrode ein Absorptionskoeffizient von 5681 cm^{-1} (350 nm) bestimmt. Dieser ist damit um 53% kleiner als der von P25-Elektroden (Tab.: B.5). Für die Spray- TiO_2 -Elektroden wurden ferner zwei indirekte Band-Bandübergänge mit Energien von 2,72 und 3,18 eV anstelle von einem indirekten Band-Bandübergang im P25 gefunden (Diagramm B, Abb.: 5.6). Der zusätzliche Übergang kann u.a. durch defektreiche Kristallbereiche oder aber aus einer ungewollten Dotierung mit Kohlenstoff resultieren. Letzteres ist denkbar,

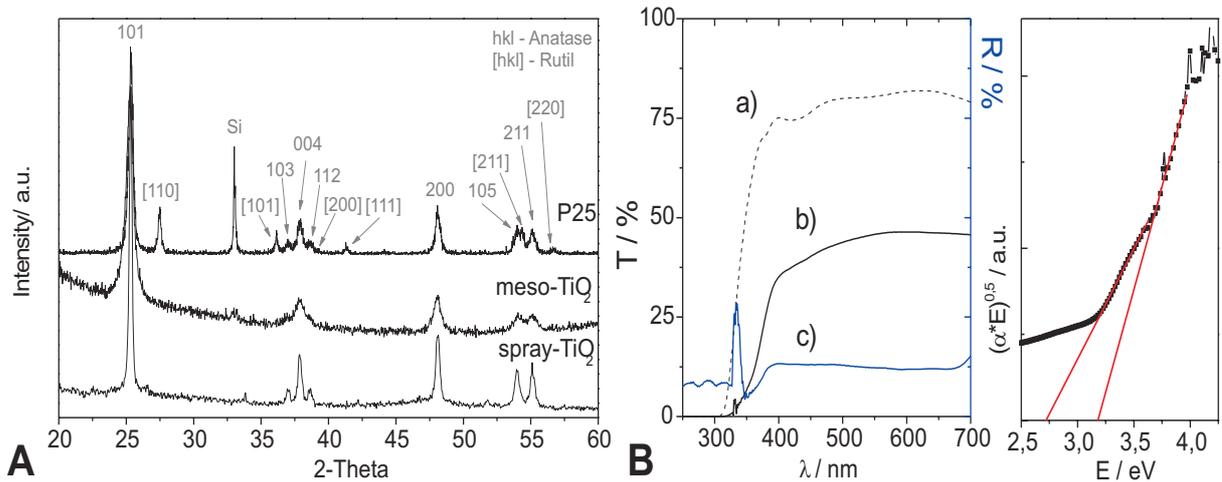


Abbildung 5.6: A: Röntgendiffraktogramm einer P25-, einer $m\text{-TiO}_2$ - und einer Spray-TiO₂-Probe. Die Zuordnung der hkl -Werte erfolgte nach der JCPDS-Datenbank [148]. B: Optische Charakterisierung einer Spray-TiO₂-Elektrode (d : 3,8 μm). Es wurden 2 indirekte Band-Band-übergänge zu 2,72 und 3,18 eV ermittelt. a) Substrat (FTO) b) Transmission (T) c) Reflektion (R).

da sowohl die Titanprecursor-Lösung, als auch das zugesetzte Lösungsmittel organischen Ursprungs war. Gegen eine in diesem Fall ungewollte Dotierung mit Kohlenstoff spricht, dass im XRD-Spektrum ausgesprochen scharfe Reflexe vorhanden sind, was u.a. für einen hohen Kristallisationsgrad spricht und dass im Vergleich zu den später vorgestellten, gezielt Kohlenstoff dotierten C-TiO₂-Elektroden (Kapitel 5.2.1) die Spray-TiO₂-Elektroden keine ausgeprägten Bandausläufer zeigten (siehe auch Abb.: 5.21). Auch die Bildung von Rutil-Domänen kann als Ursache für den zusätzlichen Band-Bandübergang anhand des XRD-Spektrums in Abbildung 5.6 ausgeschlossen werden.

Die Morphologie der Spray-TiO₂-Elektroden wurde mit einem Raster-Elektronenmikroskop untersucht (Abb: 5.10). Die Aufnahme zeigt für die Spray-TiO₂-Elektrode ein Netzwerk aus dicht zusammengesinterten $\approx 150 \mu\text{m}$ großen Kristalliten. Die gleichfalls dargestellte Oberfläche einer P25-Elektrode zeigt dagegen eine ungeordnete Agglomeration kleinerer, kugelförmiger Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 32 nm. Die deutlichen Unterschiede

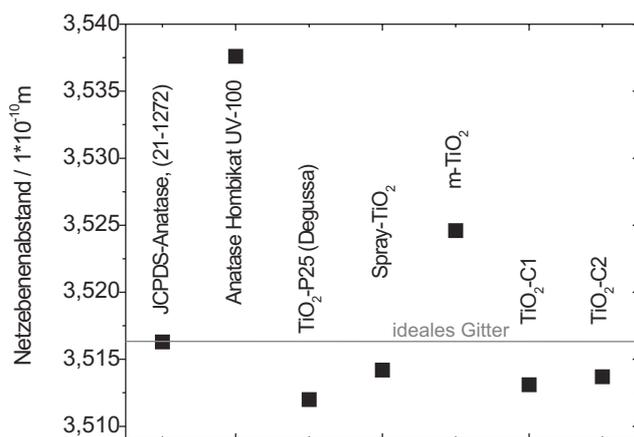


Abbildung 5.7: Darstellung der aus dem [101]-XRD-Reflex berechneten Netzebenenabstände verschiedener TiO₂-Elektroden. Als Referenz dienten Daten eines Anatase-Einkristalls [148].

in der Morphologie zwischen Spray- TiO_2 - und P25-Elektroden können mit den verschiedenen Synthesewegen erklärt werden. Im Gegensatz zur Aerosolsynthese des P25 mit nachträglicher Versinterung bereits auskristallisierter TiO_2 -Partikel, erfolgt bei der Spraypyrolyse eine sofortige Fixierung und Versinterung der aus der Hydrolyse hervorgegangenen Nanokristallite auf dem Substrat. Die Unterschiede in der Morphologie spiegeln sich auch in der Freien Oberfläche der P25- und der Spray- TiO_2 -Pulver wider. Die Grafik 5.8 zeigt N_2 -Gas-Sorptionsmessungen an diesen beiden Proben. Die spezifische Oberfläche des TiO_2 -P25 ist, in Übereinstimmung mit der mittleren Teilchengröße (XRD) und der Elektroden-Morphologie, mit $81 \frac{m^2}{g}$ größer als die der Spray- TiO_2 -Probe mit $54 \frac{m^2}{g}$. Es wurden Rauigkeitsfaktoren von 64 (P25) und 44 (Spray- TiO_2) bestimmt (Tab: B.5).

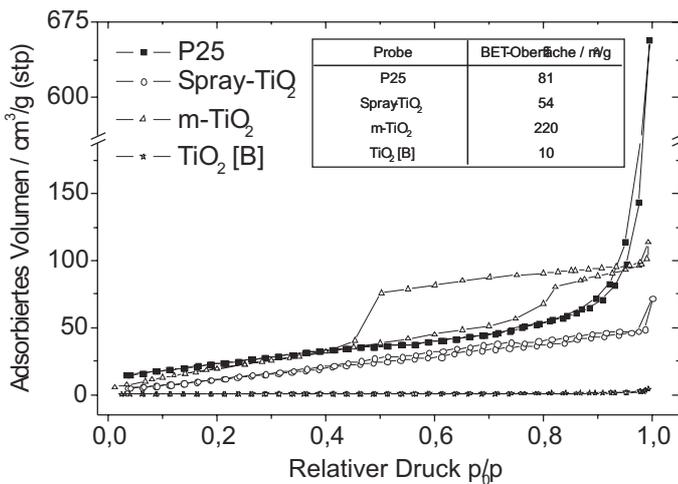


Abbildung 5.8: N_2 -Gas-Sorptionsmessungen von TiO_2 -P25-, Spray- TiO_2 -, m- TiO_2 - und TiO_2 -[B]-Pulvern zur Ermittlung der spezifischen BET-Oberfläche (Innendiagramm).

b) Photoelektrochemische Charakterisierung Spray- TiO_2

Das Diagramm A der Abbildung 5.9 zeigt eine Dunkel- und mehrere Photostromkurven einer nach Methode M1 und einer nach Methode M2 hergestellten Spray- TiO_2 -Photoelektrode. Die Strom-Spannungskennlinien wurden in 0,5M H_2SO_4 vor und nach Zugabe von Methansäure sowie mit frei und nicht frei in Lösung positionierten Elektroden aufgenommen. Im Vergleich zu P25-Photoelektroden ist das Onset-Potential für die Photooxidation von Wasser und Methansäure bei den Spray- TiO_2 -Elektroden zu positiveren Potentialen verschoben (+30 mV), ist der Anstieg der Photostromkurve flacher und ferner trat im untersuchten Potentialbereich von -0,05 bis +1,4 V/NHE kein deutliches Sättigungsverhalten des Photostromes auf. Elektroden, die nach der Methode M3 hergestellt wurden, zeigten dahingehend jedoch eine dem P25 ähnliche Charakteristik. Für Potentiale >0,45 V/NHE zeigen Spray- TiO_2 -Photoelektroden größere Photostromdichten als TiO_2 -P25-Photoelektroden gleicher Schichtdicke (Tab.: 5.2). Interessante Beobachtungen sind die für die Spray- TiO_2 Elektroden beobachtete geringere Hysterese im Photostrom zwischen Potentialhin- und Potentialrückscan und der deutlich geringerer Unterschied im Photostrom zwischen einer auf der Membran aufliegenden (Graph b) und einer frei in Lösung (Graph c, Abb.: 5.9) positionierten Elektrode. Obwohl die spezifische Oberfläche und die Rauigkeit der Spray- TiO_2 -Elektroden kleiner ist als für P25-Elektroden, sind die Photostromdichten ähnlich groß bzw. sogar größer ($U > 0,45$ V/NHE). Daraus wird geschlossen,

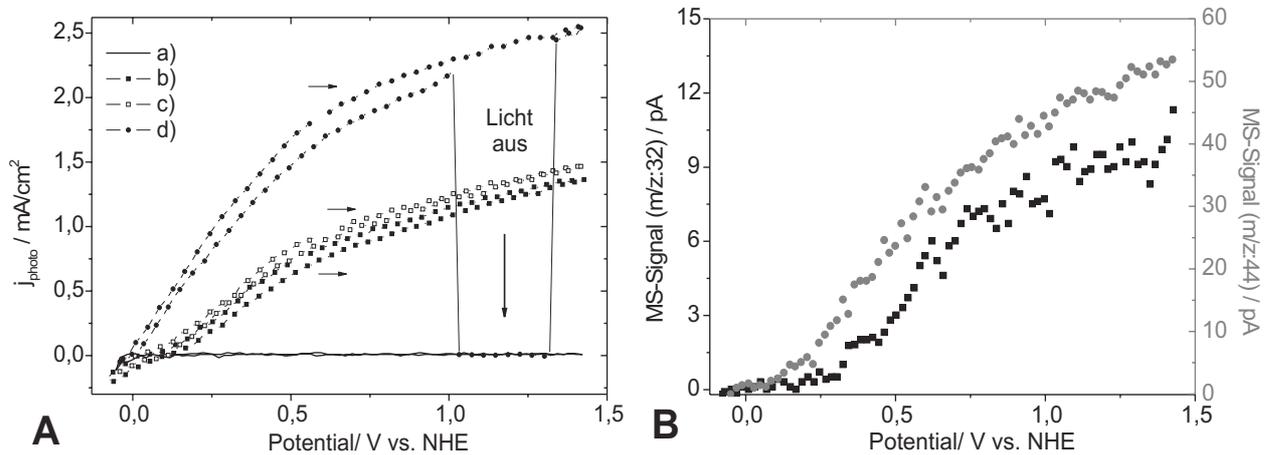


Abbildung 5.9: A: Dunkel- und Hell-Kennlinie der Spray- TiO_2 -Elektrode Net1 ($3,2 \mu m$). B: In-situ zu den Stromkurven aufgenommene MS-Signale von O_2 ($m/z: 32$) und CO_2 ($m/z: 44$). a) Dunkelmessung b) H_2SO_4 , UV-Licht, aufliegend, c) H_2SO_4 , UV-Licht, frei, d) $H_2SO_4 + HCOOH$, UV-Licht, aufliegend.

dass die Morphologie der Spray- TiO_2 -Elektrode förderlich für eine schnelle Photooxidation von Elektronendonatoren ist und dass gleichzeitig eine verringerte Aufladung der TiO_2 -Elektrolyt Grenzfläche erfolgt. In Experimenten mit Sauerstoffgas gesättigtem Elektrolyten (O_2 = Elektronenakzeptor) wurde für Spray- TiO_2 -Elektroden ein geringerer Abfall des Photostromes festgestellt als für TiO_2 -P25-Elektroden der Fall war. Diese Beobachtung kann auf einen verbesserten Transport der Elektronen an den Rückkontakt, oder aber auf einen veränderten Ladungstransfer von Elektronen zu oberflächenadsorbierten, als Elektronenakzeptor fungierenden Spezies zurückgeführt werden.

Der Photostrom, der in Abb.: 5.9 dargestellten Elektrode Net1, betrug bei 0,5 V/NHE für die Photooxidation von Wasser $0,68 \frac{mA}{cm^2}$ (Graph b) und für die Photooxidation von Methansäure $1,68 \frac{mA}{cm^2}$ (Graph d, Abb.: 5.9), was einer externen Quantenausbeute von 0,16% (EQE-B: 2,18%) bzw. 0,4% (EQE-B: 5,38%) entspricht (EQE-A siehe Anhang Tab.: B.1). Mit Hilfe des Massenspektrometers konnten für alle Spray- TiO_2 -Elektroden sowohl die O_2 -Entwicklung der Photooxidation von Wasser, als auch die CO_2 -Freisetzung der Photooxidation von Methansäure detektiert werden (B, Abb.: 5.9). Auch in den Intensitäten der Massensignale zeigten die Spray- TiO_2 -Elektroden für Spannungen $>0,5$ V/NHE deutlich größere Werte als die TiO_2 -P25 Elektroden (Abb.: 5.2).

c) Zusammenfassung

Die Spray- TiO_2 -Elektroden zeigten im Vergleich zu den TiO_2 -P25-Elektroden einen kleineren Absorptionskoeffizienten, einen zu kleineren Energien verschobenen Band-Bandübergang, eine kleinere BET-Oberfläche, größere Kristallite, keine Rutil-Phasen und eine deutlich veränderte Elektroden-Morphologie. Trotzdem wurden für Potentiale $>0,45$ V/NHE größere Photostromdichten in der Photooxidation von Wasser bzw. von Methansäure erzielt als mit P25-

Elektroden gleicher Schichtdicke. Die verringerte Hysterese in den CVs sowie die Experimente in O_2 -gesättigter Lösung deuten auf einen für diese Elektroden verbesserten Elektronentransfer an den Rückkontakt hin. Der im Vergleich zu P25-Elektroden verringerte Anstieg des Photostromes, kann auf eine erhöhte Oberflächenrekombination bei kleinen positiven Potentialen zurückgeführt werden (siehe auch Kapitel 3.4.2).

Probe		d [μm]	j_{photo} [$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$] <u>1</u>	U_{OC} [V/RE] <u>1</u>	EQE-A [%] <u>1</u>	EQE-B [%] <u>1</u>	j_{photo} [$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$] <u>2</u>	U_{OC} [V/RE] <u>2</u>	EQE-A [%] <u>2</u>	EQE-B [%] <u>2</u>
Th28	P25	0,31	0,26	-0,743	0,16	2,28	1,22	-0,792	0,82	11,17
Th44	P25	0,45	0,34	-0,752	0,17	2,44	1,24	-0,799	0,64	8,82
Th27	P25	1,00	0,45	-0,740	0,11	1,44	-	-	-	-
Z22	P25	4,75	0,56	-0,746	0,03	0,42	1,95	-0,785	0,09	1,31
Net1	Spray	3,2	0,68	-0,667	0,05	0,68	1,68	-0,721	0,12	1,68
Net8	Spray	4,5	0,77	-0,700	0,04	0,54	-	-	-	-
Net6	Spray	5,1	0,74	-0,686	0,034	0,47	1,73	-0,710	0,08	1,1

Tabelle 5.2: j_{photo} -Photostromdichte (0,5 V/NHE); U_{OC} -Leerlaufspannung; RE-Referenzelektrode; d-Schichtdicke; EQE-externe Quanteneffizienz ($1\mu\text{m}$, EQE-A λ : 300-1000 nm, EQE-B λ : 300-412 nm); 1-Photooxidation von Wasser; 2-Photooxidation von Methansäure.

5.1.3 Mesoporöses TiO_2 aus templatgestützter Synthese ($m-TiO_2$)

Die im folgenden als mesoporös bezeichnete Titandioxid Photoelektroden ($m-TiO_2$) zeichnen sich durch äußerst regelmäßig in der TiO_2 -Schicht angeordnete, nanometergroße Poren von 10-20 nm Durchmesser aus (Abb.: 5.10). Diese Struktur wurde durch eine Selbstorganisation bzw. Micellbildung des bei der Hydrolyse des Titan-Precursors Titan-tetrachlorid zugesetzten Block-Co-Polymers „KLE-22“⁴ erreicht (Tab.: 5.3). Die Synthese des Polymers, wie auch die Herstellung der Schichten auf FTO-Glas erfolgte in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Dr. B. Smarsly aus dem Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam/Golm [86].

	Parameter
Templat-M1	600 mg $TiCl_4$, 3 ml EtOH, 500 mg H_2O 24h rühren; Zugabe 3 ml EtOH + 100 mg KLE-22; DC: 6 mm/s, LF: 20%, Ar; VT: 100, 200 und 300°C, je 4h, Luft; T: 500-700°C, 5°C/Min., 1h, Luft; S: FTO

Tabelle 5.3: Parameter der Templat-gestützten Synthese von $m-TiO_2$ -Photoelektroden. DC-Dip-coating, LF-relative Luftfeuchte (Ar-Argon), VT-schrittweise Vortemperatur zur Dehydrierung der Mesostruktur, T-Temperatur, S-Substrat.

Generell kann bei templatgestützten Synthesen durch eine Variation des strukturgebenden Polymers und seiner funktionellen Gruppen Einfluss auf die Micellgröße und damit auf die spätere Porengröße im Nanometermaßstab genommen werden [86][87][88]. Dies eröffnet die Möglichkeit, Photoelektroden auf gewünschte bzw. notwendige photokatalytische Spezifika, wie z.B. die Diffusionslänge von Ladungsträgern in den Halbleiterkristalliten, anzupassen. Die hier vorgestellte Methode der Nanostrukturierung führt zu einer engeren Porengrößenverteilung und zu einer homogenen Anordnung der Poren, als es z.B. mit elektrochemischen Ätzverfahren [180][230] oder eine Hydrolyse des Titan-Precursors auf Kohlenstoff oder Mordenit-Überstrukturen [231] der Fall ist. Durch die mesoporöse Struktur erhöht sich die zugängliche spezifische Oberfläche des Photokatalysators auf weit über $150 \frac{m^2}{g}$, ohne dass der Partikeldurchmesser der Kristallite so weit verringert werden muss, dass „Quantensize-Effekte“ auftreten (Bandlückenvergrößerung). Es verbessert sich ferner die Einkopplung des Lichtes in tiefere Schichten der Elektrode, da die Schicht aufgrund der Poren optisch dünner erscheint.

In der als EISA bezeichneten Methode (evaporation induced self assembling) erfolgt die Ausbildung der Templatsschicht (Micellbildung) auf dem Substrat, während es langsam aus der Reaktionslösung gezogen wird [232]. Wichtige experimentelle Randbedingungen sind dabei die Luftfeuchte und ein sehr geringer Sauerstoffgehalt. Bei der anschließenden Temperung muss ein vorzeitiger Kollaps der Templatstruktur (organisches Material!) so weit verzögert werden, bis sich die Ti_xO_y -Mesostruktur durch Dehydratisierung langsam verfestigt und die zunächst noch amorphe Ti_xO_y -Schicht zu TiO_2 auskristallisiert. Auch ein zu schnelles Kristallwachstum würde die Porenstruktur zerstören. Im Rahmen dieser Arbeit wurden 2 Testreihen (TR, Tabelle: 5.4) an mesoporösen und nicht-mesoporösen Elektroden hergestellt, um den Einfluss der

⁴Poly-(1,3-Hexadien)-Polyethoxyd ($H(CH_2CH_2CH_2CHCH_2CH_3)_{89}(OCH_2CH_2)_{79}OH$)

Testreihe	Kennung	Parameter
TR-1	mTi1	kristallin, mesoporös (mit Templat, T: 650°C)
	mTi2	kristallin, nur nanoporös (templatfrei, T: 650°C)
	mTi3	amorph, mesoporös (mit Templat, T: 300°C)
TR-2	mTi3	amorph, mesoporös (mit Templat, T: 300°C)
	mTi4	kristallin, mesoporös (mit Templat, T: 600°C)
	mTi1	kristallin, mesoporös (mit Templat, T: 650°C)
	mTi5	kristallin, mesoporös (mit Templat, T: 700°C)

Tabelle 5.4: Übersicht zu den Testreihen TR-1 und TR-2, anhand derer der Einfluss der Porenstruktur und der Kristallinität auf die photoelektrochemische Aktivität der $m\text{-TiO}_2$ -Elektroden untersucht wurde. T-Tempertemperatur.

Porenstruktur (TR-1) und den Einfluss der Kristallinität (TR-2) auf die Aktivität der Photoelektrode zu untersuchen (Tab.: 5.4).

a) Strukturelle und optische Charakterisierung

Mesoporöse TiO_2 -Schichten die unterhalb einer Temperatur von 300°C getempert wurden, waren röntgenamorph. Erst im Temperatur-Bereich $500 < T < 700^\circ\text{C}$ kristallisierten die ca. 200 nm dicken $m\text{-TiO}_2$ -Schichten vollständig unter Beibehaltung der Mesoporen-Struktur aus. In den XRD-Messungen zeigten diese Elektroden ausschließlich Anatase-Reflexe. Die mit der Scherrergleichung ermittelte mittlere Partikelgröße betrug 14,25 nm (Abb.: 5.6, Tab.: B.5). Für Temper-Temperaturen größer 700°C wurde anhand von insitu 1D- und 2D-SAXS-Kleinwinkelstreuexperimenten ein Verlust der Porenstruktur beobachtet [86]. Die im äußerst rechten Bild der Abbildung 5.10 dargestellte Rasterelektronenaufnahme einer $m\text{-TiO}_2$ -Elektrode zeigt deutlich die ebene Anordnung der Poren über mikrometergroße Bereiche hinweg. In der Schicht wird ein kubisch-innenzentriertes Porengitter angenommen (bcc)[86]. Der aus der REM-Aufnahme ermittelte Porendurchmesser beträgt 14 ± 2 nm.

Aus N_2 -Gas-Sorptionsmessungen (B, Abb.: 5.11) wurde für die $m\text{-TiO}_2$ -Probe eine freie BET-Oberfläche von $220 \pm 30 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ bestimmt, womit diese damit deutlich höher ist als für die P25- und die TiO_2 -Spray-Proben. Das Maximum der ebenfalls aus den Gas-Sorptionsmessungen

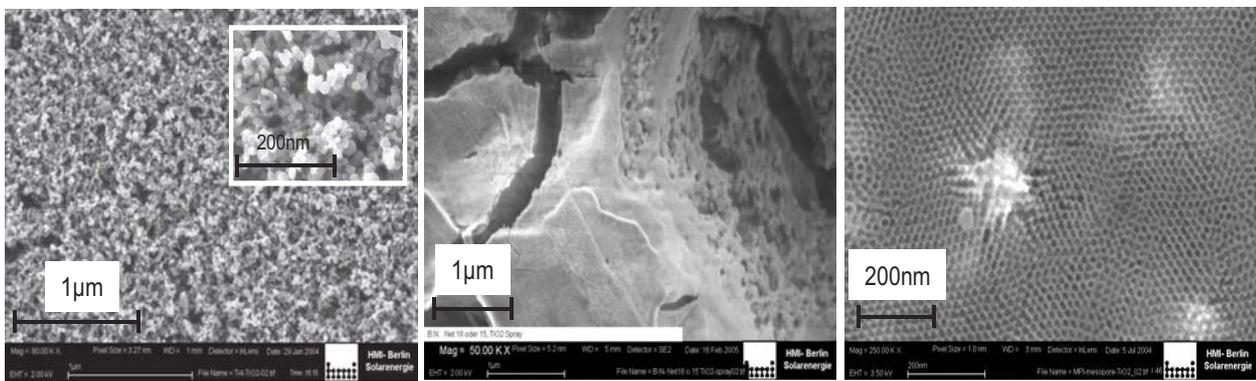


Abbildung 5.10: Rasterelektronenaufnahme einer TiO_2 -P25- (links), einer Spray- TiO_2 - (mitte) und einer $m\text{-TiO}_2$ -Elektrode (rechts).

ermittelten Porengrößenverteilung lag bei 9 nm (BJH-Methode). Unter Berücksichtigung der so ermittelten Porengrößen ergibt sich für die $m\text{-TiO}_2$ -Elektroden ein Abstand zwischen zwei Poren-Zentren von ≈ 20 nm und eine Poren-Wandstärke von ≈ 6 nm.

Die Abbildung 5.11 zeigt das optische Verhalten der $m\text{-TiO}_2$ -Elektroden mTi1, mTi2 und mTi3. Im Wellenlängenbereich 450-700 nm zeigte die Probe mit Mesoporen und hohem Kristallinitätsgrad erwartungsgemäß auch die größte Transmission (mTi1: Graph b). Die Absorptionskoeffizienten wurden zu 21804 cm^{-1} mTi1; 30462 cm^{-1} mTi2 und 15142 cm^{-1} mTi3 bestimmt (350 nm, Tab.: B.2). Auch in den ermittelten Band-Bandübergangsenergien unterschieden sich die 3 Proben voneinander (Abb.: 5.11). Die Proben mTi2 (2,83; 3,37 eV) und mTi3 (3,26; 3,47 eV) zeigten jeweils 2 indirekte Übergänge innerhalb des Energiebereiches 2,5-3,5 eV (siehe auch Tabelle B.2), währenddessen für die Probe mTi1 nur ein Band-Bandübergang ermittelt wurde (3,32 eV). Der für die Elektroden mTi3 beobachtete blauverschobene Band-Bandübergang kann u.a. durch Quanteneffekte verursacht sein, denn es ist naheliegend, dass bei der Temperung von nur 300°C das Kristallwachstum langsam ist und dass die Kristallitgröße dabei kleiner 3-4 nm bleibt. Dafür spricht ebenfalls, dass die Probe röntgenamorph war.

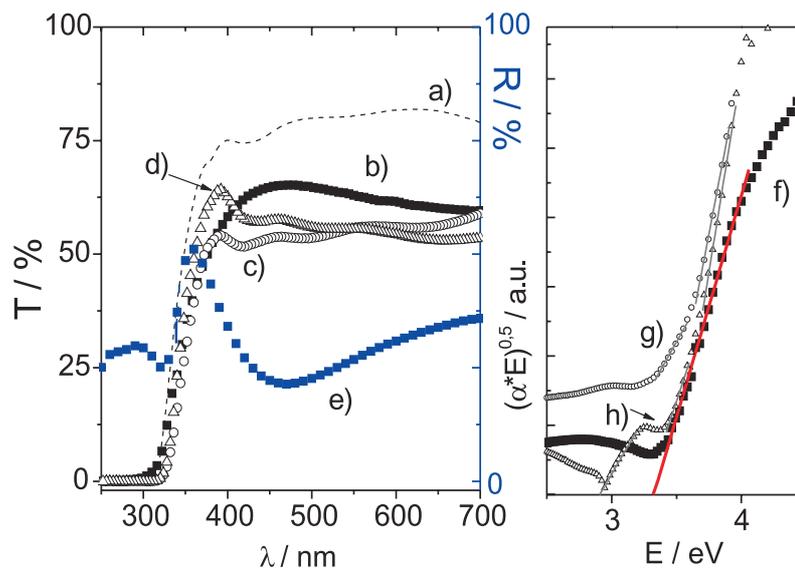


Abbildung 5.11: Optische Charakterisierung von $m\text{-TiO}_2$ -Elektroden der Versuchsreihe TR-1. a) Substrat (FTO-Glas), b) mTi1, c) mTi2, d) mTi3, e) mTi1, Reflektion; f) mTi1, g) mTi2, h) mTi3.

Die Reflektion der $m\text{-TiO}_2$ -Elektroden ist mit 35% für die Elektrode mTi3 bzw. 23% für die Elektrode mTi1 (500 nm, Abb.: 5.11) deutlich höher als für die P25- und die Spray- TiO_2 -Elektrode mit 8% bzw. 12% (500nm). Die Ursache dafür kann in der erhöhten Oberfläche und der damit einhergehenden erhöhten Anzahl an lichtstreuenden Grenzflächen liegen. Zudem können die Poren für das auftreffende Licht wie ein Hohlspiegel wirken. Der hohe Brechungsindex von TiO_2 -Anatase mit $n=2,59$ schließt jedoch eine Totalreflexion für den optischen Übergang Luft- TiO_2 aus [1][124].

c) Photoelektrochemische Charakterisierung *m-TiO₂*

Die Ergebnisse der Photostrommessungen der Testreihe TR-1 und TR-2 sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst sowie für die Elektroden mTi1, mTi2 und mTi3 in Abbildung 5.12 explizit dargestellt. Alle Elektroden waren in der Photooxidation von Wasser und von Methansäure aktiv. Generell zeigten jedoch die mit Templat hergestellten kristallin-mesoporösen Photoelektroden größere Photostromdichten und steilere Photostromanstiege als die templat-frei gefertigten Elektroden (mTi2). Aus der Testreihe TR-2, in der die Temperatur variiert wurde, zeigten die Proben, die bei 650°C getempert wurden, die größten Photostromdichten in der Photooxidation von Wasser und in der Photooxidation von Methansäure (H_2SO_4 : 0,325 $\frac{mA}{cm^2}$; $H_2SO_4+HCOOH$: 1,09 $\frac{mA}{cm^2}$; 0,5 V/NHE). Die externen Quantenausbeuten betragen dabei 1,04 bzw. 3,49% (EQE-B, Tab.: 5.5). Aus diesem Ergebnis wird abgeleitet, dass bei den Proben der Kennung mTi1 das Optimum zwischen Kristallinität und geordneter Mesoporenstruktur vorliegt. Dies deckt sich damit, dass der Photostrom der Probe mTi5, die bei 700°C getempert und für die mittels Kleinwinkelstreuung bereits wieder ein Verlust der Mesoporenstruktur beobachtet wurde [86], wieder absank.

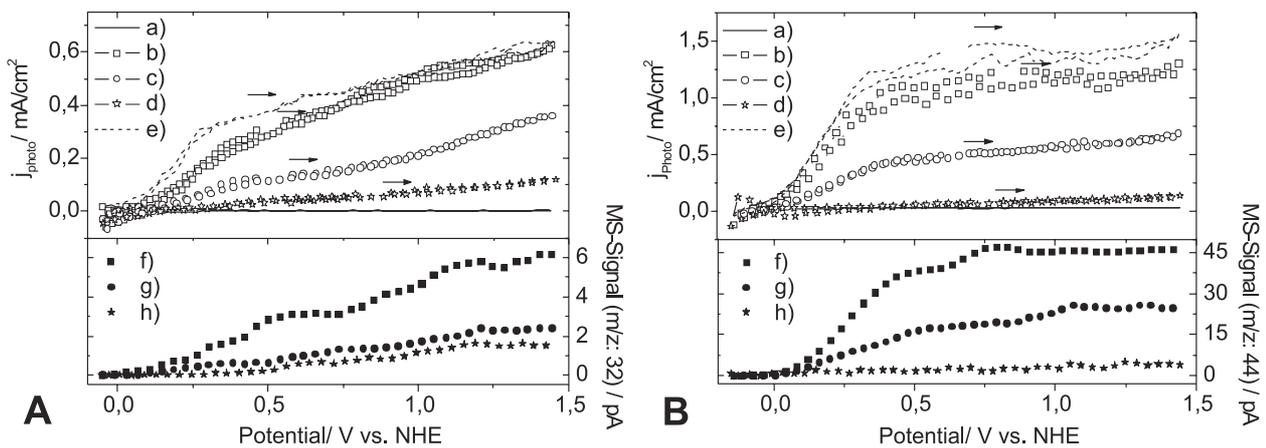


Abbildung 5.12: A: Photooxidation von Wasser. a) mTi1 Dunkelstrommessung, b) mTi1, c) mTi2, d) mTi3, e) mTi1, Elektrode frei, f) O_2 - bzw. CO_2 -MS-Signal mTi1, g) MS-Signal mTi2, h) MS-Signal mTi3. B: Photooxidation von Methansäure mit identischer Zuordnung.

Ebenso wie die untersuchten Spray- TiO_2 -Photoelektroden zeigten die kristallinen *m-TiO₂*-Elektroden mTi1 und mTi2 keine deutliche Sättigung der Photostromdichte im Potentialbereich 0,75-1,5 V/NHE und wieder war die Stärke der Hysterese und der Unterschied im Photostrom zwischen frei positionierter und auf der Tefcell-Membran aufliegender Elektrode geringer gegenüber TiO_2 -P25-Elektroden (Abb.: 5.12). Da diese Effekte sowohl bei den mesoporösen mit Templat-, als auch bei den templat-frei hergestellten Elektroden auftrat, kann die Porenstruktur nur bedingt für eine Erklärung herangezogen werden. Vielmehr müssen Effekte an der Grenzfläche Halbleiter:Elektrolyt oder Halbleiter:Rückkontakt eine Rolle spielen.

Die Kennlinien der teilkristallinen, nur bei 300°C getemperten, Elektroden mTi3 unterschieden

sich deutlich von den Kennlinien der anderen m- TiO_2 -Elektroden. Der Anstieg des Photostromes war äußerst flach, es wurde mit $0,043 \frac{mA}{cm^2}$ (0,5 V/NHE) nur knapp 1/10 der sonst für gewöhnlich detektierten Photostromdichte erreicht und ferner trat bei Zugabe von Methansäure keine signifikante Erhöhung des Photostromes auf. Allein in der Leerlaufspannung wurden ähnlich hohe Werte wie für die vollständig kristallinen Elektroden erreicht (Tab.: 5.5). Es zeigt sich also, dass eine große Oberfläche allein nicht ausreicht, um hohe Photostromdichten zu erzielen. Auch ein hoher Kristallisationsgrad und ein guter interpartikulärer Ladungstransport spielen eine wichtige Rolle in der Photokatalyse. So zeigten z.B. Photoelektroden die aus mesoporösen TiO_2 -Pulvern mittels des Doctor-Blade Verfahrens hergestellt wurden (Kapitel 4.1) deutlich kleinere Photoströme (H_2SO_4 : $0,04 \frac{mA}{cm^2}$, 0,5 V/NHE) als die mit dem EISA-Verfahren hergestellten m- TiO_2 -Elektroden. Ein ganz ähnliches Verhalten wurde bereits in Kapitel 5.1.1 diskutiert. Die Eigenschaften der Kontaktzone zwischen F: SnO_2 -Rückkontakt und TiO_2 -Photokatalysator kann demnach die Kennlinie einer TiO_2 -Photoelektrode extrem beeinflussen. Auch hier wurde für die in situ Kristallisation von reinen Antase-Partikeln auf dem F: SnO_2 Rückkontakt größere Photoströme gemessen, als für Elektroden die aus reinem 100%-Anatase-Pulver hergestellt wurden. Es scheint, dass bei einer insitu-Kristallisation eine bessere Anpassung der TiO_2 -Elementarzellen an der Grenzfläche zum F: SnO_2 -Rückkontakt erfolgt, als es für die Versinterung bereits kristalliner Partikel der Fall ist. Waren bei der Herstellung der m- TiO_2 -Elektroden Kristallisationshemmer zum Schutz der Porenstruktur während der Kristallisationsphase, wie z.B. Phosphorpentoxid, zugegen, verschlechterten sich die Kennwerte der Elektroden drastisch. Die Photostromdichte erreichte bei 0,5 V/NHE nur noch Werte von $0,018 \frac{mA}{cm^2}$ (0,5M H_2SO_4).

Probe		d [μm]	j_{photo} [$\frac{mA}{cm^2}$] <u>1</u>	U_{OC} [V/RE] <u>1</u>	EQE-A [%] <u>1</u>	EQE-B [%] <u>1</u>	j_{photo} [$\frac{mA}{cm^2}$] <u>2</u>	U_{OC} [V/RE] <u>2</u>	EQE-A [%] <u>2</u>	EQE-B [%] <u>2</u>
Th28	P25	0,31	0,26	-0,743	0,16	2,28	1,22	-0,792	0,82	11,17
Th27	P25	1,00	0,45	-0,740	0,11	1,44	-	-	-	-
mTi1	m- TiO_2	0,21	0,325	-0,699	0,4	5,2	1,090	-0,755	1,3	17,45
mTi2	TiO_2	0,20	0,131	-0,698	0,15	2,1	0,468	-0,735	0,55	7,5
mTi3	m- TiO_2	0,22	0,043	-0,681	0,05	0,7	0,058	-0,740	0,05	0,95
mTi4	m- TiO_2	0,19	0,186	-0,675	0,20	3,0	0,853	-0,745	1,0	13,65
mTi5	m- TiO_2	0,20	0,257	-0,698	0,3	4,1	0,804	-0,765	0,95	12,9

Tabelle 5.5: j_{photo} -Photostromdichte (0,5 V/NHE); U_{OC} -Leerlaufspannung; RE-Referenzelektrode; d-Schichtdicke; EQE-externe Quanteneffizienz ($1\mu m$, EQE-A λ : 300-1000 nm, EQE-B λ : 300-412 nm); 1-Photooxidation von Wasser; 2-Photooxidation von Methansäure.

d) Quantifizierung der erhöhten Eindringtiefe hochenergetischer Photonen

Die homogen in der TiO_2 -Schicht angeordneten, ca. 14 nm großen Poren der m- TiO_2 -Elektroden lassen die Elektrode für einen eindringenden Lichtstrahl optisch dünner erscheinen, als es für eine kompakte TiO_2 -Schicht gleicher Schichtdicke der Fall wäre. In der Folge absorbieren die m- TiO_2 Elektrode zwar weniger Photonen, wie es in den Transmissionsmessungen in Abbildung

5.11 ja auch bestätigt wurde, aber, die kurzwelligeren, energiereichen Photonen erreichen hierbei tiefere Schichten der Elektrode. In Abbildung 5.13 ist der Intensitätsabfall eines Lichtstrahls der Wellenlänge 350 nm für eine kompakte und für eine m-TiO₂-Elektrode simuliert ($\alpha=30460\text{ cm}^{-1}$). Unter der Annahme einer idealen kubisch innenzentrierten Porenstruktur ergibt sich für die 200 nm starke, mesoporöse m-TiO₂-Elektrode eine gedacht komprimierte Schichtdicke⁵ von 107 nm Stärke. Es resultiert daraus zwischen beiden Elektroden ein Unterschied in der Lichtintensität von 15%. Mit der in Abb.: 5.3 vorgestellten lineare Abhängigkeit der Photostromdichte von der Lichtintensität, konnte daraus ein Anstieg in der Photostromdichte von 49% berechnet werden. Die beiden Elektroden mTi1 und mTi2 unterschieden sich in ihrer Photostromdichte jedoch um 148% (Tab.: 5.5). Aus dieser Betrachtung wurde abgeleitet, dass neben den unterschiedlichen optischen Eigenschaften noch andere Faktoren zu den erhöhten Photostromdichten für die m-TiO₂-Elektroden beitragen müssen.

Die Innendarstellung in Abbildung 5.13 soll die grundlegenden, morphologischen Unterschiede zwischen einer mesoporösen und einer konventionell gesinterten (nanoporösen) Elektrode schematisch verdeutlichen. Neben einer Vergrößerung der Reaktionsoberfläche, verkürzen die großvolumigen Mesoporen auch die Weglängen derjenigen Ladungsträger an die Elektrodenoberfläche, die mittig in der Schicht, im sogenannten Bulk, angeregt wurden. Diese Distanz wird in dieser Arbeit als E/S/E-Abstand (**E**lectrolyte/ **S**emiconductor/ **E**lectrolyte) bezeichnet. Da die Defektelektronen im TiO₂ (Tab.: 3.4) eine geringere Beweglichkeit zeigen als die Elektronen, erhöht bzw. erniedrigt bereits eine kleine Änderung des E/S/E-Abstandes die Zahl der an der Oberfläche zur Verfügung stehenden Defektelektronen deutlich. Ein weiterer, experimentell jedoch noch zu prüfender Vorteil der großvolumigen, offenen Porenstruktur resultiert aus der dadurch erleichterten Diffusion von Edukten und Produkten in bzw. aus der Elektroden-schicht heraus, was Diffusionsüberspannungen gering hält.

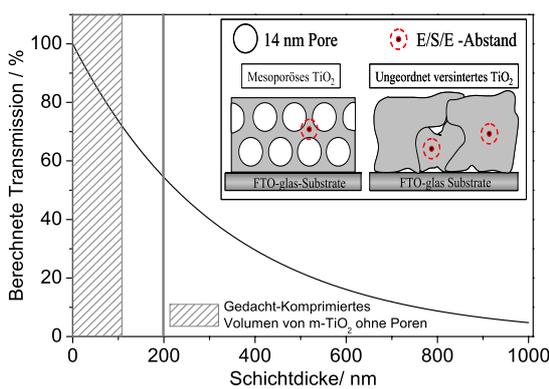


Abbildung 5.13: Simulation der Photonen-Eindringtiefe in eine kompakt-nanoporöse und eine mesoporöse TiO₂-Elektrode. In der Innendarstellung wird als E/S/E-Abstand die maximale Weglänge aus dem Partikelinneren an die Oberfläche bezeichnet.

e) Vergleichende Kennlinienanalyse zwischen m-TiO₂-, TiO₂-P25- und Spray-TiO₂-Elektroden

Die Grafiken A und B in Abbildung 5.14 zeigen die Photostrom-Spannungskurven der m-TiO₂-Elektrode mTi1, der TiO₂-P25-Elektroden Th28 und Z22 und der Spray-TiO₂-Elektrode Net1

⁵Annahmen: ideales bcc-Porengitter, $V_{P-bcc}=(4 * r/\sqrt{3})^3$; $d_{P-bcc} + 2 * r =30,16\text{ nm}$; $\frac{200nm}{30,16nm} = 6,63$ Porenschichten a 14 nm Stärke.

aufgenommen in 0,5M H_2SO_4 . Die Berechnung der IPCE-Werte (Kapitel) erfolgte nach Gleichung 4.14, wobei die Photonenzahl des Wellenlängenbereiches von 300-412 nm (EQE-B) berücksichtigt und aus Gründen der Vergleichbarkeit eine Normierung auf 1% durchgeführt wurde. Gleichzeitig ist in Grafik B der Abbildung 5.14 derjenige Spannungsbereich explizit gekennzeichnet worden, für den die verwendeten $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzellen im Mittel die größte Leistung entwickeln ($\approx 0,4-0,5$ V, MPP-Bereich, Tab.:6.8). Im Vergleich zwischen den einzelnen Photoelektroden zeigt sich nun, dass im Spannungsbereich 0-0,32 V/NHE im Fall von dünnen Photoelektroden ($< 0,5 \mu m$) bzw. im Spannungsbereich von 0-0,54 V/NHE im Fall von darüber hinausgehenden Schichtdicken, die P25-Photoelektroden die jeweils größten Photostromdichten zur Verfügung stellen. Ferner wird für die P25-Elektroden das IPCE-Maximum bei kleineren Spannungen erreicht ($IPCE_{max}$: 0,28 und 0,33 V/NHE) als es für die $m-TiO_2$ - ($IPCE_{max}$: 0,522 V/NHE) und die Spray- TiO_2 -Photoelektrode ($IPCE_{max}$: 0,692 V/NHE, Abb.: 5.14) der Fall ist.

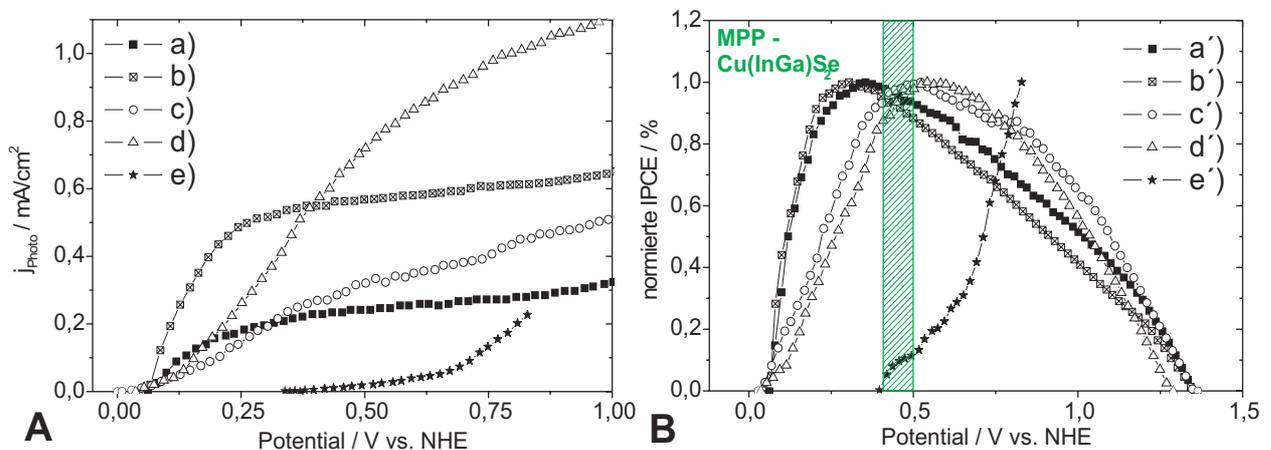


Abbildung 5.14: A+B: Kennlinien und IPCE-Werte einer $m-TiO_2$ -, P25-, Spray- TiO_2 - und einer $m-WO_3$ -Photoelektrode für die Photooxidation von Wasser ($IPCE$ normiert auf 1%, $\Phi_{300-412nm} = 1,97 \cdot 10^{17} \frac{Photonen}{s}$). a, a') P25 (d: 0,31 μm), b, b') P25 (d: 4,75 μm), c, c') $m-TiO_2$ (d: 0,21 μm), d, d') Spray- TiO_2 (d: 3,2 μm), e, e') $m-WO_3$ (d: 0,21 μm).

Für den Einsatz in der photoelektrochemischen Membran ist es wichtig, dass die Photoelektrode die größte Photostromdichte bzw. die größte IPCE-Effizienz bei Potentialen zeigt, die kleiner dem MPP-Bereich der $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzelle sind. Die Photospannung der Solarzelle kann aus folgendem Grund dem Potential gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (NHE) gleich gesetzt werden. In wässriger, schwefelsaurer Lösung (pH 1) eingetaucht, verhält sich die anodische Membranseite zur platinieren, kathodischen Membranseite wie eine elektrochemische Zelle im 2-Elektrodenaufbau mit einer Platin/Wasserstoff-Elektrode als Referenz- und Gegenelektrode ($E^\ominus Pt, H^+/H_2: 0$ V/NHE, pH0). Obwohl bei Potentialen $> 0,34$ bzw. $> 0,43$ V/NHE bei den dünnen Photoelektroden die $m-TiO_2$ -Elektroden und bei den darüber hinausgehenden Schichtdicken die Spray- TiO_2 -Elektroden die Photostromdichte dominieren, profitieren die TiO_2 -P25-Photoelektroden von ihrem geringeren Photostrom-Onsetpotential. Da die mesoporöse Schicht-

struktur zur Zeit nur bis zu Schichtdicken von $\approx 0,2-0,3 \mu\text{m}$ aufgebaut werden kann, ist es daher zunächst vorteilhafter die ersten Test-Membranen mit P25-Photoelektroden zu bauen. Nur dann kann sichergestellt werden, dass auch bei kleinen Spannungen hohe Photoströme vorliegen bzw. für die Reduktion der Protonen zu Wasserstoff zur Verfügung stehen.

f) Zusammenfassung

Die mit dem EISA-Verfahren hergestellten *m-TiO₂*-Elektroden besaßen eine bcc-Porenstruktur mit einem mittleren Porendurchmesser von $14 \pm 2 \text{ nm}$ und einer mittleren Porenwandstärke von nur 6 nm . Die Mesoporenstruktur erhöht die freie Oberfläche des Photokatalysators auf $220 \pm 30 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ und sie vergrößert die Eindringtiefe energiereicher, kurzwelliger Strahlung in die Absorberschicht. Ferner wird angenommen, dass die Diffusion von Edukten und Produkten zur bzw. von der Oberfläche weg durch die Poren erleichtert wird. Für Potentiale $>0,34 \text{ V/NHE}$ zeigten innerhalb der Testreihen TR-1 und TR-2 die bei 650°C getemperten *m-TiO₂*-Elektroden geringfügig größere Photostromdichten in der Photooxidation von Wasser als *TiO₂-P25*-Elektroden vergleichbarer Schichtdicke. Bei $+0,5 \text{ V/NHE}$ wurden Photostromdichten von $0,32$ und $1,09 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ bei der Photooxidation von Wasser bzw. Methansäure gefunden, was einer externen Quanteneffizienz von $1,04$ bzw. $3,49\%$ (EQE-B) entspricht. Anhand der Testreihen TR-1 und TR-2 konnte gezeigt werden, dass sowohl die Kristallinität, als auch die Porenstruktur die Kennlinien und den maximal erreichbaren Photostrom der Elektroden beeinflussen. Eine insitu Kristallisation des *m-TiO₂* (Antase) auf dem *F:SnO₂*-Rückkontakt führte zu aktiveren Photoelektroden als die Beschichtung von FTO-Gläsern mit *m-TiO₂*-Pulvern. Eventuell kann die Einmischung von Rutil-Kristalliten in die *m-TiO₂*-Schicht auch hier den Kontakt verbessern und somit die für die *m-TiO₂*-Photoelektroden gegenüber den *TiO₂-P25*- und *Spray-TiO₂*-Elektroden erhöhten Photostrom-Onsetpotentiale zu verringern helfen. Da der Aufbau der Mesostruktur derzeit auf Schichtdicken von $0,2-0,3 \mu\text{m}$ beschränkt ist, sind für die erstmalige Herstellung der photoelektrochemischen Tandem-Membran dieser Arbeit zunächst *TiO₂-P25*-Schichten vorzuziehen, da diese für Potentiale $<0,5 \text{ V/NHE}$ und für Schichtdicken $>0,5 \mu\text{m}$ die größten Photostromdichten erzielen.

5.1.4 Perovskitartiges Titandioxid - TiO_2 -[B]

Die vergleichsweise wenig bekannte TiO_2 -Strukturmodifikation TiO_2 -[B] wurde erstmals von R. Marchand synthetisiert [146][233] und bisher kaum auf ihre Eignung als Photokatalysator für die Photooxidation von Wasser und organischen Molekülen untersucht. Die Bezeichnung perovskitartig leitet sich aus einem den Perovskiten ähnlichen Aufbau der Kristallstruktur ab. Auch im TiO_2 -[B] sind die TiO_6 -Oktaeder jeweils nur über die Oktaeder-Kanten verbundenen und die sich daraus aufbauenden Bänder bedingen die für Perovskite bekannte schichtartige Kristallstruktur. Als weitere Folge davon ist die Kristallstruktur offener und die Dichte des TiO_2 -[B] deutlich geringer als die der Rutil- oder Anatase- TiO_2 -Modifikation (Tab.: 3.3).

Die Synthese von TiO_2 -[B] erfolgte über zwei Stufen (Tab.: 5.6). In einer ersten Reaktion wurde aus TiO_2 -Anatase-Pulver und Kaliumnitrat (KNO_3) das Kaliumtetratitanat $K_2Ti_4O_9$ hergestellt, welches dann im Anschluss zum Austausch der Kaliumionen gegen Protonen hydrolysiert wurde.

	Parameter
Stufe 1 - $K_2Ti_4O_9$	500 mg KNO_3 + 1g TiO_2 -Anatase (Hombikat UV-100) homogenisiert, T: 1000°C (+200°C/h)
Stufe 2 - TiO_2 -[B]	72h Hydrolyse in 500 ml 0,5M HNO_3 ; Temperatur T: 500°C, 2,5h Elektrodenpräparation: Doctor-Blade Methode

Tabelle 5.6: Parameter der Herstellung von TiO_2 -[B]-Pulvern und Elektroden. T-Temperatur.

a) Strukturelle und optische Charakterisierung TiO_2 -[B]

Die Abbildung 5.15 zeigt ein XRD-Pulverdiffraktogramm der $K_2Ti_4O_9$ -Vorstufe sowie ein Diffraktogramm der TiO_2 -[B]-Zielverbindung. Für das derzeit im ersten Reaktionsschritt eingesetzte Mischungsverhältnis 1:2 erfolgte keine 100% Umsetzung der Ausgangsverbindungen, da im Röntgendiffraktogramm noch immer Signale von TiO_2 -Anatase, wie auch von Kaliumnitrat gefunden wurden. Da jedoch unumgesetztes KNO_3 durch den anschließenden Hydrolyseschritt in Lösung übergehen kann, wird sein störender Einfluss als gering angesehen. Das letztlich für TiO_2 -[B] erhaltene XRD-Spektrum gleicht dem Original-Material der AG-Marchand sehr und es unterscheidet sich deutlich von dem TiO_2 -Anatase-Ausgangsspektrum (Abb.: 5.15). Typische Anatase-Reflexe, wie z.B. der 101-Reflex bei $23,31^\circ 2\theta$ und der 200-Reflex bei $48,14^\circ 2\theta$, sind nur noch schwach ausgeprägt. Die mit der Scherrer-Gleichung ermittelte Kristallitgröße beträgt 14,12 nm (FWHM 110-Reflex). Trotz dieses verhältnismäßig kleinen Wertes ist die für das TiO_2 -[B] in N_2 -Gassorptionsmessungen ermittelte BET-Oberfläche mit $10,81 \frac{m^2}{g}$ als sehr gering anzusehen (Abb.: 5.11).

Eine Erklärung für diesen Widerspruch kann die in Abbildung 5.16 dargestellte Rasterelektronen-Aufnahme einer TiO_2 -[B]-Elektrodenoberfläche geben. Die im Mittel $2,74 \pm 0,93 \mu m$ langen Nadeln reduzieren zwangsläufig das Volumen/Oberflächen-Verhältnis zu Ungunsten der freien Oberfläche. In der optischen Charakterisierung zeigte die untersuchte TiO_2 -[B]-Elektroden einen Absorptionskoeffizienten von $9542 cm^{-1}$ (350 nm), einen indirekten Band-Bandübergang

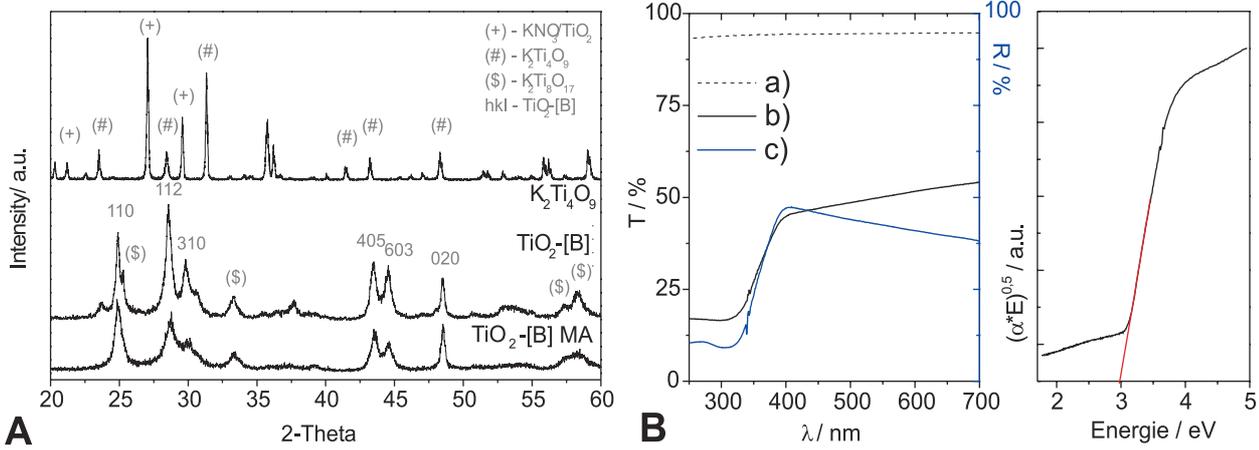


Abbildung 5.15: A: Pulverdiffraktogramm von $K_2Ti_4O_9$, $TiO_2-[B]$ und einer $TiO_2-[B]-MA$ Referenz der Arbeitsgruppe R. Marchand. Die Zuordnung der hkl-Werte erfolgte nach [148] und [146]. B: Transmissions- und Reflektionsspektrum $TiO_2-[B]$: a) Substrat (Quarzglas) b) Transmission $TiO_2-[B]$ c) Reflektion $TiO_2-[B]$.

bei 2,88 eV und einen direkten Band-Bandübergang bei 3,29 eV. Die Oberfläche wirkte im Vergleich zu den zuvor vorgestellten TiO_2 -Elektroden stark reflektierend (R_{500nm} : 44%). Des Weiteren zeigte das Spektrum ausgedehnte Absorptionsausläufer bis zu Wellenlängen von 650 nm (Bild B, Abb.: 5.15). Dies deutet auf eine Vielzahl von Defekten und Oberflächenzustände im Material hin. Eine an der TU-Berlin durchgeführte Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) stellte jedoch sicher, dass kein Kalium mehr im Gitter vorliegt.

b) Photoelektrochemische Charakterisierung $TiO_2-[B]$

Die Grafik A in Abbildung 5.17 zeigt die Dunkel- und Photostrom-Spannungskurve der $TiO_2-[B]$ -Elektroden M3 und Z8. Der Dunkelstrom der Elektrode M3 zeigt einen im gesamten Potentialbereich unruhigen Verlauf, ohne jedoch deutliche Signale zu enthalten. Ein anodischer Photostrom ist kaum vorhanden ($0,009 \frac{mA}{cm^2}$, 0,5 V/NHE). Auch eine freie Positionierung der Elektrode im Elektrolyten und die Zugabe von Methansäure führten zu keiner Erhöhung des Photostromes. Verarmungseffekte an der Elektrodenoberfläche oder ein alleiniger Verlust der Aktivität der Photooxidation von Wasser können daher als Ursache für die sehr geringen Photoströme ausgeschlossen werden. Interessanterweise war jedoch die Leerlauf-Spannung der Elek-

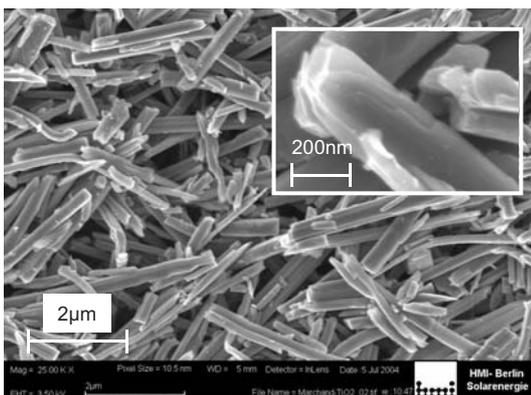


Abbildung 5.16: REM-Aufnahme einer $TiO_2-[B]$ -Elektrode. Die Länge der Nadeln beträgt $2,74 \pm 0,93 \mu m$.

trode M3 mit einem Wert von U_{OC} : -0,602 V/RE ähnlich groß wie für die zuvor vorgestellten TiO_2 -P25, Spray- TiO_2 und m- TiO_2 -Photoelektroden (Anhang, Tab.: B.1). Aus diesen Beobachtungen wurde geschlussfolgert, dass ein schlechter interpartikulärer Ladungstransport den Photostrom limitiert. Dies wird u.a. auch dadurch bestätigt, dass in Experimenten mit kolloidal dispergierten TiO_2 -[B]-Pulver eine höhere Aktivität im Abbau organischer Moleküle gefunden wurde als es unter dem Einsatz von Dünnschichtelektroden der Fall war (Tab.: 5.20). Durch ein nachträgliches Einbringen von Sauerstoff-Fehlstellen im TiO_2 -[B]-Kristallgitter wurde versucht, die Leitfähigkeit innerhalb der Elektroden zu erhöhen. Dazu wurde die Elektrode Z8 für 4 Stunden bei 400°C unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-6}$ mbar, Quarzrohr) getempert. Bei der unmittelbar danach durchgeführten Photostrommessung traten jedoch keine Verbesserungen im Photostrom auf. Es sank jedoch die Photospannung von vormals -0,602 auf nun -0,399 V/RE ab (RE-Referenzelektrode, Abb.: 5.17). Spektral aufgelöste Oberflächenphotospannungsmessungen (SPV), die mit einer vakuumfrei und einer vakuum-getemperten TiO_2 -[B]-Elektrode durchgeführt wurden, sind in Grafik B der Abbildung 5.17 gezeigt. Bereits vor der Vakuumtemperung existieren in den TiO_2 -[B]-Kristallen Zwischenbandzustände die zum SPV-Signal beitragen. Die mit roten Linien in der Grafik B de Abbildung 5.17 angedeuteten Übergangsenergien betragen 2,51 und 2,80 eV, wobei der zweite Wert vergleichsweise gut mit der aus den Transmission-Messungen ermittelten Band-Bandübergangsenergie von 2,88 eV übereinstimmt. Die Vakuum-Temperung erhöht die Zahl der Zwischenbandzustände signifikant. Ein ähnliches, wenn auch deutlich schwächer ausgeprägtes Verhalten unter Vakuum wurde auch für P25-Elektroden beobachtet [169], allerdings stieg dort das SPV-Signal erst für Energien $>1,8$ eV an.

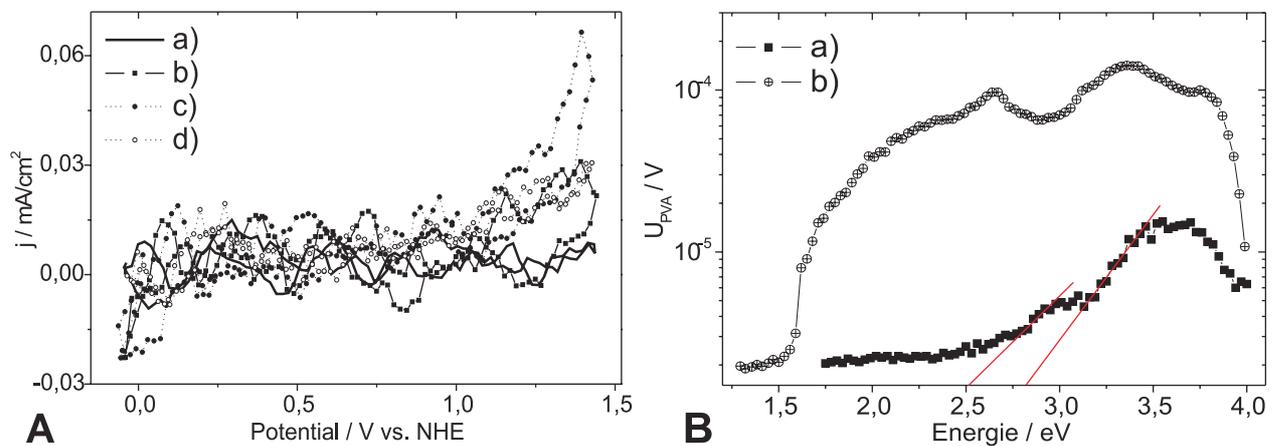


Abbildung 5.17: A: Kennlinien der TiO_2 -[B] Elektroden M3 und Z8 in 0,5M Schwefelsäure. a) Dunkelmessung M3, b) UV-Vis-Licht M3, c) UV-Vis-Licht Z8, d) UV-Vis-Licht Z8, 0,5M H_2SO_4 + 0,5M $HCOOH$ B: SPV-Messung vor und nach Vakuumtemperung. a) Z7, b) Z7 + Vakuum-Temperung.

Interessant ist, dass trotz der vielen Defektzustände, deren Ursprung auf O_2 -Fehlstellen zurückgeführt wird, das SPV-Inphase Signal der Probe Z7 positiv im Vorzeichen war. Das bedeutet, dass es trotz einer Erhöhung der Elektronendichte im Leitungsband durch die Gegenwart von

thermisch ionisiert vorliegenden Ti^{3+} -Fehlstellen weiterhin zu einer bevorzugten Akkumulation von Defektelektronen an den Partikeloberfläche kommt. Im Fall der noch vorzustellenden Kohlenstoff-dotierten TiO_2 -Elektroden war dies gerade nicht der Fall.

c) Zusammenfassung

Obwohl das perovskitartige TiO_2 -[B] eine um 0,37 eV kleinere indirekte Bandlücke besitzt als TiO_2 -P25 (Tab.: B.2), war die Aktivität der TiO_2 -[B]-Elektroden in der Photooxidation von Wasser und Methansäure äußerst gering (Anhang, Tab.: B.1). Da die Elektroden trotz der geringen Photoströme eine hohe Photospannung zeigten, wird angenommen, dass die geringe freie Oberfläche und ein schlechter interpartikulärer Ladungstransfer in der Photoelektrode den Photostrom limitieren. Die Einführung von Sauerstoff-Fehlstellen in die TiO_2 -[B]-Schicht führte jedoch dahingehend zu keiner Verbesserung der Elektroden. Auch die außergewöhnliche Morphologie der TiO_2 -[B]-Elektroden kann für die geringen Photoströme verantwortlich sein. Scheinbar besitzen die ca. 2 μm langen, kristallinen Nadeln nur kleine Kontaktflächen untereinander, was den interpartikulären Ladungstransport erschwert. Aber auch eine erhöhte Ladungsträgerrekombination im Volumen oder an der Kristallitoberfläche ist aufgrund der Vielzahl an Zwischenbandzustände denkbar, denn wie die Transmissions- und SPV-Messungen gezeigt haben, liegen diese in einer breiten Verteilung vor.

5.2 Titandioxid - Dotiert mit Kat- und Anionen

5.2.1 Kohlenstoff und Stickstoff dotiertes TiO_2

In Ergänzung zu Kapitel 2.3.2.1 soll an dieser Stelle eine ausführlichere Einführung in die Thematik der Kohlenstoff und Stickstoff dotierten Titandioxide ($C-TiO_2$, $N-TiO_2$) erfolgen, bevor die eigenen experimentellen Arbeiten dazu vorgestellt werden. Bei der Dotierung mit Kohlenstoff und Stickstoff werden von den verschiedenen Arbeitsgruppen zwei unterschiedliche Strategien zur Gewährleistung einer photokatalytischen Aktivität von TiO_2 unter AM1.5-Bedingungen verfolgt. Die erste beruht auf der Einführung von definierten Zwischenbandzuständen in möglichst so hoher Dichte sodass ein Intraband in der TiO_2 -Bandlücke ausgebildet wird. Die zweite Strategie hat eine Hybridisierung von C- bzw. N-Atomen mit den Sauerstoffatomen im Gitter zum Ziel, um eine generelle Anhebung der Valenzbandkante zu kleineren potentiellen Energien zu erreichen. Viele der jüngsten Veröffentlichungen zeigen auch anhand von spektral aufgelösten Photostrommessungen oder Abbauraten von organischen Kohlenwasserstoffen eine Ausweitung der photokatalytischen Aktivität von Kohlenstoff- und Stickstoff-dotierten Titandioxiden in den Weißlichtbereich ($\lambda > 420$ nm) hinein. Dies gilt insbesondere, wenn es um die Photooxidation von Elektronendonatoren mit einem Standardredoxpotential $< 1,0$ V/NHE geht, wie es z.B. Methylenblau, 4-Chlorphenol, Hydroquinon oder Iodidionen der Fall ist [63][64][67] [213][234]. Von einer Weißlicht-Photooxidation von Wasser wird jedoch nur vereinzelt berichtet [63][68]. Generell sind die unter Weißlicht erhaltenen Effizienzen jedoch immer 1-2 Größenordnungen kleiner als die unter einer UV-Licht-Beleuchtung erhaltenen Werte (Tab.: 2.2).

Die Art und Weise, wie die eingeführten Zwischenbandzustände in $C-TiO_2$ - und $N-TiO_2$ -Kristalliten die verschiedenen Elektronendonatoren photooxidieren, wird in der Literatur breit diskutiert [62][63] [65][90]. Diese Breite leitet sich z.T. auch aus den manchmal schwer zu interpretierenden experimentellen Ergebnissen ab. Rein formal bzw. theoretisch ist für den Halbleiter TiO_2 eine direkte Photooxidation der Elektronendonatoren über einen inelastischen oder aber über einen elastischen (isoenergetisch) Ladungstransfer, sowie eine indirekte Photooxidation des Elektronendonators über zuvor gebildete OH-Radikale oder Sauerstoffanionen denkbar (siehe auch Kapitel 3.4.1). Als ein Beispiel für ein unerwartetes Verhalten von dotierten TiO_2 -Elektroden sei die Photooxidation von Thiocyanationen (SCN^-) mit $N-TiO_2$ -Elektroden angeführt [63]. Wurde die Elektrode mit UV-Licht bestrahlt, erhöhte die Zugabe von SCN^- -Ionen die Photoströme der $N-TiO_2$ -Elektroden. Wurde die Elektrode dagegen mit Weißlicht bestrahlt, trat nach Zugabe SCN^- -Ionen keine Erhöhung auf, und dies obwohl die in das TiO_2 eingeführten N-2p Zustände immer noch stark positiv ($E_{N-Zustände} = 2,2$ eV/NHE) zum SRP der SCN^- -Ionen positioniert sind ($E^\ominus = 1,64$ V/NHE [20]). Nun verhält es sich so, dass aufgrund der höheren Zustandsdichte im N- TiO_2 -Leitungs- bzw. Valenzband unter UV-Licht prinzipiell auch mehr Ladungsträger generiert werden können, als dies für die UV- und Weißlichtaktiven Zwischenbandzustände der Fall ist. Im obigen Beispiel kam es jedoch zu gar keiner Photo-

stromerhöhung unter Weißlicht, was eine Passivität der N-Zwischenbandzustände gegenüber den SCN^- -Ionen anzeigt. Dies legt nahe, dass auch die kinetische Energie der photogenerierten Ladungsträger, die zweifellos bei einem bandartigen Ladungstransport höher einzuschätzen ist als für einen Hopping-Transport im Fall von energetisch diskontinuierlichen Zwischenbandzuständen, eine Rolle für die Reaktivität der Zwischenbandzustände spielt. Auch eine indirekte Oxidation von organischen Elektronendonatoren an C- TiO_2 und N- TiO_2 -Elektroden ist möglich [67], was natürlich ebenfalls einen Einfluss auf die Reaktivität der Elektroden hat. Für C- TiO_2 -Pulver zeigte z.B. H. Kisch et al., dass die Weißlicht-induzierte Photooxidation von Salicylsäure vom Sauerstoffgehalt im Elektrolyten abhängt [67]. Nach einer Substitution des Elektronenakzeptors Sauerstoff gegen den Elektronenakzeptor Tetranitromethan wurde die Salicylsäure nur noch unter UV-Licht und einer Valenz-Leitungsbandanregung photooxidiert. Die schwierig zu interpretierenden experimentellen Ergebnisse und die oft nur geringe Weißlichtaktivität sind z.T. auch durch die Art und Weise der derzeitigen C- und N-Dotierungsmethoden bedingt. So erfolgt die Einbringung des Kohlenstoffs oder des Stickstoffs nicht als Element mit dem Oxidationszustand 0, sondern in Form von kohlenstoff- oder stickstoffhaltigen Molekülen, wie z.B. Tetrabutylammoniumhydroxyd [67][234] oder Ammoniak [63]. Dies hat zur Folge, dass entgegen der klassischen Dotierung eines Halbleiters mit Metallionen eines definierten Oxidationszustandes, die chemische Natur der eingebauten C- und N-Atome im Material stark variiert. Besonders der Kohlenstoff geht bei einer thermischen Behandlung an Luft bereitwillig in viele unterschiedliche Oxidationszustände über. Ein Beispiel sei die Pyrolyse von Methan zu Kohlendioxid mit einer Änderung des Oxidationszustandes von -4 im Methan- bis auf +4 im Kohlendioxid-Molekül. Da Kohlenstoff ein starkes Reduktionsmittel sein kann, besteht ferner die Gefahr einer Reduktion des TiO_2 -Wirtsgitters, was zusätzliche Defekte in der Gitter-, wie auch in der elektronischen Struktur des Halbleiters hervorrufen kann. Als unmittelbare Folge des unspezifischen Einbaus des Kohlenstoffs in die C- TiO_2 Proben wurden mittels XPS- und IR-Spektroskopie neben koksähnlichem Kohlenstoff auch Carbonate sowie gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoff-Bruchstücke gefunden [67]. Bei Stickstoff-dotierten TiO_2 -Proben werden regelmäßig sowohl NH_x^- , als auch NO- und NO_2 -Spezies angetroffen (XPS-Messungen) [63][213]. Diese Heterogenität in den Oxidationszuständen der Dotieratome bedingt nicht nur eine breite energetische Verteilung der eingeführten Zwischenbandzustände (Abb.: 5.18), sondern sie verursacht auch Defekte im Valenz- und Leitungsband.

Als Folge davon erhöht sich die Rekombinationswahrscheinlichkeit für die photogenerierten Ladungsträger, verschlechtert sich der Ladungsträgertransport innerhalb der Energiebänder und es verringert sich die Oxidationskraft des Materials (Kapitel 5.2.1, Abschnitt f). Letztlich stehen den C- und N-dotierten TiO_2 -Materialien zwar potentiell photogenerierte Ladungsträger unter Weißlicht zur Verfügung, aber ihre Lebensdauer und ihre Anzahl ist oft gering im Vergleich zu im Valenz- und Leitungsband angeregten Ladungsträgern. Isolierte Zwischenbandzustände besitzen ferner den Nachteil, dass ein kontinuierlicher „Nachtransport“ von Ladungsträgern aus dem Volumen auf ein und denselben energetischen Oberflächen-Zustand nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit aufweist.

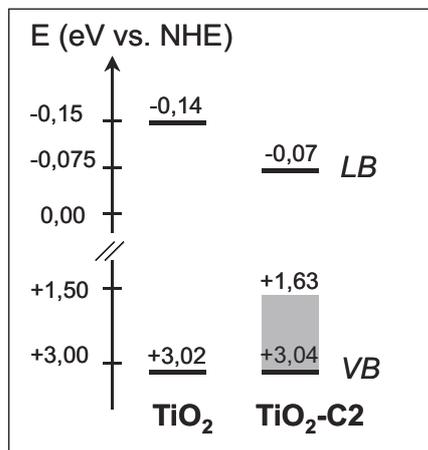


Abbildung 5.18: Lage der Energiebänder und Zwischenbandzustände in undotierten TiO_2 - und in Kohlenstoff-dotierten $C-TiO_2$ -Elektroden (pH0). Die Lage der Zwischenbandzustände ist als graues „Band“ dargestellt.

a) Synthese und strukturelle Charakterisierung von $C-TiO_2$ -Proben

Die braunfarbenen, Kohlenstoff-dotierten TiO_2 -Pulver ($C-TiO_2$) wurden in der Arbeitsgruppe Horst Kisch an der Universität Erlangen-Nürnberg durch eine kontrollierte Hydrolyse von Titantetrachlorid in Gegenwart der kohlenstoffreichen Base Tetrabutyl-Ammoniumhydroxyd hergestellt (Tab.: 5.7 und [67]). Im Rahmen der Kooperation sollten diejenigen $C-TiO_2$ -Proben als Dünnschicht-Photoelektrode näher untersucht werden, die als kolloidal dispergiertes Pulver die höchste Aktivität im Abbau von 4-Chlorphenol (4-CP) gezeigt haben. In dieser Arbeit wurde die Charge TiO_2 -C1 mit einem Kohlenstoffgehalt von 2,98 wt% und die Charge TiO_2 -C2 mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,42 wt% untersucht. Die Analyse des Kohlenstoffgehaltes erfolgte mittels einer Elementaranalyse in der AG-Kisch sowie mit einer MS-Spektrometer gekoppelten Thermowaage hier am Hahn-Meitner Institut (Standard: Calciumoxalate). Beide Methoden lieferten gut übereinstimmende Werte.

	Parameter
$C-TiO_2$	200 ml 0,25M $TiCl_4$ + 0,25M $N(C_4H_{10})_4OH$ bis pH 5,5, 24h rühren, $N \downarrow$ filtrieren und trocknen (70°C) T: 400°C, Luft, TiO_2 -C1: 0,25h, TiO_2 -C2: 1h; EH: Doctor-Blade + Dipcoating-Methode

Tabelle 5.7: Parameter zur Herstellung der kohlenstoff-dotierten $C-TiO_2$ -Pulver und Photoelektroden. T-Tempertemperatur, EH-Elektrodenherstellung.

Aus XPS- und IR-Messungen konnten Aussagen zur Natur des eingebauten Kohlenstoff getroffen werden [67][89]. Demnach liegen in der TiO_2 -Matrix neben elementarem, koksähnlichen Kohlenstoff (C-1s XPS-Signal: 285,6 eV) auch Carbonat- und Kohlenwasserstoff-Spezies (CO_3^{2-} (C-1s XPS-Signal: 287-288 eV, IR-Bande: CO_3^{2-} : 1438, C-O: 1096, C-H: 798 cm^{-1}) vor. Das Flachbandpotential einer unmodifizierten TiO_2 -Probe wurde zu -0,14 eV vs. NHE bestimmt. Für die dotierten Proben TiO_2 -C1 und TiO_2 -C2 betrug es dagegen 0,023 bzw. -0,07 eV vs. NHE (pH0, Methode nach S.S. Bhattacharya [235]). Spektral aufgelöste Abbauraten von Benzoe- und Salicylsäure als Elektronendonatoren zeigten für beide Chargen eine breite Verteilung photochemisch aktiver Oberflächenzustände an. Aus den durchgeführten Transmissionsmessungen (siehe auch Abschnitt c), den Experimenten zu den spektral aufgelösten Abbauraten und den ermittelten Flachbandpotentialen ergibt sich unter der Näherung, dass es sich um stark do-

tierte n-Halbleiter handelt, das in Abbildung 5.18 dargestellte Bild über die energetische Lage der Energiebänder und der Zwischenbandzustände. Im Unterschied zu den undotierten TiO_2 -Proben zeigen die C- TiO_2 -Proben ein ca. 1,41 eV breites Defektband oberhalb der Valenzbandkante sowie eine Verschiebung der Leitungs- und Valenzbandkante um +0,07 bzw. +0,02 eV. Im Röntgendiffraktogramm zeigten beide Proben ausschließlich Anatase-Reflexe (Abb.: 5.19), welche jedoch, im Vergleich zu den XRD-Reflexen einer P25-Probe, deutlich verbreitert erschienen. Der aus dem 101-Reflex bestimmte mittlere Partikeldurchmesser ist für die Probe TiO_2 -C1 mit 7,9 nm und die Probe TiO_2 -C2 mit 8,1 nm deutlich kleiner als für die P25-Probe mit 22,3 nm. Eine Ursache für diese kleinen Partikelgrößen in den C- TiO_2 Proben kann die vergleichsweise kurze Temperphase sein (Tab.: 5.7). Denkbar ist auch ein verlangsamtes Keimwachstum während der Hydrolyse, aufgrund der Verwendung der sterisch anspruchsvollen Base mit ihren 4 Butylgruppen. Im Vergleich zum TiO_2 -P25 ist die Abweichung des 101-Netzebenenabstandes von einem Anatase-Einkristall kleiner (Abb.: 5.7).

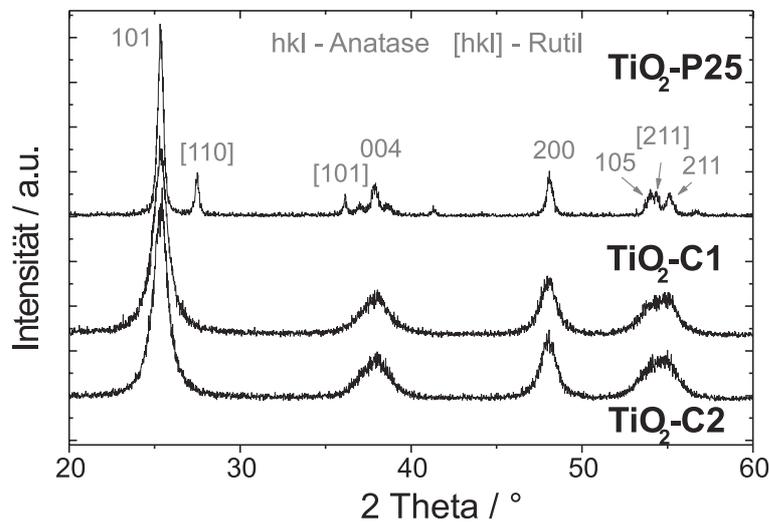


Abbildung 5.19: Pulver-Röntgendiffraktogramm einer P25-, einer TiO_2 -C1- und einer TiO_2 -C2-Elektrode. Kleine Partikelgrößen sind die Ursache für die bei den kohlenstoffhaltigen Titan-dioxidien aufgetretene Signalverbreiterung.

Die BET-Oberfläche der Proben TiO_2 -C1 und TiO_2 -C2 wurden zu $417,3 \frac{m^2}{g}$ bzw. $275,9 \frac{m^2}{g}$ bestimmt (Anhang, Tab.: B.5), wobei das Gesamt-Porenvolumen mit $0,49$ bzw. $0,73 \frac{cm^3}{g}$ als klein zu bezeichnen ist (P25: $1,009 \frac{cm^3}{g}$). Die hohen BET-Oberflächen können z.T. aber auch durch amorphen Kohlenstoff bedingt sein, welcher in reiner Form BET-Oberflächen weit über $1000 \frac{m^2}{g}$ zeigen kann (Black-Pearls: $1400 \frac{m^2}{g}$). Dafür spricht ferner der Punkt, dass trotz ähnlicher Kristallitgröße zwischen TiO_2 -C1 und TiO_2 -C2 die BET-Oberflächen so unterschiedlich sind. Der nach der BJH-Methode bestimmte Poren-Durchmesser betragen für die Probe TiO_2 -C1 und TiO_2 -C2 $71,24 \text{ \AA}$ bzw. $70,16 \text{ \AA}$. Sie sind damit um eine Größenordnung kleiner als für die P25-Probe (495 \AA). Auch die Morphologie der C- TiO_2 -Photoelektroden unterscheidet sich deutlich von der einer P25-Elektrode. Wie die Rasterelektronenaufnahme in Abbildung 5.20

zeigt, sind die Kristallite der C- TiO_2 -Elektroden eng und kompakt zu mikrometergroßen Clustern verbunden. Die Herstellung der Photoelektroden aus den Pulvern TiO_2 -C1 und TiO_2 -C2 erfolgte mit den bereits beschriebenen Methoden des Rakelns (DB) und des Dip-Coatings (DC, Kapitel 4.1). Der abschließende Temperschritt wurde hier jedoch auf 350°C reduziert und auf 6 Minuten verkürzt, um den Kohlenstoffgehalt in der Probe im nachhinein nicht zu stark zu verändern. Eine Temperung unter Argon führte zu einer sehr starken Eindunklung der Proben, die zudem mit einer starken Verringerung der Photoaktivität einherging. Daher wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

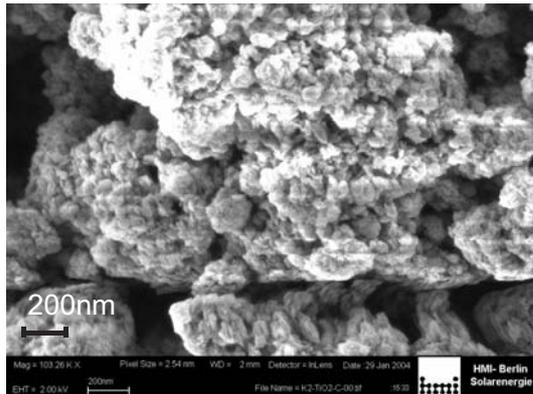


Abbildung 5.20: Raster-Elektronenaufnahme einer TiO_2 -C1-Elektrode.

c) Optische Charakterisierung der C- TiO_2 -Elektroden

Die Grafik A in Abbildung 5.21 zeigt die Transmissions- und Reflektionsspektren einer P25-, einer TiO_2 -C1 und einer TiO_2 -C2-Schicht auf einem Quarzglas-Substrat. Da sich die Proben in ihrer Schichtdicke unterscheiden, können vergleichende Aussagen zur Transmission- und Absorption erst nach einer Bestimmung des Absorptionskoeffizienten α getroffen werden (Abb.: 5.21). Mit steigendem Kohlenstoffgehalt stieg α im Sub-Bandlückenenergiebereich (2,0-3,0 eV) stetig an, allerdings nicht in Form einer scharfen Absorptionsbande, sondern in Form von ausgedehnten Bandausläufern.

Eine genaue Betrachtung der Spektren zeigt, dass die Änderung von α im Weißlichtbereich (1,0-3,0 eV), mit Ausnahme der Probe TiO_2 -C1 die einen sehr hohen Kohlenstoffanteil besitzt, vergleichsweise gering ist. Dies soll im folgenden näher quantifiziert werden. Als neutrale, aber probenspezifische Bezugsgröße wurde das Maximum der 1. Ableitung der Funktion $\alpha = f(E)$ gewählt (Innendiagramm B, Abb.: 5.21). Hintergrund der Überlegung ist die in Kapitel 3.1.3 bereits vorgestellte Proportionalität zwischen α und der Zustandsdichte. Es wird daher angenommen, dass ein hoher Wert von α gleichzeitig einer hohen Zustandsdichte bei der jeweiligen Übergangsenergie entspricht. Der prozentuale Anteil von α relativ zum Maximum der 1. Ableitung ($d\alpha/dE$) beträgt für die einzelnen Proben bei einer Energie von 2,8 eV (450 nm) für die undotierte P25-Probe 0,8% und für die C- TiO_2 -Proben 5,7% und 24,5% (Tab.: 5.8). Für eine signifikante Erhöhung der Absorption im Weißlichtbereich ist also ein vergleichsweise hoher Kohlenstoffanteil von ≥ 3 wt% nötig. Es sei an dieser Stelle auch auf eine Arbeit über TiO_2 -oberflächenkomplexierte Salicylsäure- und Catechol-Moleküle hingewiesen [128]. Bereits ohne

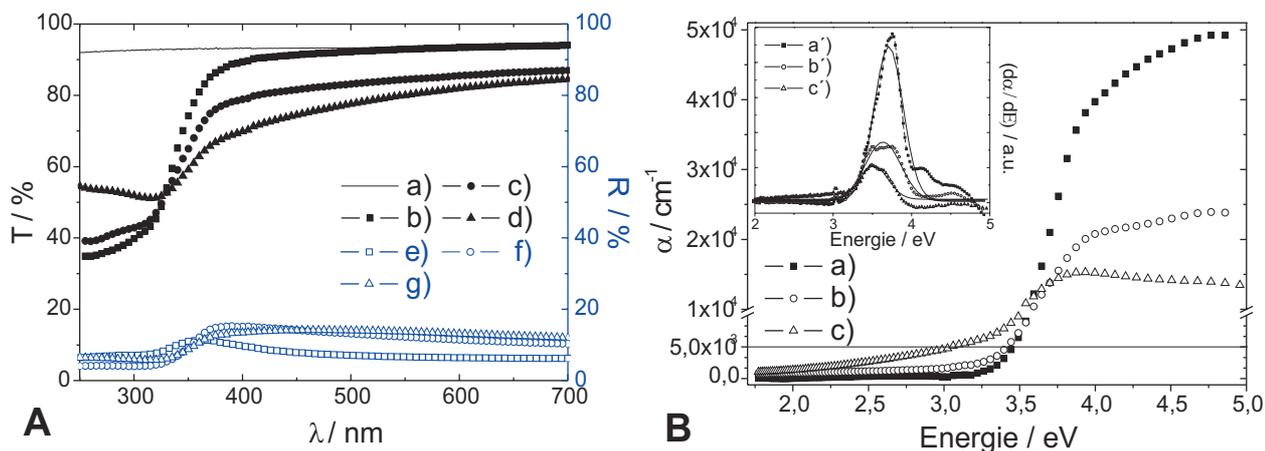


Abbildung 5.21: A: Transmissionsspektren: a) Substrat (Quarz), b) P25, c) TiO_2 -C2, d) TiO_2 -C1; Reflektionsspektren: e) P25, f) TiO_2 -C2, g) TiO_2 -C1. B: Auftragung von α gegen die Energie der Photonen mit Darstellung der 1. Ableitung $\alpha' = f(E)$ und den dazugehörigen Fit-Funktionen. a, a') P25, b, b') TiO_2 -C2, c, c') TiO_2 -C1.

einen Einbau des Kohlenstoffs in das TiO_2 -Gitter (!) wird in dieser Veröffentlichung eine ähnlich starke Ausdehnung der Absorption in den Weißlichtbereich hinein beobachtet. So zeigten eine reine TiO_2 -Probe, eine Salicylsäure- und eine Catechol-beschichteten Probe einen molaren Absorptionskoeffizient von 10.000 bei Wellenlängen von 365 nm (3,39 eV), 410 nm (3,01 eV) und 510 nm (2,43 eV). Abschließend ist zu sagen, dass sich die C- TiO_2 Proben bezüglich ihrer Reflektion dem Verhalten von P25- und Spray- TiO_2 -Elektroden ähneln (Abb.: 5.1+5.6).

Probe	C-Gehalt [wt%]	indirekte E_G [eV]	direkte E_G [eV]	$\alpha@350\text{ nm}$ [cm^{-1}]	$\alpha^* (E)$ [cm^{-1}]	Anteil an α^* bei 2,8 eV [%]
TiO_2 -P25	-	3,25	3,36; 3,61	11850	49217 (3,70 eV)	0,8
TiO_2 -C1	2,98	2,81	3,31	13146	15290 (3,50 eV)	24,5
TiO_2 -C2	0,42	3,08	3,41; 3,54	11238	23920 (3,65 eV)	5,7

Tabelle 5.8: Übersicht zu den indirekten + direkten Band-Bandübergangsenergien und den Absorptionskoeffizienten von P25- und C- TiO_2 -Elektroden. α^* - Maximum der 1. Ableitung der Funktion $\alpha = f(E)$.

d) Photoelektrochemische Charakterisierung der C- TiO_2 -Elektroden

Die Grafiken A bis D in Abbildung 5.22 zeigen die EMS-Messungen der Elektroden TiO_2 -C1 und TiO_2 -C2 aufgenommen in schwefelsaurer Lösung vor und nach Zugabe von 0,5M Methansäure. Zugunsten einer besseren Übersicht wurde jeweils nur eine Potential-Durchfahrt dargestellt und auf die Auftragung der Dunkelstromkurven⁶ verzichtet.

Die für die C- TiO_2 -Elektroden TiO_2 -C1₁ und TiO_2 -C2₁ unter UV-Vis-Licht erhaltenen Photostromdichten waren mit $0,027 \frac{mA}{cm^2}$ bzw. $0,043 \frac{mA}{cm^2}$ (0,5 V/NHE) deutlich geringer als die von TiO_2 -P25- und Anatase- TiO_2 -Photoelektroden (Tab.: 5.9). Die Höhe der Photospannung

⁶Diese zeigten keine Unterschiede zu den Dunkelstromkurven der TiO_2 -P25-Elektroden (Abb.: 5.2).

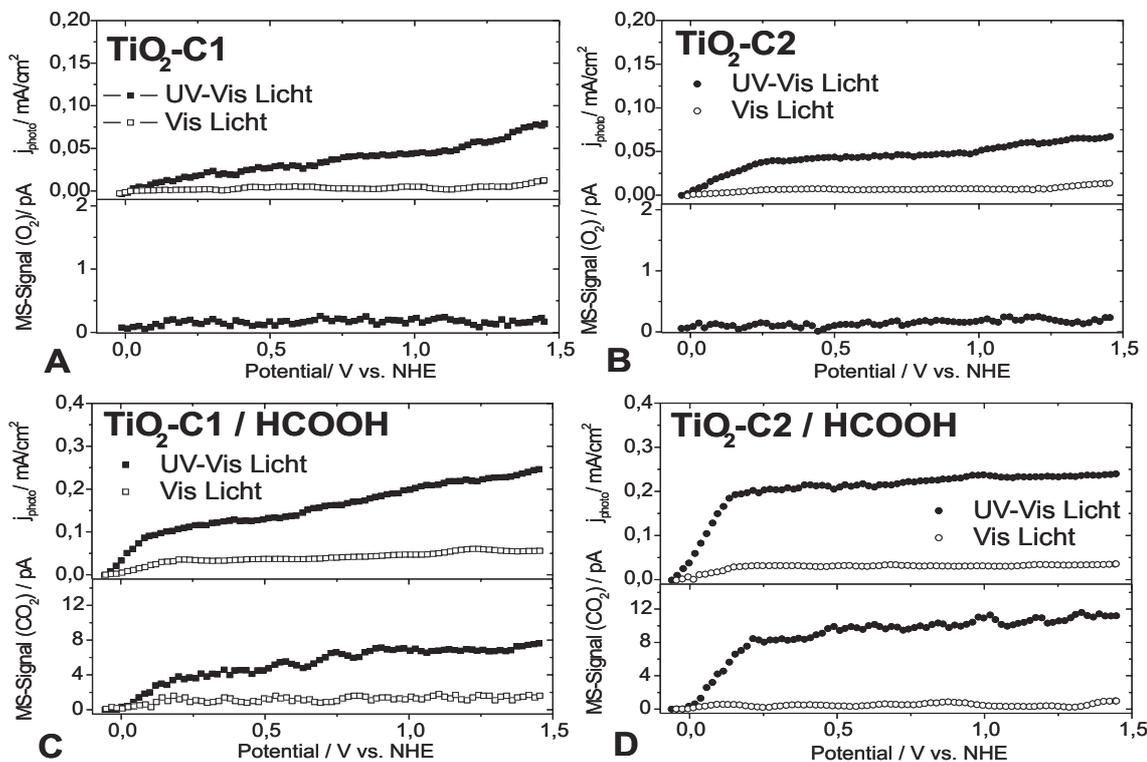


Abbildung 5.22: Photostrom-Spannungskurven zweier C-TiO₂-Elektroden mit den jeweils in situ aufgenommenen O₂- und CO₂-Massensignalen. A: TiO₂-C1₁, 0,5M H₂SO₄, B: TiO₂-C2₁, 0,5M H₂SO₄, C: TiO₂-C1₁, 0,5M H₂SO₄ + 1M HCOOH, D: TiO₂-C2₁, 0,5M H₂SO₄ + 1M HCOOH.

war jedoch mit Werten von $\approx -0,75$ V/RE vergleichbar hoch. Für alle untersuchten C-TiO₂-Elektroden traten nach mehreren, rein positiven Potentialdurchfahrten eine Verringerung des anodischen Photostromes auf. Am deutlichsten ausgeprägt war dies für die Elektrode TiO₂-C1₁ mit einer Verringerung von -37% zwischen dem 1. und dem 4. Scan. Ferner konnte für keine der C-TiO₂-Elektrode in schwefelsaurer Lösung ein O₂-Massensignal aus der Photooxidation von Wasser detektiert werden. So muss zunächst als Ursache der anodischen Photoströme eine Photokorrosion des internen Kohlenstoffs oder aber eine photoinduzierte Aufladung der Grenzfläche Halbleiter:Elektrolyt angenommen werden. Unter Bestrahlung mit Weißlicht ($\lambda > 420$ nm; $25 \frac{mW}{cm^2}$) waren die Photoströme der C-TiO₂-Elektroden in rein schwefelsaurer Lösung so gering, dass sie an das Auflösungsvermögen des Potentiostaten stießen (TiO₂-C1₁: $0,004 \frac{mA}{cm^2}$; TiO₂-C2₁: $0,007 \frac{mA}{cm^2}$, 0,5 V/NHE). Daher wurden die rauschhaltigen Messkurven vor ihrer Darstellung und Auswertung mit einer 5-Punktglättung geglättet.

Nach Zugabe von Methansäure (1M) erhöhten sich die anodischen Photoströme der C-TiO₂-Elektroden sowohl unter UV-Vis-Licht, als auch unter Weißlichtbestrahlung (Abb.: 5.22, Tab.: 5.9). Unter UV-Vis-Licht wurde mit der kleineren C-Dotierung die größten Photostromdichten detektiert (TiO₂-C2₁: $0,211 \frac{mA}{cm^2}$, 0,5 V/NHE), währenddessen sich bei der Weißlichtbestrahlung jedoch ein umgekehrter Trend zeigte. Hier wurden für die Elektrode TiO₂-C1₁ geringfügig größere Photostromdichten ($0,037 \frac{mA}{cm^2}$, 0,5 V/NHE) als für die TiO₂-C2₁-Elektrode beobachtet

Probe		d [μm]	j_{photo} [$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$] <u>1</u>	U_{OC} [V/RE] <u>1</u>	EQE-A [%] <u>1</u>	EQE-B [%] <u>1</u>	j_{photo} [$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$] <u>2</u>	U_{OC} [V/RE] <u>2</u>	EQE-A [%] <u>2</u>	EQE-B [%] <u>2</u>
Th44	P25	0,45	0,34	-0,752	0,17	2,44	1,24	-0,799	0,64	8,82
Th26	P25	1,30	0,53	-0,722	0,09	1,30	1,81	-0,795	0,33	4,46
Z22	P25	4,75	0,56	-0,746	0,03	0,42	1,95	-0,785	0,09	1,31
Th48	Anatase	0,40	0,128	-0,747	0,075	1,02	0,315	-0,804	0,185	2,52
Th47	Anatase	0,45	0,108	-0,705	0,056	0,77	0,273	-0,783	0,142	1,93
R02	Anatase	0,35	0,114	-0,768	0,076	1,05	0,303	-0,810	0,20	2,77
TiO_2 -C1 ₁	C- TiO_2	0,45	0,027	-0,750	0,014	0,199	0,131	-0,783	0,07	0,93
TiO_2 -C1 ₂	C- TiO_2	1,2	0,044	-0,783	0,008	0,12	0,185	-0,732	0,03	0,35
TiO_2 -C1 ₃	C- TiO_2	1,1	0,038	-0,768	0,007	0,11	-	-	-	-
TiO_2 -C2 ₁	C- TiO_2	0,54	0,043	-0,769	0,026	0,368	0,211	-0,815	0,128	1,78
TiO_2 -C2 ₂	C- TiO_2	1,50	0,055	-0,732	0,008	0,12	0,234	-0,745	0,036	0,490
TiO_2 -C2 ₃	C- TiO_2	0,35	0,038	-0,774	0,025	0,340	0,144	-0,805	0,114	1,60
TiO_2 -C2 ₄	C- TiO_2	0,9	0,047	-0,778	0,012	0,160	0,209	-0,811	0,054	0,74

Tabelle 5.9: j_{photo} -Photostromdichte (0,5 V/NHE); U_{OC} -Leerlaufspannung; RE-Referenzelektrode; d-Schichtdicke; EQE-externe Quanteneffizienz (1 μm , EQE-A λ : 300-1000 nm, EQE-B λ : 300-412 nm); 1-Photooxidation von Wasser (0,5M H_2SO_4); 2-Photooxidation von Methansäure (1M).

(0,031 $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, 0,5 V/NHE). Für P25-Elektroden wurden unter Weißlicht keinerlei Photoströme gefunden. Anhand der qualitativen Gasanalyse mit dem MS-Spektrometer konnte für beide C- TiO_2 -Elektroden gezeigt werden, dass die Methansäure sowohl von Defektelektronen von der Valenzbandkante (UV-Licht), als auch von Defektelektronen aus Zwischenbandzuständen (Weißlicht) oxidiert wird (Abb.: 5.22).

Wird angenommen, dass sich die untersuchten P25- und C- TiO_2 -Elektroden näherungsweise wie Metallelektroden verhalten, kann eine Analyse ihrer Kennlinien mit der Butler-Vollmer-Gleichung erfolgen (Gl.: 4.21)[24][102]. Die aus der Auftragung der logarithmierten Photostromdichte gegen die Spannung erhaltenen Anstiege der Tafel-Geraden (Abb.: 5.23, 1M HCOOH) betragen für die P25-Elektrode Th26 95 $\frac{\text{mV}}{\text{Decade}}$, für die Elektrode TiO_2 -C1₁ 450 und für die Elektrode TiO_2 -C2₁ 160 $\frac{\text{mV}}{\text{Decade}}$. Für die C- TiO_2 -Elektroden nimmt also die Steilheit der Tafelgeraden und damit die Überspannung zum Erreichen größerer Photostromdichten stärker zu als für die TiO_2 -P25-Elektrode [24]. Mit Hilfe der Tafel-Gleichung:

$$\ln j_{LD} = \ln j_0 + \frac{\alpha_{BV} * n * F}{R * T} * U_{extern} \quad (5.1)$$

in der die Größen j_{LD} die Durchtrittsstromdichte (Angenommen: $j_{photo} = j_{LD}$), j_0 die Austauschstromdichte, n die Zahl transferierter Elektronen⁷, α_{BV} den Ladungstransferkoeffizienten, F die Faraday-Konstante, T die Temperatur (25°C) und R die ideale Gaskonstante darstellen, kann im folgenden die elektrochemische Reaktion durch eine Bestimmung von α_{BV} und j_0 näher beschrieben werden. Die Austauschstromdichte sinkt mit steigendem Kohlenstoffgehalt in den C-

⁷Für die Photooxidation von HCOOH ist n=1. Es wurde für alle Elektroden wurde ein gleicher Reaktionsmechanismus angenommen.

TiO_2 -Elektroden (Abb.: 5.23), was für eine Verringerung der Oberflächenreaktivität steht [24]. Für den Ladungstransferkoeffizienten α_{BV} wurden die folgenden Werte bestimmt: TiO_2 -P25: 0,26; TiO_2 -C2₁: 0,15 und TiO_2 -C1₁: 0,05. Das Absinken von α_{BV} spricht für eine Verringerung des Einflusses des externen Potentials auf die Freie Energie von Übergangszuständen $\Delta G_+^\ddagger(\varphi)$ in der Elektrode, denn es gilt: $\Delta G_+^\ddagger(\varphi) = \Delta G_+^\ddagger(\varphi_0) - \alpha_{BV} * n * F * \Delta\varphi$ [24], sodass für kleine α_{BV} auch $\Delta G_+^\ddagger(\varphi_2) = \Delta G_+^\ddagger(\varphi_1) - \alpha_{BV} * n * F * \Delta\varphi$ gering ist. Folglich verringert sich die (photo)-anodische Reaktivität der Elektrode.

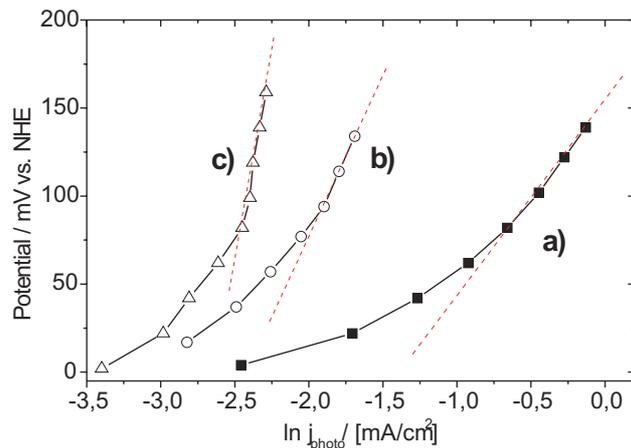


Abbildung 5.23: Auftragung der logarithmierten Photostromdichte gegen die Spannung (0,5M H_2SO_4 + 1M $HCOOH$). a) P25 (Th26) b) TiO_2 -C2₁ c) TiO_2 -C1₁.

e) Untersuchung der Natur von Zwischenbandzuständen in C- TiO_2 -Elektroden mittels SPV-Messungen

Die Oberflächenphotospannungsmessungen (SPV) wurden herangezogen, um lichtinduzierte Änderungen der Ladungsträgerverteilung an TiO_2 -Oberflächen dotierter und undotierter Elektroden spektral und zeitaufgelöst untersuchen zu können (Kapitel 4.3.5). Die Graphen a-c in Bild A der Abbildung 5.24 zeigen das zeitaufgelöste SPV-Signal einer TiO_2 -P25-Elektrode in Abhängigkeit ihrer Lagerzeit an Luft nach einer Temperung bei 450°C. Je länger diese Lagerzeit war (0,2h; 24h, 72h), desto größer wurde die SPV-Amplitude (1,5--→9 mV), desto steiler wurde der Anstieg des SPV-Signals und desto kleiner wurde die t_{Peak} -Zeit (330--→0,5 μs). Aufgrund der bekannten starken Wechselwirkung der TiO_2 -Oberfläche mit Wassermolekülen (Kapitel 3.5.1), ist ein Einfluss der Luftfeuchte auf das SPV-Signal naheliegend. Führt man z.B. eine Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit an (Grotthus-Mechanismus), wie sie von Th. Dittrich mit Impedanzmessungen für TiO_2 auch nachgewiesen wurde [236], resultiert aus der erhöhten Beweglichkeit der Ladungsträger eine Ladungstrennung über größere Distanzen hinweg, was letztlich das Ansteigen des SPV-Signals genauso erklären kann, wie die Verkürzung der t_{Peak} -Zeit. J. Weidmann beobachtete ebenfalls einen starken Oberflächen-Effekt von Wasser bei der Herstellung von TiO_2 -Farbstoffsolarzellen [237]. Wenn die TiO_2 -Matrix kurz vor der Beschichtung mit dem N3-Farbstoff mit O_2 - und O_2/H_2O -haltiger Atmosphäre in Berührung kam, stieg die Leerlaufspannung der Farbstoffsolarzelle an und es verringerten sich die Verluste durch Ladungsträgerrekombination. Es ist auch nachvollziehbar, dass oberflächenadsorbierte Wassermoleküle als Trapzustände für Defektelektronen fungieren, da ja bekanntlich TiO_2 Wasser photooxidieren

kann (Kapitel 3.5.2). Die daraus resultierende Fixierung der photogenerierten Defektelektronen an der Oberfläche kann zu einem Ansteigen des SPV-Signals führen, da die verbleibende, frei beweglichen Leitungsbandelektronen den Ladungsschwerpunkt stärker verändern können. Dass im Fall der TiO_2 -P25-Elektrode bevorzugt Defektelektronen an der Oberfläche getrappt werden, geht auch aus dem positiven Vorzeichen des SPV-Signals hervor.

Die zeitaufgelösten SPV-Messungen der Kohlenstoff-dotierten TiO_2 -Elektroden TiO_2 -C1 (Graph d) und TiO_2 -C2 (Graph e, Abb.: 5.24) zeigten unmittelbar nach der Temperung, aber auch nach einer Lagerung für 72h an Luft nur ein äußerst schwaches, UV-Licht-induziertes Signal (TiO_2 -C1: 0,24 mV; TiO_2 -C2: 0,27 mV). Es wird angenommen, dass eine starke Rekombination die Ladungstrennung und ferner die Höhe des SPV-Signals gering hält. Aus diesen Messungen geht deutlich hervor, dass die Oberfläche der C- TiO_2 -Elektroden auf eine andere Art und Weise mit Wassermolekülen wechselwirkt, als es für die TiO_2 -P25-Probe der Fall ist. Als mögliche Ursache für dieses neue Verhalten kann eine durch den Kohlenstoff hydrophobisierte Oberfläche in Betracht kommen, oder aber der Umstand eingetreten sein, dass Wasser nicht mehr als Defektelektronen-Trap an der Partikeloberfläche fungieren kann. Der Versuch den Kohlenstoff im Material nachträglich „auszubrennen“ (1h, 350°C) führte zu keiner deutlichen Erhöhung des SPV-Signals. Erst als Rutil-Kristallite dem C- TiO_2 -Pulver (TiO_2 -C1/15 wt%Rutil) beigemischt wurden, zeigte sich ein schwaches Signal von 1,5 mV (t_{Peak} : 2 μs , Graph f).

Die Grafik B in Abbildung 5.24 zeigt die SPV-Signale derselben Proben in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Aufgrund der längeren Integrationszeit (Chopper-Frequenz 8 Hz) stieg bei dieser Messung die Messempfindlichkeit an. Die TiO_2 -P25-Elektrode (72h, Luft) zeigte erst bei Erreichen der Bandlückenenergie von 3,0 eV ein signifikantes SPV-Signal. Der leicht unterschiedliche Anstieg lässt sogar die Trennung zwischen Rutil- und Anatase-Band-Bandübergangsenergien zu (3,0 bzw. 3,2 eV). Der Signalabfall für Anregungsenergien $>3,5$ eV resultiert aus der abnehmenden Photonendichte der verwendeten Strahlungsquelle und einer für diese Energien stark zunehmenden Rekombinationswahrscheinlichkeit (Kapitel 3.1.3). Das SPV-Signal der Proben TiO_2 -C1 und TiO_2 -C2 (72h, Luft) stieg dagegen bereits für Energien größer 1,85 eV an. Es wurde hierbei jedoch kein peakförmiger, sondern ein plateauförmiger Anstieg beobachtet. Unerwartet klein blieb das SPV-Signal im Bereich der TiO_2 -Bandlücke. Der um den Faktor 6 unterschiedliche Kohlenstoffgehalt zwischen den Proben TiO_2 -C1 und TiO_2 -C2 führte bei den SPV-Messungen zu keinen deutlichen Unterschieden. Die Form und der frühe Anstieg des SPV-Signals implizieren, dass tiefe Defekte mit einer sehr breiten energetischen Verteilung vorliegen. Die Lage der Zwischenbandniveaus steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den optischen Messungen (Bandausläufer bis 650 nm, Abb.: 5.21). Das In-phase Signal der C- TiO_2 -Elektroden war im Unterschied zu der TiO_2 -P25-Elektrode negativ im Vorzeichen [89]. Demnach kommt es für die C- TiO_2 -Elektroden zu einer Akkumulation von Elektronen anstelle von Defektelektronen an der Partikeloberfläche.

Die bisherigen Experimente zeigten bereits, dass oberflächenadsorbierte Wassermoleküle die Form und die Amplitude des SPV-Signal von TiO_2 -Elektroden beeinflussen können. Im folgenden soll anhand weiterer Experimente mit den Elektronendonatoren Methansäure und Jodid-

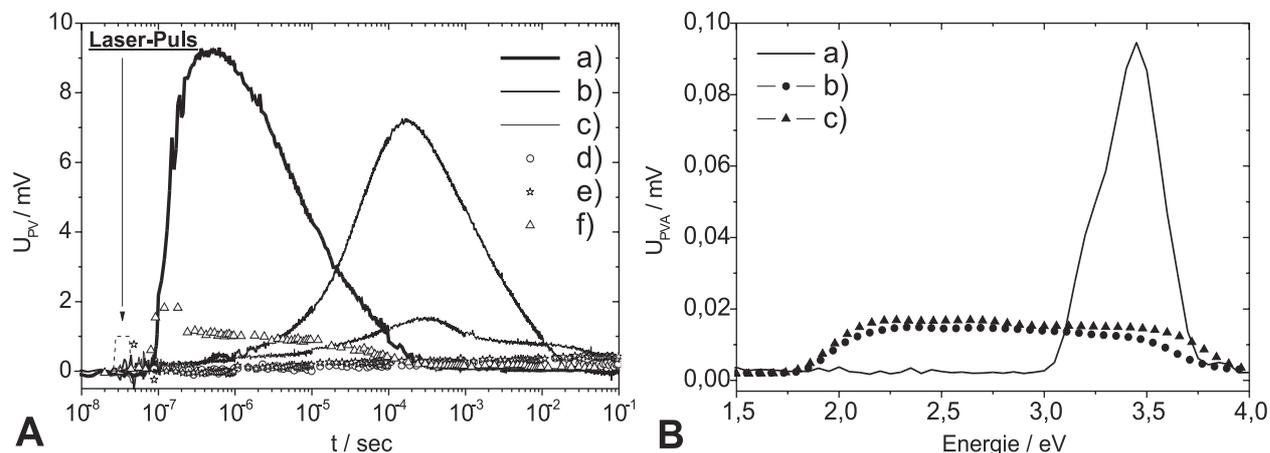


Abbildung 5.24: A: SPV-Transienten von Elektroden nach unterschiedlich langer Lagerung an Luft. a) TiO_2 -P25, 72h b) TiO_2 -P25, 24h c) TiO_2 -P25, 0,2h d) TiO_2 -C1, 72h e) TiO_2 -C2, 72h f) TiO_2 -C1/15 wt%Rutil, 72h. B: Spektral aufgelöste SPV-Messung. a) TiO_2 -P25, 72h b) TiO_2 -C1, 72h c) TiO_2 -C2, 72h.

Ionen gezeigt werden, dass mit Hilfe von spektralen SPV-Messungen die Ladungstrennung durch die Grenzfläche Halbleiter:Adsorbat näher charakterisiert werden kann. Da das Standard-Redoxpotential der zuvor aufgezählten Elektronendonatoren geringer ist als das der radikalischen Wasseroxidation⁸, ist ihre Reduktionskraft erhöht. Diese Verbindungen sollten daher bevorzugt und insbesondere von den TiO_2 -Zwischenbandzuständen (photo)-oxidiert werden können. In Abbildung 5.25 A-C sind die SPV-Messungen einer TiO_2 -P25-, einer TiO_2 -C1-, einer TiO_2 -C2- und einer N- TiO_2 -Elektrode vor und nach ihrer Benetzung mit den zuvor aufgezählten Elektronendonatoren gezeigt. Für Band-Bandanregungen ($E_{Photon} > 3,0 eV$) stieg das SPV-Signal sowohl für die undotierte (A) als auch für die dotierten TiO_2 -Elektroden (B,C) immer dann an, wenn sich die Reduktionskraft des Elektronendonators erhöhte ($H_2O < HCOOH < I^-$). Ferner verschob sich in diesem Fall das SPV-Maximum der TiO_2 -P25-Probe zu größeren Energien, bzw. trat es erstmals für die C- und N- TiO_2 -Elektroden überhaupt deutlich in Erscheinung. Dieses Verhalten zeigt eine Verringerung der Oberflächenrekombination an, die u.a. damit erklärt werden kann, dass in Gegenwart von HCOOH bzw. I^- eine Ladungsträgerart selektiv getrappt wird und dadurch die Akkumulation quasifreier Ladungen an der Oberfläche reduziert wird. Es sei an dieser Stelle erinnert, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Photooxidation von Methansäure größer als für die Photooxidation von Wasser ist [182][186]. Die Betrachtung des Unter-Bandlücken-Signals ($E_{Photon} < 3,0 eV$) vor und nach Zugabe des Elektronendonators führte für die untersuchten Elektroden zu unterschiedlichen Ergebnissen. Zunächst zeigte auch die undotierte Probe TiO_2 -P25 in Gegenwart von HCOOH ein Unter-Bandlückensignal (SPV-Onset: $E_{Photon} > 2,4 eV$, Abb.: 5.25). Dies kann erstens, auf die Reaktion geladener Defektzustände innerhalb der Bandlücke zurück geführt werden, die vorher durch Chemisorption mit Wassermolekülen neutralisiert vorlagen und nun aktiv an der Ladungs-

⁸ $E^\ominus H_2O/O$: 2,42 V/NHE; $E^\ominus HCOOH/HCOO^\bullet$: 1,65 V/NHE; $E^\ominus I^-/1/2I_2$: 0,53 V/NHE [20][186]

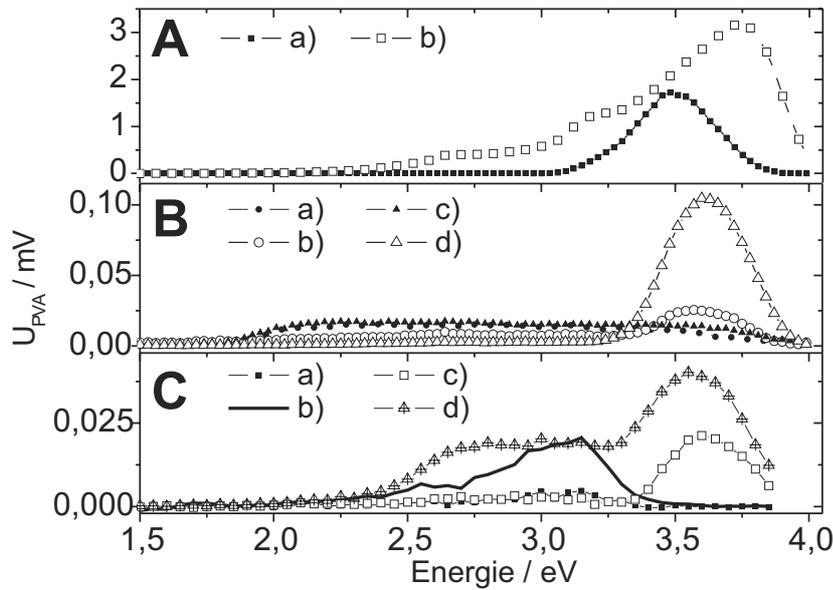


Abbildung 5.25: SPV-Spektren in Gegenwart von H_2O , $HCOOH$ und KI . A: a) P25, Luft b) P25+ $HCOOH$ B: a) TiO_2 -C1, Luft b) TiO_2 -C1 + $HCOOH$ c) TiO_2 -C2, Luft d) TiO_2 -C2 + $HCOOH$ C: a) TiO_2 -N1, Luft b) TiO_2 -N1, Luft (x5) c) TiO_2 -N1 + $HCOOH$ d) TiO_2 -N1 + KI .

trennung und damit zum SPV-Signal beitragen. Zweitens ist es nachvollziehbar, dass aufgrund des schnelleren Ladungstransfers zu den Methansäuremolekülen nun auch die Defektzustände des TiO_2 -P25 einen Beitrag zur Ladungstrennung leisten können, bevor die Rekombination zwischen Leitungsbandelektronen und Valenzbanddefektelektronen erfolgt. Für die P25-Elektrode war das In-Phase SPV-Signal sowohl in Gegenwart von Wasser (Luftfeuchte), als auch in Gegenwart von Methansäure positiv im Vorzeichen, woraus sich für beide Reaktionen ein bevorzugtes Trapping von Defektelektronen an der Elektrodenoberfläche ableitet. Für die C- TiO_2 -Elektroden TiO_2 -C1 und TiO_2 -C2 verringerte sich dagegen das Unterbandlückensignal in Gegenwart der Methansäure (B, Abb.: 5.25). Für den Energiebereich 2,0-3,0 eV war das Vorzeichen des In-Phase Signals für beide Elektroden negativ. Für Energien $>3,6$ bzw. 3,4 eV erfolgte jedoch ein Vorzeichenwechsel. Eine ebenfalls untersuchte Stickstoff dotierte TiO_2 -N1-Elektrode⁹ zeigte an Luft bzw. in Gegenwart von oberflächenadsorbiertem Wasser ein schwaches Unterbandlücken SPV-Signal im Energiebereich 2,4-3,5 eV (1 wt% N, Graph a,b, Diagramm C, Abb.: 5.25). Nach Zugabe von Methansäure (Graph c) wurde für diesen Elektrodentyp weder einen Anstieg, noch einen Abfall des Unterbandlückensignals beobachtet. Es kam jedoch wiederum zu einem Anstieg des SPV-Signals im Energiebereich 3,35-3,85 eV. Die Gegenwart von Jodidionen führte zu einem deutlichen Anstieg des SPV-Signals im Unterbandlücken- (2,4-3,0 eV) und im Bandlücken-Energiebereich (3,2-3,6 eV). Dies zeigt, dass die Zwischenbandzustände in der TiO_2 -N1-Elektrode stärker mit Jodidionen als mit oberflächenadsorbierten Methansäuremolekülen wechselwirken können. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in spektral aufgelösten

⁹Herstellung und Charakterisierung siehe [213].

Photostrommessungen mit den TiO_2 -N1-Elektroden gefunden, für deren genauere Beschreibung jedoch auf die gemeinsame Veröffentlichung verwiesen sei [213]. Es bleibt an dieser Stelle festzuhalten, dass SPV-Messungen prinzipiell dazu in der Lage sind, den Ladungstransfer durch die Grenzfläche (TiO_2)-Halbleiter:Oberflächen-Adsorbat näher zu untersuchen und die Reaktivität von Zwischenbandzuständen qualitativ zu analysieren.

f) Modell des Ladungstransfers an C- TiO_2 -Oberflächen

Die Ergebnisse aus den Photostrom- und den SPV-Messungen sind in Form eines neuen Ladungstransfer-Modells zusammengefasst worden, um die beobachteten Veränderungen in der photokatalytischen Aktivität der C- TiO_2 -Elektroden qualitativ besser beschreiben zu können. Zur Verdeutlichung dieses Modells sind in den Grafiken A und B der Abbildung 5.26 das Energieschema eines undotierten TiO_2 -Kristallits bzw. eines Kohlenstoff-dotierten TiO_2 -Kristallits dargestellt. Die darin eingezeichneten Pfeile kennzeichnen mögliche Generations- (g_1 - g_2), Rekombinations- (r_1 - r_3) und Reaktionspfade (k_1 - k_5) der photogenerierten Ladungsträger. Die Lage und die Verteilung potentieller Elektronen-Donatorzustände im Elektrolyten sind in Form von Gauß-Kurven, abgeleitet aus dem Gerischer-Modell des Elektronentransfers (Kapitel 3.3.3), dargestellt. Für den Oxidationsprozess der Methansäure (HCOOH) sei aufgrund der größeren Molekülgröße und der unterschiedlichen Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen eine breitere Verteilung der besetzten Zustände im Elektrolyten als für die radikalische Oxidation von Wasser ($OH \bullet / TiOO \bullet$) angenommen. Ferner befindet sich das HCOOH-Zustandsdichtemaximum bei einer größeren potentieller Energie, um dem kleineren Standard-Redoxpotential dieser Oxidationsreaktion gerecht zu werden.

In dem Modell zeigt die undotierte TiO_2 -Elektrode (Bild A) eine vernachlässigbar geringe Anzahl an Störstellen im Valenz- und im Leitungsband. Nur im Bereich der Oberfläche existiert eine größere Zahl an Defektzuständen. Nach der Generation von Ladungsträgern (g_1) können die Defektelektronen (\oplus) mit hoher Geschwindigkeit sowohl inelastisch, als auch iso-energetisch mit oberflächenadsorbierten Wassermolekülen/Hydroxylgruppen (k_1 , k_2) oder Methansäuremolekülen (k_5 , k_4) reagieren (Kapitel 3.5.2). Die Zahl an reaktionsfähigen Defektelektronen wird durch die Rekombination über Oberflächenzustände (r_2) und die strahlende Rekombination im Volumen (r_1) verringert. Die Geschwindigkeitskonstante der Relaxation eines an der Valenzbandkante generierten Defektelektrons in höher gelegene Oberflächenzustände (k_3) wird als kleiner angenommen, als die Reaktionsraten zur Generation radikalischer Sauerstoffspezies (k_1 , k_2). Nach diesen Vorstellungen erklärt sich, warum undotiertes TiO_2 in den optischen Messungen kaum Bandausläufer zeigt, warum oberflächenadsorbiertes H_2O als Defektelektronen-Trap fungieren kann, was u.a. zu starken SPV-Signalen und positiven In-phase SPV-Signalen führt und warum letztlich hohe UV-Licht-Photoströme in wässrigen Elektrolyten mit einem positiven O_2 -Nachweis im MS-Spektrometer gefunden wurden.

Im Fall des Kohlenstoff-dotierten TiO_2 -Kristallits ergeben sich aus den folgenden experimentellen Beobachtungen Änderungen in dem bisherigen Modell (Bild B, Abb.: 5.26). Anhand der bestimmten Absorptionsausläufer (Transmission) und der ausgedehnten Verbreiterung des

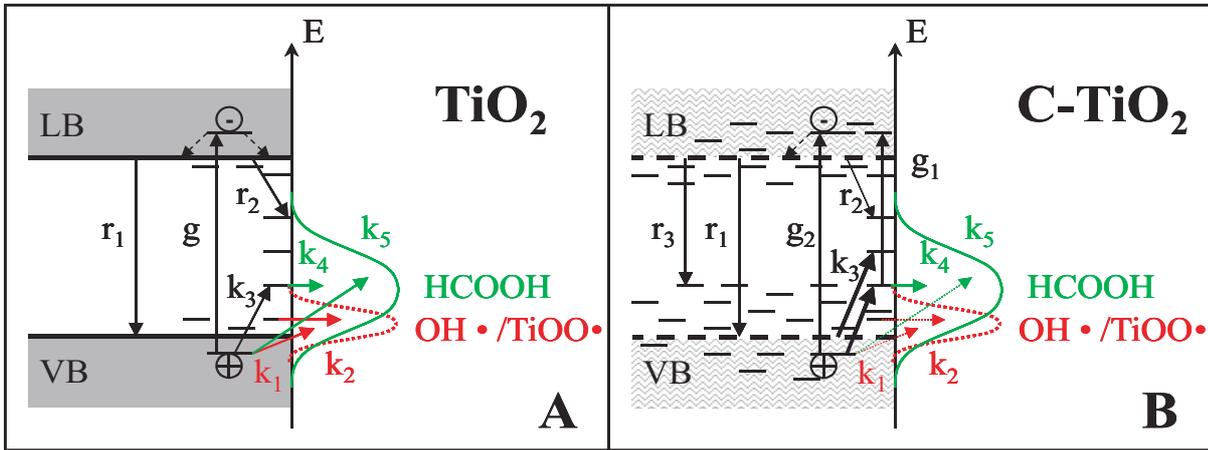


Abbildung 5.26: Modellvorstellung der Ladungstransferreaktionen in undotierten TiO_2 - (A) und in C-TiO_2 -Elektroden (B) am Beispiel des Energieniveauschemas des Halbleiters und der Zustandsdichteverteilung potentieller Elektronendonatoren im Elektrolyten (HCOOH , $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ -Radikale, TiO -Radikale). g_1 - g_2 -Generationspfade, k_1 - k_5 -Reaktionspfade und r_1 - r_3 -Rekombinationspfade.

SPV-Signale kann geschlussfolgert werden, dass die durch die Dotierung eingeführten Zwischenbandzustände eine Ausdehnung bis zu 1,4 eV oberhalb der Valenzbandkante erfahren (Abb.: 5.18). Die Defektdichte im Leitungs- und Valenzband, wie auch die Zahl der Oberflächendefekte hat sich, aufgrund der aus den kohlenstoffhaltigen Molekülen und koks-ähnlichen Clustern resultierenden Kristall-Gitterstörungen, deutlich erhöht. Als unmittelbare Folge davon ist der intra- und interpartikuläre Ladungstransport im C-TiO_2 gestört und es erhöht sich die Rekombinationswahrscheinlichkeit für die photogenerierten Ladungsträger (Kapitel 3.1.3). Unter Bestrahlung mit UV-Vis-Licht kommt es im C-TiO_2 -Kristallit zwar zur Generation von quasifreien Ladungsträgern im Valenz- und Leitungsband (g_1 , Abb.: 5.26), wie auch in den Zwischenbandzuständen (g_2), was die absolute Anzahl an Ladungsträgern gegenüber der undotierten TiO_2 -Elektrode erhöhen sollte. Aber offensichtlich können die in den Defektzuständen erzeugten Ladungsträger nicht zur Photooxidation von H_2O -Molekülen beitragen bzw. rekombinieren wieder äußerst schnell. So zeigten die C-TiO_2 -Elektroden äußerst geringe Photoströme, kein Photostrom-korreliertes O_2 -MS-Signal und vergleichsweise kleine SPV-Signale. Da ein thermisch aktivierter Übergang eines Defektelektrons in einen besetzten Quantenzustand höherer Energie um so wahrscheinlicher ist, je größer deren Anzahl ist, wird angenommen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der internen Relaxation von Ladungsträgern aus dem Valenzband in Zwischenbandzustände für die C-TiO_2 -Elektroden unter Bestrahlung mit UV-Vis-Licht stark ansteigt (k_3). Obwohl die positive Ladung bei der „internen“ Oxidationsreaktion erhalten, verliert sie doch deutlich an Oxidationskraft (Kapitel 3.4.1). Wenn also gilt $k_3 \gg k_1, k_2$, ist eine Photooxidation von Wasser auch unter UV-Licht nicht mehr möglich. Wassermoleküle können dann auch nicht mehr als Trap für Defektelektronen wirken, was den fehlenden Einfluss der Luftfeuchte auf die SPV-Transienten und die generell sehr kleinen SPV-Signale erklären kann. Auf-

grund der erhöhten Ladungstransfer-Geschwindigkeitskonstanten zu oberflächenadsorbierten HCOOH-Molekülen ist jedoch weiterhin eine UV-Photooxidation von Methansäure möglich ($k_5 \geq k_3$) und ferner ergibt sich aus der breiteren Verteilung der HCOOH-Donorzustände die Möglichkeit eines isoenergetischen Elektronentransfers aus Defektzuständen (k_4). Dieser ist jedoch, aufgrund eines angenommenen diskontinuierlichen Nachtransports von Defektelektronen auf die vielen Zustände unterschiedlicher Energie, langsam. Das die Dotierung mit Kohlenstoff die photokatalytische Aktivität von TiO_2 positiv wie auch negativ beeinflussen kann, wurde auch von anderen Forschungsgruppen beobachtet. H. Itoh et al. beschreibt z.B. eine Abnahme der Methylenblau-Abbaurrate sobald der Kohlenstoffgehalt auf einen Wert $> 1 * 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ansteigt ($3 * 10^{-7} \text{ at\%}$) [71] und M.R. Hoffmann beobachtete eine ausbleibende OH-Radikalbildung an Weißlicht beleuchteten, hochdotierten N- TiO_2 -Pulvern [61]. Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Photooxidation von Wasser Defektelektronen in O-2p Zuständen bedarf (Valenzband TiO_2), um Sauerstoff-Radikale, wie z.B. $Ti-O\bullet$ und $OH\bullet$, erzeugen zu können. Zwischenbandzustände die in hoher Anzahl und energetisch breiter Verteilung innerhalb der TiO_2 -Bandlücke vorliegen ($E_{VB}-E > 0,5 \text{ eV}$), reduzieren die Oxidationskraft des TiO_2 unter UV- und unter Weißlicht-Beleuchtung, da im Fall der C- TiO_2 -Elektroden eine schnelle Relaxation von Defektelektronen in höher gelegene Zwischenbandzustände angenommen wird. Das aufgestellte Modell ist in der Lage die für die C- TiO_2 -Elektroden aufgetretenen Veränderungen in den UV-Vis-Photostrom- und den SPV-Messungen qualitativ zu erklären.

g) Zusammenfassung C- TiO_2 -Elektroden

Photoelektroden, die aus stark (2,98 wt%) und schwach (0,42 wt%) Kohlenstoff-dotierten TiO_2 -Pulvern hergestellt wurden, zeigten gegenüber undotierten TiO_2 -Vergleichselektroden eine größerer BET-Oberfläche, kleinere Porengrößen, eine abweichende Elektroden-Morphologie, kleinere SPV-Signale und deutlich kleinere UV-Vis-Photoströme in Experimenten mit 0,5M Schwefelsäure und 1M Methansäure. Unter reinem Weißlicht wurden für die C- TiO_2 -Elektroden nur in Gegenwart von Methansäure signifikante Photostromdichten von $\approx 35 \frac{\mu A}{\text{cm}^2}$ detektiert. Eine Sauerstoffentwicklung konnte weder unter Weißlicht, noch unter UV-Vis-Licht mit dem MS-Spektrometer nachgewiesen werden. Dies kann einerseits einer zu geringen Nachweisempfindlichkeit geschuldet sein, oder aber aus einem Wechsel in der Kinetik des Reaktionsmechanismus photoangeregter Defektelektronen resultieren. Die Unterschiede in der Reaktivität der TiO_2 - und C- TiO_2 -Oberfläche mit Wassermolekülen wurden auch anhand von SPV-Messungen deutlich. Diese belegen ferner, dass die Dotierung mit Kohlenstoff energetisch tiefe Defekte ($E_{VB}-E_{Trap} \leq 1,4 \text{ eV}$) in hoher Anzahl und einer breiten energetischen Verteilung erzeugt. Zur Erklärung der veränderten photokatalytischen Aktivität der C- TiO_2 -Elektroden wurde ein Modell aufgestellt, das als Kernelement eine erhöhte Ladungsträgerrekombination und eine schnelle Relaxation von UV-Licht photogenerierten Defektelektronen in Zustände oberhalb der Valenzbandkante annimmt. Es wird postuliert, dass die Photooxidation von Wasser Defektelektronen in O-2p Zuständen bedarf (Valenzband TiO_2), um Sauerstoff-Radikale, wie z.B. $Ti-O\bullet$ und $OH\bullet$, erzeugen zu können. Da sich die natürlichen Oberflächen-Defektzustände in TiO_2 -P25-Elektroden

(Luft) nur bis zu einer Energie von $E_{VB}-E_{Trap}\leq 0,5$ eV erstrecken, sollte dies zusammen mit dem Standardredoxpotential der radikalischen Oxidation von Wasser mit 2,42 V/NHE [20] als Grenze für zukünftige Dotierungen von TiO_2 angesehen werden, um eine Photooxidation von Wasser weiter gewährleisten zu können.

5.2.2 Übergangsmetall-dotierte TiO_2 -Elektroden

Zur Ausweitung des Absorptionsbereiches von TiO_2 in den Weißlichtbereich hinein werden in der Literatur mehrere Strategien verfolgt. Der klassische Weg beruht auf einer Dotierung mit Metallkationen. Beispiele sind z.B. die Dotierung mit Chrom, Antimon, Kupfer und Nickel [57], mit Cobalt, Nickel, Mangan, Vanadium [58], Molybdän [59], Eisen, Rhodium, Osmium [91][238], mit Ruthenium, Gallium, Aluminium [238] sowie Palladium, Platin und Neodymium [60]. Typischerweise wurden Dotierkonzentrationen zwischen 0,1 und 5 at% gewählt. Bei binären Kristallverbindungen, wie z.B. dem TiO_2 , muss jedoch beachtet werden, dass das Kation bereits in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt und dass sowohl Kation- als auch Anion-Gitterpositionen durch die Dotierung beeinflusst werden können. Werden z.B. fünfwertige Kationen in das TiO_2 -Gitter eingebaut, kann die zusätzliche positive Ladung durch Titan-Fehlstellen (V_{Ti} , 1 Kation-Fehlstelle auf vier Me^{5+} -Ionen) oder aber durch Anionen-Fehlstellen (V_O , 1 Anion-Fehlstelle auf zwei Me^{5+} -Ionen) neutralisiert¹⁰ werden. Ferner kann eine erhöhte Anzahl von Sauerstoff-Atomen im Gitter die zusätzlichen positiven Ladungen neutralisieren. Letzteres bedarf jedoch hoher Energien zur Gitteraufweitung und ist daher i.d.R. eher unwahrscheinlich. Wird in Gedanken ein dreiwertiges Kation in das TiO_2 -Gitter eingeführt, kann die nun fehlende positive Ladung durch eine verringerte Anzahl an Sauerstoffatomen, oder aber durch den Einbau zusätzlicher Ti^{4+} -Ionen auf Zwischengitterplätzen (1 Ti^{4+} -Ion auf 4 Me^{3+} -Ionen) erfolgen. Eine Co-Dotierung, wie z.B. mit Chrom (Cr^{3+}) und Antimon (Sb^{5+}) [57] oder Ruthenium (Ru^{3+}) und Tantal (Ta^{5+}) [238], würde den Vorteil bieten, dass die Ladungsneutralisation durch den Co-Dotanden erfolgen kann und nicht durch Titan- oder Sauerstofffehlstellen im TiO_2 -Gitter geleistet werden muss. Es bleibt für diesen Abschnitt festzuhalten, dass im Fall von Metalloxiden trotz der Einführung eines Dotieratoms mit einem definierten Oxidationszustand mehrere neue energetische Zustände innerhalb der Energielücke des Halbleiters resultieren können.

Eine weitere Strategie beruht darauf andere photo- oder elektrochemisch aktive Verbindungen, wie z.B. Cadmiumsulfid, Wolframtrioxid oder Galliumarsenid, mit der TiO_2 -Matrix zu kombinieren [45][239]. Je nach Abhängigkeit der Domänengröße der Zweitkomponente und je nach Strukturtypus zwischen beiden Materialien (z.B. Core-Shell-Struktur) entspricht die Kombination dann einer photoelektrochemische Zelle (Kapitel 2.3.2.2) oder einer homogenen Festkörpermischung [83]. Zum Abschluss der vorgestellten Modifizierungsmöglichkeiten ist zu erwähnen, dass auch der Einbau von isovalenten Metallkationen förderlich für die photokatalytische Aktivität von TiO_2 sein kann [45].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu allen drei vorgestellten Strategien Experimente mit meso-

¹⁰Als Grundbedingung gilt die Ladungsneutralität im Halbleiter.

porösen TiO_2 - und TiO_2 -P25-Elektroden durchgeführt. So wurden z.B. die mesoporösen m- TiO_2 -Elektroden mit Eisen (Fe), Zinn (Sn), Ruthenium (Ru), Vanadium (V), Tantal (Ta) und Europium (Eu) dotiert (Tab.: 5.10) und TiO_2 -P25: RuO_2 -Kompositelektroden in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen hergestellt und untersucht. Für die mesoporösen TiO_2 -Elektroden wurden zu den ausgewählten Dotierungen noch keine Veröffentlichung vorgefunden. Die Dotierkonzentration wurde mit 1 mol% einmal bewusst klein und mit 10 mol% einmal bewusst groß gewählt, um die TiO_2 -Matrix zunächst nur gering und später sehr stark zu stören. So sollte zwischen einem Dotier-Effekt und einer ausschließlichen Reaktion der Co-Komponente unterschieden werden. Die Dotanden wurden unter folgenden Gesichtspunkten ausgewählt: bevorzugter Oxidationszustand, Größe der Ionisierungsenergie (energetische Lage des HOMO), Größe des Atomradius und Art der chemischen/(photo)-elektrochemische Reaktivität. Der Einbau von V und Ta folgte dem Ziel einer klassischen Dotierung zur Erzeugung neuer Zustände innerhalb der Bandlücke. Die Sn-Ionen wurden eingesetzt, um ihren Einfluss auf die Grenzfläche zum F: SnO_2 -Rückkontakt zu untersuchen und eventuell verbessern zu können (Analogie zum Rutil-Experiment Kapitel 5.1.1). Die sehr großen Europium-Ionen (Eu^{+2} : 117 pm) wurden ausgewählt, um gezielt Gitterstörungen in der TiO_2 -Matrix hervorzurufen, da bereits eine Veröffentlichung mit dem ebenfalls sehr großen Kation Neodymium (Nd^{3+} : 98 pm) die photokatalytischen Aktivität von TiO_2 -Pulvern im Abbau organischer Farbstoffe deutlich verbesserte [60]. Letztlich wurden die m- TiO_2 -Elektroden mit Eisen und Ruthenium versehen, da ersteres als αFe_2O_3 -Oxid ebenfalls in der Lage ist Wasser zu photooxidieren und zusätzlich eine um 0,8 eV kleinere Bandlücke als TiO_2 besitzt und letzteres ein guter Katalysator für die Elektrolyse von Wasser ist.

Dotand	Konzentration	Ausgangsverbindung	Summenformel
Fe	1 mol%	8,54 mg $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Fluka)	$Fe_{0,01}Ti_{0,99}O_2$
Ru	1 mol%	6,55 mg $RuCl_3$ (Fluka)	$Ru_{0,01}Ti_{0,99}O_2$
Sn	1 mol%	8,23 mg $SnCl_4$ (Aldrich)	$Sn_{0,01}Ti_{0,99}O_2$
Ta	1 mol%	11,31 mg $TaCl_5$ (Aldrich)	$Ta_{0,01}Ti_{0,99}O_2$
	10 mol%	113,1 mg $TaCl_5$ (Aldrich)	$Ta_{0,10}Ti_{0,90}O_2$
Eu	1 mol%	14,09 mg $Eu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Fluka)	$Eu_{0,01}Ti_{0,99}O_2$
	10 mol%	140,9 mg $Eu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Fluka)	$Eu_{0,10}Ti_{0,90}O_2$
V	1 mol%	4,97 mg $VCl_2 \cdot 2H_2O$ (Aldrich)	$V_{0,01}Ti_{0,99}O_2$
	10 mol%	49,7 mg $VCl_2 \cdot 2H_2O$ (Aldrich)	$V_{0,10}Ti_{0,90}O_2$
Experimentelle Daten zur Hydrolyse und Temperung - Tabelle 5.3			

Tabelle 5.10: Parameter zur Herstellung Metall-dotierter m- TiO_2 -Photoelektroden nach dem EISA-Verfahren [232].

Die Herstellung der dotierten m- TiO_2 -Elektroden erfolgte nach der in Kapitel 5.1.3 vorgestellten EISA-Methode am Max-Planck Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung in Golm/Potsdam, wobei jeweils zur ethanolischen Titantetrachlorid-Lösung die in Tabelle 5.10 angegebene Menge an Metall-Salz zugegeben wurde. Obwohl bisher keine quantitative Analyse der Elektroden-

zusammensetzung durchgeführt wurde, kann anhand der gewählten Reaktionsbedingungen, wie z.B. der Temperung an Luft bei 600°C, und anhand der noch vorzustellenden optischen Messungen, bei Annahme eines homogenen Einbaus der Metallkationen während der Hydrolyse, die folgende Film-Stöchiometrie abgeleitet werden - 1 mol% Dotierung: $M_{0,01}Ti_{0,99}O_2$ bzw. 10 mol% Dotierung: $M_{0,10}Ti_{0,90}O_2$.

a) Optische Charakterisierung M-mTiO₂

Abbildung 5.27 zeigt das Transmissionsspektrum einer undotierten m-TiO₂-Probe (Graph b) zusammen mit den Spektren der 1 mol%- und der 10 mol%-dotierten m-TiO₂-Proben (Graph b-g). Auffallenderweise zeigten alle dotierten m-TiO₂ Schichten im Wellenlängenbereich 450-700 nm eine höhere Transmission als die undotierte m-TiO₂-Probe. Für die Wellenlängen <420 nm kehrte sich das Verhältnis jedoch um.

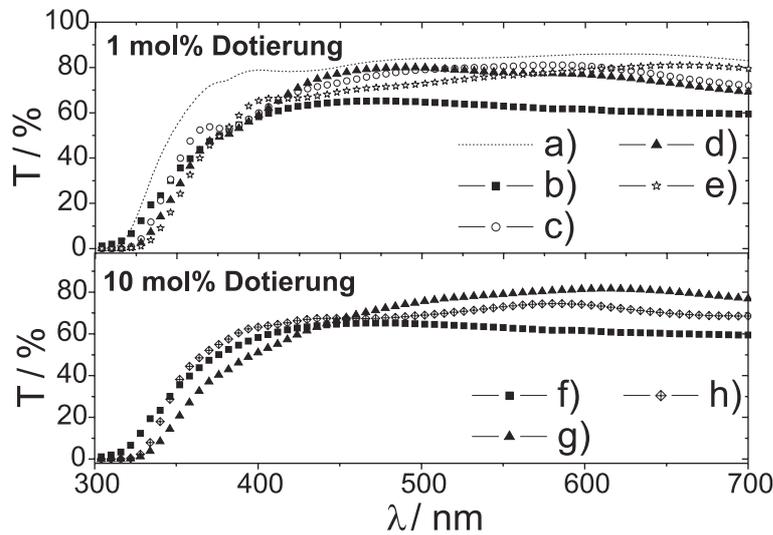


Abbildung 5.27: Transmissionsspektren von 1 mol% und 10 mol% Übergangsmetall-dotierten m-TiO₂-Elektroden. a) Substrat (FTO-Glas), b) m-TiO₂ undotiert, c) 1 mol% Ta, d) 1 mol% V, e) 1 mol% Fe, f) m-TiO₂ undotiert, g) 10 mol% V, h) 10 mol% Eu.

Eine deutliche Verringerung der Band-Bandübergangsenergie (indirekter Übergang) von -0,36 bzw. -0,25 eV wurde für die Eisen (Fe 1 mol%) und die Vanadium (V, 10 mol%) dotierten m-TiO₂-Elektroden gefunden (Tab.: B.2). Eine geringere Absenkung der Bandlückenenergie zeigte die Ruthenium-, Europium- und Tantal-dotierten m-TiO₂-Elektroden mit -0,2; -0,23 bzw. -0,12 eV. Die Erhöhung der Dotierung von 1 auf 10 Molprozent brachte nur für die Vanadium dotierte Probe eine erneute Absenkung der Energielücke um -0,23 eV, für die Tantal- und Europium-dotierten Proben trat dagegen sogar ein gegenteiliger Effekt auf (+0,02; +0,13 eV). Interessanterweise wurden bei allen Proben die direkten Band-Bandübergänge wenig bis gar nicht von der Dotierung beeinflusst (Anhang, Tab.: B.2). Weitere Gemeinsamkeiten sind, dass alle Proben scharfe optische Übergänge und keine ausgeprägten Bandausläufer wie im Fall der C-TiO₂-Elektroden (Abb.: 5.21) zeigten. Im Wellenlängenbereich von 400-430 nm war

der Absorptionskoeffizient α sogar größer als für die Kohlenstoff-dotierten TiO_2 -Elektroden TiO_2 -C1 und TiO_2 -C2. Der theoretisch für eine Photokatalyse nutzbare Absorptionsbereich des AM1.5-Spektrums erweitert sich so für die 10 mol% V- $mTiO_2$ -Elektrode von 2,58 auf 8,34%, was gegenüber der undotierten m- TiO_2 -Photoelektrode einer Verdreifachung entspricht (m- TiO_2 : E_G : 3,35 eV, 2,58% des AM1.5-Spektrums nutzbar). Eine vollständige Übersicht zu den einzelnen optischen Kennwerten befindet sich im Anhang in Tabelle B.2.

b) Photoelektrochemische Charakterisierung M- $mTiO_2$

Die Dunkel- und Photostrom-Spannungskurven der 1 mol% und 10 mol% dotierten M- $mTiO_2$ -Elektroden sind in Abbildung 5.28 und Abbildung 5.29 dargestellt. Jede Elektrode wurde in 0,5M Schwefelsäure vor und nach Zugabe von Methansäure untersucht. Die 10 mol% dotierten Proben wurden zusätzlich mit einem Interferenzfilter im Strahlengang untersucht (K45, T: 410-490 nm, transmittierte Lichtleistung: $35 \frac{mW}{cm^2}$). Im folgenden werden die Ergebnisse zu den einzelnen Dotierungen abschnittsweise vorgestellt und diskutiert.

1) Eisen dotierte m- TiO_2 -Elektroden

Eisen-III-oxid-Photoelektroden ($\alpha-Fe_2O_3$) sind wie auch TiO_2 -Photoelektroden in der Lage Wasser zu photooxidieren [91][92]. Mit einer Bandlückenenergie von nur $\approx 2,2$ eV können diese Photoelektroden jedoch prinzipiell einen viel größeren Bereich des solaren AM1.5-Spektrums absorbieren als TiO_2 -Photoelektroden. Allerdings werden für die $\alpha-Fe_2O_3$ -Elektroden hohe Photostromdichten $> 0,5 \frac{mA}{cm^2}$ erst für stark positive Polarisierungen erreicht ($> 1,06$ V/RHE, Xe-arc: $50 \frac{mW}{cm^2}$ [91]; $> 1,12$ V/RHE, Xe-arc: $100 \frac{mW}{cm^2}$ [92]). Eine der Ursachen dafür ist die positive Lage der $\alpha-Fe_2O_3$ -Leitungsbandkante relativ zum NHE-Potential. Die unter Hinzuziehung des Flachbandpotentials von $+0,18$ V/SCE bei pH=0 [91] bestimmte Energiedifferenz beträgt $+0,42$ eV. Desweiteren sind nach Aussagen von C.J. Sartoretti et al. die geringen Ladungsträgertransferraten sowie hohe Elektron-Defektelektron Rekombinationsraten dafür verantwortlich, dass erst bei vergleichsweise starker Polarisierung hohe Photostromdichten erzielt werden [92]. Die Umwandlungseffizienz von Licht zu Strom wurde von S.U. Khan et al. für $\alpha-Fe_2O_3$ -Elektroden zu 1,84% bestimmt ($+1,26$ V/RHE, Photooxidation von Wasser)[91]. Ein Nachteil von $\alpha-Fe_2O_3$ -Elektroden ist ihre Korrosionsanfälligkeit, die u.a. an den vergleichsweise hohen Dunkelströmen von $0,25 \frac{mA}{cm^2}$ bei Potentialen $> 1,6$ V/RHE erkenntlich wird [91]. Untersuchungen zu Eisen dotierten Titandioxid-Pulvern wurden ausführlich von P. Triggs zusammengefasst [238]. Demnach können innerhalb der TiO_2 -Matrix sowohl Fe^{2+} , als auch Fe^{3+} -Ionen vorliegen, wobei erstere Zustände nahe der Leitungsbandkante ($-4,3$ eV vs. E_{vac}) und letztere Zustände nahe der Valenzbandkante ausbilden ($-7,4$ eV vs. E_{vac}). Der Ionenradius der Fe^{3+} -Ionen (65 pm) wäre dem der Ti^{4+} -Ionen (61 pm) aber bedeutend ähnlicher als der der Fe^{2+} -Ionen (78 pm). Die Gegenwart von Eisen-Kationen kann ferner die Ausbildung von Sauerstoff-Fehlstellen (V_O) und Titan-Zwischengitterplatzbesetzungen (Ti-Interstitials) im TiO_2 -Kristall bedingen. Die in dieser Arbeit untersuchten Fe- $mTiO_2$ -Photoelektroden zeigten bereits während der Dunkelstrommessung charakteristisch wiederkehrende Stromsignale in Form eines kathodischen

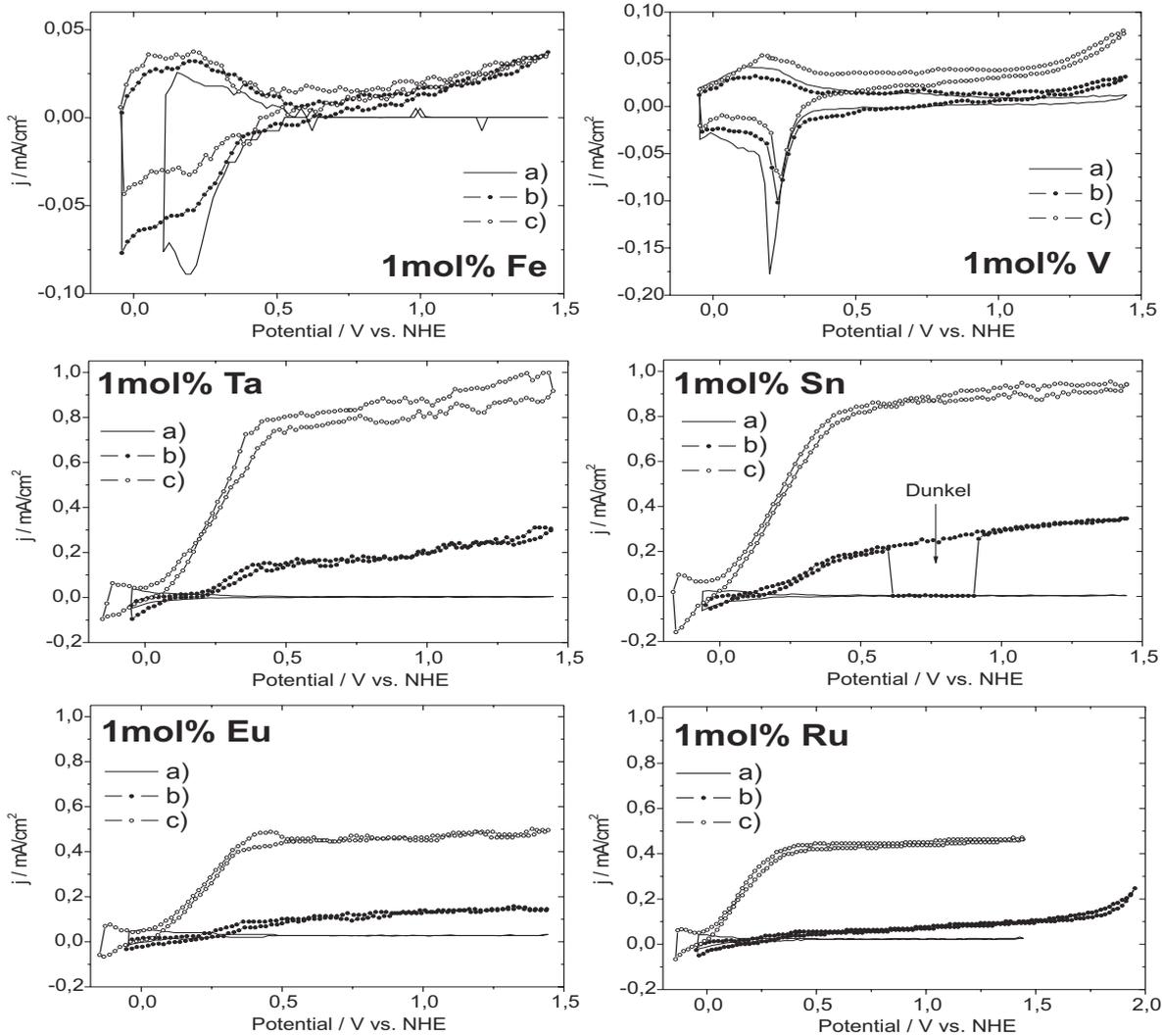


Abbildung 5.28: Dunkel- und Photostrom-Spannungskennlinien von 1 mol% dotierten $m\text{-TiO}_2$ -Elektroden. Für die Fe- und die V-dotierte $m\text{-TiO}_2$ -Elektrode wurde die Auflösung der y-Achse erhöht. a) jeweils Dunkelmessung $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$, b) jeweils $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$, UV-Vis-Licht, c) jeweils $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + \text{HCOOH}$, UV-Vis-Licht.

Stromes zwischen 0,5 und 0,1 V/NHE (Potentialrückscan) und eines anodischen Stromes zwischen 0,1 und 0,53 V/NHE (Fe, Graph a, Abb.: 5.28). Das Halbstufenpotential des kathodischen Stromes wurde zu 0,22 V/NHE bestimmt. Da der Ladungsfluss (Integration über die Peakfläche) des anodischen Stromes deutlich kleiner war als der des kathodischen Stromes, kann von einer partiell irreversiblen Reduktionsreaktion ausgegangen werden. Es liegt nahe, eine Reduktion von Fe^{3+} - zu Fe^{2+} -Ionen anzunehmen. Das Standardredoxpotential (SRP) für diese Reaktion beträgt +0,77 V/NHE [20]. Da jedoch für Reduktionsreaktionen an F:SnO_2 - bzw. TiO_2 -Elektroden Überspannungen existieren, kann dies eine Erklärung für die starke Verschiebung des Halbstufenpotentials sein. Diese These wird ferner durch Experimente mit unbeschichteten und mit TiO_2 -P25 beschichteten FTO-Elektroden in schwefelsaurer, 0,1M $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Sulfatlösung gestützt, bei denen ebenfalls asymmetrische Dunkelstrom-Spannungskurven und eine Dominanz von kathodischen Strömen im Potentialbereich 0-0,54 bzw. 0-0,58 V/NHE beobachtet

wurde. Unter Beleuchtung mit UV-Vis-Licht verkleinerten sich die kathodischen und vergrößerten sich die anodischen Ströme (Graph b, Abb.: 5.28). Für Potentiale größer 0,6 V/NHE wurde ein kontinuierlich ansteigender anodischer Photostrom beobachtet. Im Vergleich zu einer undotierten $m\text{-TiO}_2$ -Elektrode (mTi4) und im Vergleich zu einer TiO_2 -P25-Photoelektrode haben sich die Photostromdichten der Fe- $m\text{TiO}_2$ -Photoelektroden jedoch deutlich verkleinert (Tab.: 5.11).

Probe		d [μm]	j_{photo} [$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]	j_{photo} [$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]
			<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>
Th28	P25	0,31	0,26	-0,743	0,16	2,28	1,22	-0,792	0,82	11,17
mTi4	m- TiO_2	0,19	0,186	-0,675	0,20	3,0	0,853	-0,745	1,0	13,65
Th22	Fe - $m\text{TiO}_2(1)$	0,21	0,012	-0,318	0,014	0,2	0,013	-0,240	0,015	0,2

Tabelle 5.11: j_{photo} -Photostromdichte (0,5 V/NHE); U_{OC} -Leerlaufspannung; RE-Referenzelektrode; d-Schichtdicke; EQE-externe Quanteneffizienz ($1\mu\text{m}$, EQE-A λ : 300-1000 nm, EQE-B λ : 300-412 nm); 1-Photooxidation von Wasser; 2-Photooxidation von Methansäure.

Nach Zugabe des organischen Elektronendonators Methansäure vergrößerten sich die anodischen Photoströme Fe- $m\text{TiO}_2$ -Elektroden nur geringfügig und es kam zu einem erneuten Absinken der kathodischen Ströme (Graph c, Abb.: 5.28, Tab.: 5.11). Obwohl die Dotierung mit Eisen zu einer deutlichen Absenkung der Bandlückenenergie führte, trug der erweiterte Absorptionsbereich nicht zu einer Erhöhung der Photoströme bei. Die angenommene interne Redoxreaktionen $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ sollte sich zwar prinzipiell positiv auf die Ladungstrennung auswirken (Trapping der Leitungsband-Elektronen), sie verringert allerdings auch den Anteil derjenigen Elektronen, die den Rückkontakt erreichen können. Diese letzte These wird u.a. durch die Beobachtung gestützt, dass unter UV-Licht-Beleuchtung und der daraus resultierenden Erhöhung der Dichte an quasifreien Ladungsträgern in Leitungs- und Valenzband die kathodischen Ströme erneut absanken. Als Photoelektrode ist das hier untersuchte System Fe- $m\text{TiO}_2$ daher nicht von Vorteil. Ähnliche Ergebnisse wurden jedoch auch mit Eisen-dotierten TiO_2 -Pulvern von W. Zhang et al. publiziert [240]. Bei Dotier-Konzentrationen größer 2 at% verschlechterte sich der photokatalytische Abbau von Methylorange signifikant.

II) Zinn dotierte $m\text{-TiO}_2$ -Elektroden

Aufgrund der Temperung der Sn- $m\text{TiO}_2$ -Elektroden bei 600°C an Luft ist anzunehmen, dass die Zinn-Ionen mit ihrem häufigsten Oxidationszustand +4 in der TiO_2 -Matrix vorliegen. Der Ionenradius eines solchen, oktaedrisch koordinierten Sn^{+4} -Kations beträgt 69 pm und ist damit 8 pm (+11%) größer als das ebenfalls oktaedrisch koordinierte vierwertige Ti^{+4} -Kation mit einem Durchmesser von 61 pm. Die in diesem Fall isovalent zu den Titan-Kationen eingebauten Zinn-Ionen bedürfen daher keiner Ladungsneutralisation innerhalb der TiO_2 -Matrix. Änderungen in den optischen und elektronischen Eigenschaften würden dann allein aus einer Gitteraufweitung- bzw. Gitteranpassung an den F: SnO_2 -Rückkontakt resultieren.

Probe		d [μm]	j_{photo} [$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]	j_{photo} [$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]
			<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>
Th28	P25	0,31	0,26	-0,743	0,16	2,28	1,22	-0,792	0,82	11,17
mTi4	m-TiO ₂	0,19	0,186	-0,675	0,20	3,0	0,853	-0,745	1,0	13,65
Th21	Sn - mTiO ₂ (1)	0,18	0,193	-0,669	0,225	3,1	0,842	-0,74	0,99	13,5

Tabelle 5.12: j_{photo} -Photostromdichte (0,5 V/NHE); U_{OC} -Leerlaufspannung; RE-Referenzelektrode; d-Schichtdicke; EQE-externe Quanteneffizienz ($1\mu\text{m}$, EQE-A λ : 300-1000 nm, EQE-B λ : 300-412 nm); 1-Photooxidation von Wasser; 2-Photooxidation von Methansäure.

Letztgenanntes beschreibt das Ziel dieser Dotierung. Die Dunkelstromkurven der untersuchten Sn-mTiO₂-Elektroden zeigten keine signifikanten Signale, abgesehen von kleinen kathodischen und kleinen anodischen Strömen ($<0,02 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$) unmittelbar am Potentialumkehrpunkt -0,05 V/NHE (Sn, Graph a, Abb.: 5.28). Unter Bestrahlung mit UV-Vis-Licht wurden in 0,5M H₂SO₄ und in 0,5M HCOOH/ 0,5M H₂SO₄ geringfügig höhere Photoströme gefunden als für die undotierte m-TiO₂-Elektrode mTi4 (Tab.: 5.12). Zudem verschob sich das Photostrom-Onsetpotential um 0,06 V zu kleineren Potentialen auf nunmehr 0,19 V/NHE (0,5M H₂SO₄, j :0,05 $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$). Aus den erhöhten Photostromdichten (3,7%) und der Verschiebung des Photostrom-Onsetpotentials zu kleineren Potentialen kann geschlussfolgert werden, dass die Zinn-Ionen den Ladungstransport in der Elektrode bzw. durch die Grenzfläche TiO₂:Rückkontakt verbessern.

III) Ruthenium dotierte m-TiO₂- und RuO₂:TiO₂-Kompositelektroden

Im folgenden Abschnitt werden nicht nur die Ergebnisse der Ruthenium dotierten m-TiO₂-Elektroden, sondern auch die Ergebnisse von den hergestellten RuO₂:TiO₂-Komposit-Elektroden vorgestellt und diskutiert. Die Komposit-Elektroden wurden aus einer Mischung von kristallinen RuO₂- (Fluka) und TiO₂-Partikeln (P25) in den Mischungsverhältnissen 1:1, 1:3 und 1:6 nach dem Doctorblade Verfahren hergestellt (Kapitel 4.1). Auch eine ausschließliche Oberflächenmodifikation einer zuvor gesinterten TiO₂-P25 Elektrode mit ethanolischer RuCl₃-Lösung wurde versucht. Dazu wurde die TiO₂-P25-Elektrode 3x in 1M ethanolischer RuCl₃-Lösung eingetaucht und dann nochmals 1h an Luft bei 450°C getempert. Für Vergleichsmessungen wurde ferner eine RuO₂:Nafion-Elektrode hergestellt, indem ein FTO-Glas-Substrat mit 2 wt% Nafion-Lösung benetzt und im Anschluss mit fein gemahlene RuO₂-Partikeln bedeckt und 6 Min. bei 100°C an Luft getempert wurde.

Ruthenium kann in den Oxidationsstufen +2 bis +8 auftreten. Je nach Anzahl der Valenzelektronen ist der Kationenradius kleiner (Ru⁵⁺-Ru⁸⁺) oder größer (Ru²⁺-Ru⁴⁺) als der der Ti⁴⁺-Kationen. Eine Inkorporation von Ruthenium in einen Photokatalysator ist deswegen interessant, da reines Ruthenium-IV-oxid (RuO₂) in der Lage ist, als Elektrokatalysator Wasser mit vergleichsweise geringen Überspannungen zu elektrolysieren (siehe auch Tab.: 2.3)[100][194]. In der Theorie sollen nun die im TiO₂ photogenerierte Defektelektronen die in die TiO₂-Matrix integrierten Ru-Ionen stufenweise aufoxidieren, bis diese, nach Erreichen ihres höchsten Oxidationszustandes +8, unter O₂-Freigabe in ihren Ausgangs-Oxidationszustand +4 zurück-

reagieren. Da Rutheniumdioxid in einer dem TiO_2 -Rutil ähnlichen Kristallstruktur kristallisiert, wird eine gute Anbindung an das TiO_2 -Gitter erwartet. Nach einem Übersichtsartikel von P. Triggs wurden in TiO_2 -Rutil-Kristalliten Ruthenium-Kationen sowohl isovalent auf Ti^{4+} -Kationenplätzen, als auch als Ru^{3+} - und Ru^{5+} -Kationen eingebaut vorgefunden [238]. Letztere bedingen die Ausbildung von Ti- und O-Gitterdefekte zur Ladungsneutralisationen. Gleichfalls wird jedoch auch eine Ladungsträgerkompensation zwischen Ru^{3+} und Ru^{5+} -Kationen diskutiert [238]. Für die $RuO_2:TiO_2$ -Kompositelektroden muss ferner beachtet werden, dass reines Ruthenium-IV-oxid im Gegensatz zu Titandioxid ein metallisches Verhalten zeigt und dementsprechend viele Oberflächenzustände und eine deutlich höhere Leitfähigkeit besitzt (R_{spz} : $< 5 \cdot 10^{-5} \Omega cm$ [20]). Die Dunkelströme der 1 mol% dotierten Ru- $mTiO_2$ -Elektroden waren mit Werten $< 25 \frac{\mu A}{cm^2}$ klein (Ru, Graph a, Abb.: 5.28). Im untersuchten Potentialbereich von -0,05 bis 1,5 V/NHE wurde keine (Dunkel)-Elektrolyse von Wasser beobachtet. Wie schon bei der Sn- $mTiO_2$ Elektroden traten allein in der Nähe des Potentialumkehrpunktes bei -0,04 V/NHE geringfügig größere kathodische und anodische Ströme auf ($40 \frac{\mu A}{cm^2}$). Unter UV-Vis-Licht wurde ein kleiner anodischer Photostrom für Potentiale $> 0,4$ V/NHE beobachtet (0,5M H_2SO_4), der nach Zugabe von Methansäure um den Faktor 8 anstieg (Abb.: 5.28, Tab.: 5.13). Im Vergleich zur undotierte m- TiO_2 -Elektrode mTi4 fiel jedoch, insbesondere in rein schwefelsaurer Lösung, der Anstieg des Photostromes deutlich flacher aus, verschob sich Photostrom-Onsetpotential zu noch positiveren Potentialen und verringerte sich die Photostromdichte um den Faktor 2-3 (H_2SO_4 bzw. HCOOH). Für Potentiale größer +1,7 V/NHE wurde in schwefelsaurer Lösung ein erneuter Anstieg eines anodischen Stromes beobachtet, der mit einer beginnenden Elektrolyse von Wasser in Zusammenhang gebracht wird.

Probe		d [μm]	j_{photo} [$\frac{\mu A}{cm^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]	j_{photo} [$\frac{\mu A}{cm^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]
			<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>
Th28	P25	0,31	0,26	-0,743	0,16	2,28	1,22	-0,792	0,82	11,17
mTi4	m- TiO_2	0,19	0,186	-0,675	0,20	3,0	0,853	-0,745	1,0	13,65
Th23	Ru - $mTiO_2$ (1)	0,20	0,056	-0,684	0,065	0,9	0,445	-0,740	0,50	7,15
TR2	$RuO_2:TiO_2$ (1:3)	1,1	0,059	-0,584	0,013	0,19	-	-	-	-
TR3	$RuO_2:TiO_2$ (1:6)	1,4	0,117	-0,623	0,027	0,37	-	-	-	-

Tabelle 5.13: j_{photo} -Photostromdichte (0,5 V/NHE); U_{OC} - Leerlaufspannung; RE-Referenzelektrode; d-Schichtdicke; EQE-externe Quanteneffizienz ($1\mu m$, EQE-A λ : 300-1000 nm, EQE-B λ : 300-412 nm); 1-Photooxidation von Wasser; 2-Photooxidation von Methansäure.

Die $RuO_2:TiO_2$ -Kompositelektroden zeigten ein ähnliches elektrochemisches Verhalten wie die Ru- $mTiO_2$ -Elektroden. Sobald Anteile von RuO_2 in der Elektrode vorhanden waren, verringerten sich die Photoströme für die Photooxidation von Wasser stark. Aufgrund des höheren Ru-Anteils und der Mikrokristallinität des RuO_2 sanken die Photoströme hier noch deutlicher ab (Tab.: 5.13). Für RuO_2 -Konzentration ≥ 50 wt% konnte überhaupt kein Photostrom mehr detektiert werden. Dafür verringerte sich jedoch mit ansteigendem Ru-Anteil die Überspannung für die Elektrolyse von Wasser (1:6-Elektrode: 1,48 V/NHE; 1:3-Elektrode: 1,45

V/NHE; RuO_2 :Nafion: 1,39 V/NHE, je $j=0,05 \frac{mA}{cm^2}$, pH 1). Die Sauerstoffentwicklung der Elektrolyse von Wasser war dabei so stark, dass sie auch mit dem MS-Spektrometer verfolgt werden konnte. Zusammenfassend ist zu sagen, dass eine Erhöhung des Photostromes durch eine RuO_x -gestützte Photooxidation von Wasser weder für die $Ru-mTiO_2$ -, noch für die $RuO_2:TiO_2$ -Kompositelektroden beobachtet werden konnte. In allen Elektroden sank der UV-Licht-Photostrom im Vergleich zu einer undotierten $m-TiO_2$ - bzw. TiO_2 -Elektrode ab. Photogenerierte Elektronen sind demnach nur noch bedingt in der Lage den Rückkontakt der Elektrode zu erreichen. Diese Beobachtung kann jedoch nicht auf einen schlechten Ladungstransport innerhalb der $RuO_2:TiO_2$ -Schicht zurückgeführt werden, da unter starker Polarisierung die (Dunkel)-Elektrolyse von Wasser mit Stromdichten $>0,25 \frac{mA}{cm^2}$ beobachtet wurde. Vielmehr ist eine stark erhöhte Elektron-Defektelektron Rekombination in der Elektrode wahrscheinlich. Dafür spricht, dass bei schnellen Ladungstransferreaktionen, wie z.B. die Photooxidation von Methansäure, durchaus noch hohe Photostromdichten für die $Ru-mTiO_2$ -Elektroden beobachtet wurden. Verläuft der Ladungstransfer durch die Grenzfläche Halbleiter:Elektrolyt jedoch langsam, dominiert die Ladungsträgerrekombination, was u.a. auch an der Verschiebung des Photostrom-Onsetpotentials zu positiveren Potentialen sowie an der starken Verringerung des Photostrom-Anstieges ersichtlich ist. Als Ursachen für die erhöhte Ladungsträgerrekombination kommen mehrere Möglichkeiten in Betracht. Erstens erzeugen nach P. Triggs, die in $Ru_xTi_{1-x}O_2$ vorhandenen Ru^{3+} und Ru^{5+} -Kationen Defektzustände innerhalb der TiO_2 -Bandlücke [238]. Zweitens besitzen RuO_2 -Kristallite, aufgrund ihres metallischen Charakters, eine hohe Zahl an Oberflächenzuständen die bei Kontakt mit TiO_2 -Grenzflächen eine besonders schnelle Relaxation photogenerierter Ladungsträger aus dem TiO_2 -Leitungsband in das TiO_2 - bzw. RuO_2 -Valenzband ermöglichen.

IV) Tantal dotierte $m-TiO_2$ -Elektroden

Tantaloxide liegen oft in einer perovskitartigen Kristallstruktur $M^{+2}M^{+4}O_3$ mit einem einwertigen und einem fünfwertigen Kation vor (siehe auch Tab.: 2.2). Aber auch das binäre Tantal-V-oxid Ta_2O_5 ist bekannt und wurde bereits hinsichtlich seiner photokatalytischen Eigenschaften ausführlich untersucht [241]. Die energetische Position der d-Orbitale der Ta^{5+} -Ionen ist bei diesem Oxid mit -3,93 bis -4,03 eV vs. E_{vac} stark negativ in Bezug auf das NHE-Potential mit -4,50 eV vs. E_{vac} [241]. Wird diese Oxidationsstufe +5 für die Tantal-Kationen in den dotierten $m-TiO_2$ -Elektroden angenommen, sollten die neu eingeführten Zustände innerhalb des TiO_2 -Leitungsbandes liegen. Darüber hinaus ist eine Kompensation der zusätzlichen positiven Ladung in der TiO_2 -Matrix durch Sauerstofffehlstellen und z.T. auch durch Titan-Kationenfehlstellen wahrscheinlich [238]. Im Ionenradius unterscheiden sich die Ta^{+5} (64 pm) und die Ti^{4+} -Kationen (61 pm) nur geringfügig voneinander, wenn sie in einem oktaedrischen Ligandenfeld koordiniert vorliegen. Die untersuchten 1 mol% und 10 mol% Tantal-dotierten $m-TiO_2$ Elektroden zeigten in den Dunkelstrommessungen im Potentialbereich 0,2-1,4 V/NHE keine signifikanten Stromsignale (jeweils Graph a, Abb.: 5.28 u. 5.29). Allein in unmittelbarer Nähe des Potentialumkehrpunktes bei -0,05 V/NHE traten kleine kathodische und anodische Strom-

flüsse auf ($j < 0,04 \frac{mA}{cm^2}$). Für die 10 mol% dotierte Elektrode waren diese Ströme erhöht ($0,07 \frac{mA}{cm^2}$). Unter Beleuchtung mit UV-Vis-Licht konnten für die 1 mol% und die 10 mol% dotierten Elektroden hohe anodische Photoströme in der Photooxidation von Wasser und in der Photooxidation von Methansäure verzeichnet werden (Tab.: 5.14). Ein Vergleich zwischen 1 und 10 mol% dotierten Proben zeigt, dass für Potentiale $< 0,5$ V/NHE mit den 1 mol% Proben die größeren Photostromdichten, im Potentialbereich $> 0,5$ V/NHE jedoch für die 10 mol% dotierten Elektroden die größeren Photostromdichten erzielt wurden. Der Dotierungsgrad hatte auch einen Einfluss auf die Lage der Photostrom-Onsetpotentiale (1 mol%: 0,258 V/NHE; 10 mol%: 0,40 V/NHE; $0,05 \frac{mA}{cm^2}$, 0,5M H_2SO_4). Im Vergleich zur undotierten m- TiO_2 -Elektrode mTi4 wurde mit den 10 mol% dotierten Ta-m TiO_2 Elektroden für Potentiale größer 0,5 V/NHE eine um durchschnittlich 16% höhere Photostromdichte gefunden. Für kleinere Potentiale dominieren dagegen die undotierten m- TiO_2 Elektroden. Eine Messung bei simuliertem Weißlicht (Interferenzfilter K45) lieferte keine Photoströme, auch dann nicht wenn Methansäure zugegen war (Graph d, Abb.: 5.29).

Probe		d [μm]	j_{photo} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]	j_{photo} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]
			<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>
Th28	P25	0,31	0,26	-0,743	0,16	2,28	1,22	-0,792	0,82	11,17
mTi4	m- TiO_2	0,19	0,186	-0,675	0,20	3,0	0,853	-0,745	1,0	13,65
Th34	Ta - m TiO_2 (1)	0,20	0,152	-0,625	0,17	2,45	0,805	-0,70	0,94	12,9
Th38	Ta - m TiO_2 (10)	0,19	0,142	-0,475	0,16	2,25	0,730	-0,545	0,85	11,7

Tabelle 5.14: j_{photo} -Photostromdichte (0,5 V/NHE); U_{OC} -Leerlaufspannung; RE-Referenzelektrode; d-Schichtdicke; EQE-externe Quanteneffizienz ($1\mu m$, EQE-A λ : 300-1000 nm, EQE-B λ : 300-412 nm); 1-Photooxidation von Wasser; 2-Photooxidation von Methansäure.

Die beobachtete Verschiebung des Photostrom-Onsetpotentials für die 10 mol% dotierten Elektroden zeigt, dass durch die Dotierung mit Tantal ein Einfluss auf die elektronische Struktur der Energiebänder im TiO_2 genommen wurde. Die Verschiebung zu positiveren Potentialen ist jedoch unvorteilhaft für den Einsatz als Photoelektrode. Die aus den optischen Messungen ermittelte Absenkung der Bandlückenenergie um 0,13 eV gegenüber den undotierten m- TiO_2 -Elektroden (Tab.: B.2) und die damit einhergehende Ausweitung des Absorptionsbereiches, führte nur für Potentiale $> 0,5$ V/NHE zu höheren Photostromdichten (+16%). Die Experimente zeigen, dass sich eine Dotierung mit Tantal, abgesehen von der Verschiebung des Onset-Potentials bei hoher Dotierkonzentration, nicht negativ auf die photokatalytische Aktivität der TiO_2 -Matrix auswirkt. Da eine Aktivität unter Weißlicht mit der für die Ta-m TiO_2 Elektroden ermittelten Bandlückenenergie von 3,21 eV nicht erwartet werden kann (Tab.: B.2), müssen diesbezüglich neue Wege gefunden werden. Eine Möglichkeit bestünde darin die Tantal-V-oxid-Domänen in Tantaloxinitrid bzw. in Tantalnitrid, die gegenüber Ta_2O_5 deutlich verringerte Bandlückenenergien zeigen (TaON- E_G : 2,5 eV bzw. Ta_3N_5 - E_G : 2,1 eV, Tab.: 2.2), zu überführen [53][241]. Auf diese Art und Weise könnten kontrolliert und mit einer engen energetischen Verteilung Zwischenbandzustände in die Bandlücke von TiO_2 eingeführt werden.

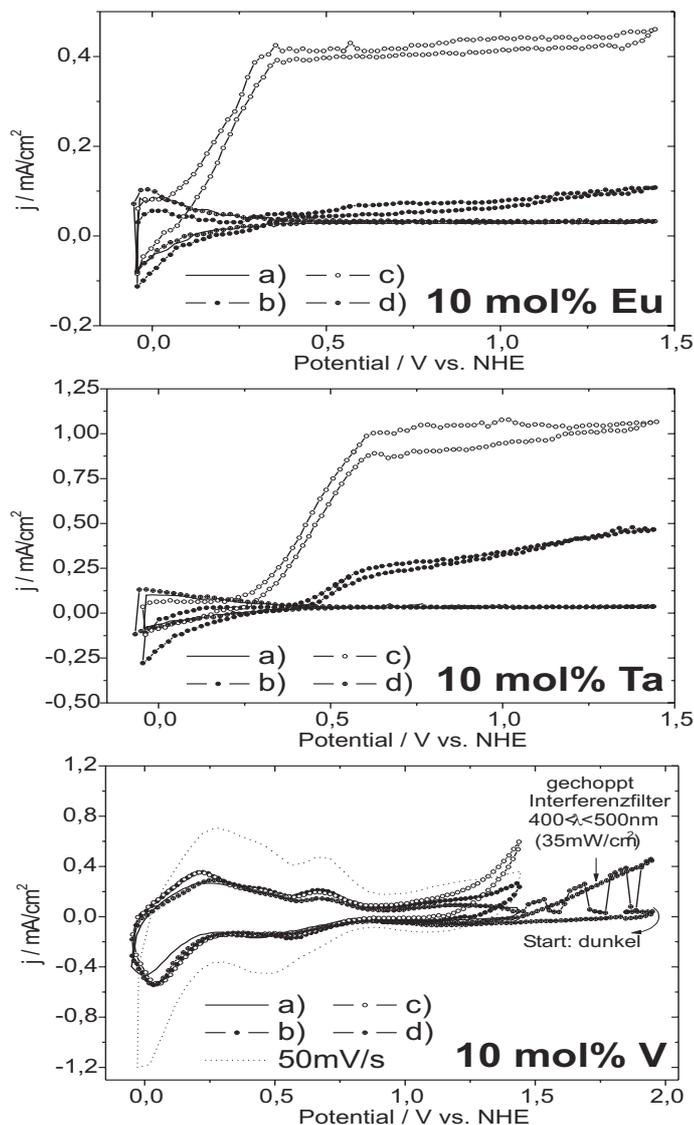


Abbildung 5.29: Dunkel- und Photostrom-Spannungskurven der 10 mol% dotierten $m\text{-TiO}_2$ -Elektroden.

- a) Dunkelmessung $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$
 b) jeweils $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$, UV-Vis-Licht
 c) jeweils $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + \text{HCOOH}$, UV-Vis-Licht
 d) jeweils $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + \text{HCOOH}$, Weißlicht (Interferenz-F. K45, $T:400\text{-}500\text{ nm}$).

V) Europium dotierte $m\text{-TiO}_2$ -Elektroden

M. Barteau beschreibt die Dotierung von TiO_2 mit verschiedenen Elementen aus der Periode der Lanthanoiden und findet für die Dotierung mit Neodymiumionen Nd^{3+} eine verbesserte Photoaktivität von TiO_2 -Pulvern [60]. Die noch größeren Europium-Ionen (Eu^{+2} : 117 pm; Eu^{+3} : 95 pm) wurden daher ausgewählt, um die Auswirkung einer noch stärkeren Gitterstörung zu untersuchen. Die bevorzugten Oxidationszustände von Europium sind +2 und +3. Deren Einbau in das TiO_2 -Gitter kann demnach eine Ladungsneutralisation durch Sauerstoff-Fehlstellen oder aber durch Titan-Interstitials (Zwischengitterplätze) bedingen.

Im Potentialbereich 0,2-1,4 V/NHE zeigten die 1 mol% wie auch die 10 mol% dotierten $\text{Eu-}m\text{TiO}_2$ Elektroden im Dunkeln keine Stromsignale (Graph a, Abb.: 5.28, Abb.: 5.29). Wiederum traten nur unmittelbar am Potentialumkehrpunkt (-0,05 V/NHE) kleine kathodische und anodische Stromdichten auf ($0,035 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$), die sich für die 10 mol% dotierten Elektroden erhöhten ($0,080 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$). Unter Beleuchtung mit UV-Vis-Licht zeigte die 1 mol% dotierte $\text{Eu-}m\text{TiO}_2$ -Elektrode Th32 eine anodische Photostromdichte von $0,10 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ in der Photooxidation von Wasser und von $0,44 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ in der Photooxidation von Methansäure (Tab.: 5.15). Für die 10

mol% dotierte Elektrode Th36 verringerten sich die Photostromdichten unter gleichen Bedingungen auf $0,06 \frac{mA}{cm^2}$ bzw. $0,32 \frac{mA}{cm^2}$ (Tab.: 5.15). Gegenüber der undotierten $m-TiO_2$ -Elektrode mTi4 sind die Photostromdichten deutlich kleiner und es erfolgte zusätzlich für die 10 mol% dotierten Elektroden eine unvorteilhafte Verschiebung der Photostrom-Onsetpotentiale um +176 mV (H_2SO_4) bzw. +40 mV (HCOOH). Auch der Anstieg der Photostromkurve verringerte sich für Eu-dotierten Elektroden signifikant, insbesondere bei der Photooxidation von Wasser. Dies kann als Indiz für eine erhöhte Oberflächenrekombination gelten (Kapitel 3.4.2). Es kann aber auch auf erhöhte Innenwiderstände in der Elektrode bzw. zwischen den einzelnen Kristalliten hindeuten. Schnelle Ladungstransferreaktionen, wie z.B. die Photooxidation von Methansäure, führen bei dieser Dotierung jedoch nach wie vor zu einer Erhöhung der Photostromdichten. Bei den Messungen unter simuliertem Weißlicht (Interferenzfilter K45) konnten mit den Eu- $mTiO_2$ Elektroden jedoch keine Photoströme detektiert werden (Graph d, Abb.: 5.29). Mit der für diese Elektroden ermittelte Bandlückenenergie von 3,12 eV sollte dies jedoch, wenn auch begrenzt, prinzipiell möglich sein (Tab.: B.2).

Probe		d [μm]	j_{photo} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]	j_{photo} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]
			<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>
Th28	P25	0,31	0,26	-0,743	0,16	2,28	1,22	-0,792	0,82	11,17
mTi4	m- TiO_2	0,19	0,186	-0,675	0,20	3,0	0,853	-0,745	1,0	13,65
Th32	Eu - $mTiO_2(1)$	0,17	0,101	-0,650	0,12	1,6	0,443	-0,712	0,52	7,1
Th36	Eu - $mTiO_2(10)$	0,20	0,056	-0,601	0,065	0,9	0,400	-0,665	0,47	6,4

Tabelle 5.15: j_{photo} -Photostromdichte (0,5 V/NHE); U_{OC} -Leerlaufspannung; RE-Referenzelektrode; d-Schichtdicke; EQE-externe Quanteneffizienz ($1\mu m$, EQE-A λ : 300-1000 nm, EQE-B λ : 300-412 nm); 1-Photooxidation von Wasser; 2-Photooxidation von Methansäure.

VI) Vanadium dotierte $m-TiO_2$ -Elektroden

Vanadium kann als Oxid in einer Vielzahl von Oxidationsstufen vorliegen. Bekannte kristalline Vanadiumoxide sind u.a. die Metallo-Tri/Penta und Hexavanadate MV_3O_8 , $M_3V_5O_{14}$ und $M_2V_6O_{16}$, das Vanadium-II-oxid VO, das Vanadium-III-oxid V_2O_3 , das Vanadium-IV-oxid VO_2 und das Vanadium-V-oxid V_2O_5 [84]. Innerhalb der oxidisch getemperten TiO_2 -Matrix sind die Oxidationsstufen +3 bis +5 am wahrscheinlichsten. Nach P. Triggs würden der energetische Zustand des Ions V^{3+} (-5,4 eV vs. E_{vac}) und des Ions V^{4+} (-6,5 eV vs. E_{vac}) innerhalb der Bandlücke von TiO_2 liegen [238], wobei zumindest die energetische Position des V^{4+} -Zustandes noch positiver gelegen wäre, als das Standardredoxpotential (SRP) der Oxidation von Wasser mit -5,73 eV vs. E_{vac}).

Bereits im Dunkeln zeigten die 1 mol%, wie auch die 10 mol% dotierten V- $mTiO_2$ -Elektroden ausgeprägte Stromsignale und hohe Dunkelstromdichten im untersuchten Potentialbereich von -0,05-+1,4 V/NHE (V, jeweils Graph a, Abb.: 5.28 + 5.29). Für die 1 mol% dotierte Elektrode trat bei negativer Potentialvorschubrichtung (PVR) ein scharfer Strompeak (kathodischer Strom) bei +0,2 V/NHE auf, der im Zusammenhang mit dem bei +0,13 V/NHE gefundenen

Strompeak (anodischer Strom, positive Potentialvorschubrichtung) steht. Der für beide Signale annähernd gleich große Ladungsfluss, das Verhältnis der Peakflächen betrug q_-/q_+ : 1,11, deutet auf einen quasi-reversiblen Reaktionsverlauf hin. Das Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) der Reduktionsreaktion wurde zu 0,154 V/NHE bestimmt. Da für eine ungehemmte elektrochemische Reaktion gilt: $E_{1/2} = E^\ominus$ [24], käme als mögliche elektrochemische (Dunkel)-Reaktion die Reduktion von Vanadium-IV-Ionen zu Vanadium-III-Ionen infrage, dessen Standardpotential $E^\ominus VO^{2+}/V^{3+}$ mit 0,337 V/NHE tabelliert ist und das auch experimentell an Metall-Elektroden in 1M Schwefelsäure zu 0,36 V/NHE bestimmt wurde [20][242]. Die hier vorliegende Abweichung von den Literaturwerten kann sich u.a. aus der für FTO- und FTO/TiO_2 -Elektroden bekannten höheren Überspannung, wie sie in dieser Arbeit bereits bei den Eisen dotierten $mTiO_2$ -Elektroden diskutiert wurde, erklären. Unwahrscheinlich ist die Reduktion von V^{3+} zu V^{2+} -Ionen, da das SRP dieser Reaktion mit -0,255 V/NHE [20] bedeutend negativer ist als das ermittelte Halbstufenpotential von 0,154 V (Abb.:). Das SRP für die Oxidation von V^{4+} -Ionen zu V^{5+} -Ionen ist dagegen mit 0,957 V/NHE äußerst hoch und scheidet daher ebenfalls aus [20]. Für die 10 mol% dotierten Elektroden erhöhten sich die Dunkelströme (Graph a, Abb.: 5.29) und die Peaksignale bei vormals +0,2 V/NHE (negative PVR) und +0,13 V/NHE (positive PVR) erschienen nun bei -0,01 bzw. 0,22 V/NHE. Zusätzlich traten sowohl im Vorwärts-, als auch im Rückwärts-Potentialscan neue Stromsignale bei 0,67 V/NHE, 1,2 V/NHE in positiver PVR und bei 1,07 V/NHE und 0,43 V/NHE in negative PVR auf. Ein bei erhöhter Scangeschwindigkeit (von 20 auf 50 mV/s) aufgenommenes CV-Spektrum ließ für alle Peakströme die Stromdichten ansteigen. Zusätzlich kam es für die Peak-Maxima bei -0,01, +0,22 und 0,42 V/NHE zu einer Verschiebung zu positiveren Potentialen. Die Verschiebung einzelner Peakpotentiale in Richtung der Potentialvorschubrichtung bei steigender Potentialsangeschwindigkeit deutet auf einen gehemmten Ladungsaustausch (Durchtrittskontrolle) für diese Teilreaktion hin [24]. Die Verschiebung des Peaksignals bei 0,22 V/NHE betrug 54 mV, was sich gut in die Theorie ($\Delta\varphi_{Peak} = \frac{59}{n}$) für einen Einelektronentransfer ($n=1$), wie er für die Reduktion von V^{4+} zu V^{3+} vermutet wird, einfügt. Da im folgenden das Verhältnis von $\frac{j_{Peak}}{\sqrt{\omega}}$ mit steigender Potentialsangeschwindigkeit (ω) anstieg und ferner das Verhältnis $\frac{j_{Peak-Hin}}{j_{Peak-Rueck}}$ für beide Scangeschwindigkeiten kleiner 1 war, wird ein EC-Mechanismus abgeleitet [24]. Das heißt, dem Ladungstransfer schließt sich eine chemische Reaktion, die teilweise noch umkehrbar (reversibel) ist, an. Für die $V-mTiO_2$ -Elektroden kann sich ein solcher EC-Mechanismus aus der Solvatisierung der zuvor reduzierten V^{3+} -Ionen ergeben. Es bleibt festzuhalten, dass die $V-mTiO_2$ Elektroden im Dunkeln nicht über den gesamten Potentialbereich von 0-1,9 V/NHE stabil sind.

Unter Beleuchtung mit UV-Vis-Licht blieb die Grundform der zuvor diskutierten Cyclovoltammogramme erhalten (jeweils Graph b, Abb.: 5.28+5.29), es verschoben sich jedoch einzelne Peak-Signale zu positiveren Potentialen (1 mol%: 0,199→0,239 V/NHE, 0,109→0,180 V/NHE; 10 mol%: 0,42→0,557 V/NHE, 0,001→0,052 V/NHE) und für Potentiale größer 0,9 V/NHE (0,10 V/NHE bei Gegenwart von HCOOH) wurden anodische Photoströme detektiert. Im Vergleich zu den anderen $M-mTiO_2$ und $mTiO_2$ -Elektroden waren die Photostromdichten jedoch ge-

Probe		d [μm]	j_{photo} [$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]	j_{photo} [$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]
			<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>
Th28	P25	0,31	0,26	-0,743	0,16	2,28	1,22	-0,792	0,82	11,17
mTi4	m-TiO ₂	0,19	0,186	-0,675	0,20	3,0	0,853	-0,745	1,0	13,65
Th35	V - mTiO ₂ (1)	0,23	0,010	-0,245	0,011	0,15	0,015	-0,32	0,017	0,25
Th37	V - mTiO ₂ (10)	0,22	0,006	-0,324	0,007	0,1	0,008	-0,451	0,009	0,15

Tabelle 5.16: j_{photo} -Photostromdichte (0,5 V/NHE); U_{OC} -Leerlaufspannung; RE-Referenzelektrode; d-Schichtdicke; EQE-externe Quanteneffizienz (1 μm , EQE-A λ : 300-1000 nm, EQE-B λ : 300-412 nm); 1-Photooxidation von Wasser; 2-Photooxidation von Methansäure.

ring (Tab.: 5.16). Für die 1 mol% Elektrode konnte kein O₂-, wohl aber ein CO₂-Massensignal (U>0,5 V/NHE) detektiert werden. Für die 10 mol% waren beide Signale vorhanden. Interessant war, dass das O₂-MS-Signal entgegen dem sonst bekannten plateauartigen Verlauf nun einen kurvenförmigen Verlauf mit Maxima bei 0,22 V/NHE und bei 1,1 V/NHE sowie einem steilen Anstieg für Spannungen größer 1,26 V/NHE zeigte. Im Hinblick der zuvor beschriebenen hohen kathodischen und anodischen Dunkelströme bei eben diesen Potentialen, liegt die Vermutung nahe, dass es für diese Spannungen zu einer Korrosion des Gitters kommt. Sehr überraschend war die deutliche Weißlicht-Aktivität der 10 mol% dotierten V-mTiO₂-Elektrode in der Photooxidation von Methansäure (400 < λ < 500 nm, 35 $\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$, Graph d, Abb.: 5.29). Die anodische Photostromdichte bei 1,8 V/NHE betrug 0,35 $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. Der während der Messung testhalber, in regelmäßigen Abständen unterbrochene Photonenfluss (Abb.: 5.29) zeigt den prinzipiellen Einfluss der Photonen auf die Elektroden Eigenschaften und ferner ist daraus ersichtlich, dass die gemessenen Ströme nicht auf eine reine Dunkel-(Korrosions)-Reaktion beruhen. Zudem korrelierte der Photostromanstieg mit einem Anstieg des CO₂-Massensignals im MS-Spektrometer. Die hohe Weißlicht-Photostromdichte der 10mol% dotierten bei einer vergleichsweise schwachen Beleuchtungsintensität von 35 $\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ (AM 1.5 = 100 mW/cm^2) ist beachtlich. Einzig die für die Photoströme notwendige hohe positive Spannung verhindert den sofortigen Einsatz dieser Elektrode in der photoelektrochemischen Membran, denn die maximale Photospannung der hier verwendeten flexiblen Cu(In, Ga)Se₂-Solarzellen auf Titanblech beträgt nur ca. 0,55 V. Zusammenfassend ist zu sagen, dass die in die TiO₂-Matrix eingebrachten Vanadium-Kationen elektrochemisch und photoelektrochemisch aktiv sind. Die quasi-reversible Reduktion von V⁴⁺- auf V³⁺-Ionen konnte anhand der Potentiallage und durch Experimente bei unterschiedlicher Scangeschwindigkeit aufgeklärt werden. Dem Ladungstransfer schließt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit ein in Lösung gehen der V³⁺-Ionen an, was sich u.a. auch mit einem Anstieg des O₂-Massensignals in diesem Potentialbereich deckt. Es wird ferner eine Oxidation der V⁴⁺- zu V⁵⁺-Ionen für Potentiale größer 1,0 V/NHE angenommen. Im gleichen Potentialbereich erfolgt auch eine Sauerstoffentwicklung in schwefelsauren Elektrolyten und eine deutliche CO₂-Entwicklung nach Zugabe von Methansäure. Photostromdichten $\gg 0,1 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ wurden mit den V-mTiO₂-Elektroden nur für Potentiale größer 1,0 V/NHE erreicht. Besonders erwähnenswert sind die Weißlicht-Photoströme der 10 mol% dotierten V-mTiO₂-Elektroden

von $0,35 \frac{mA}{cm^2}$ bei 1,8 V/NHE. Die Aktivität im Wellenlängenbereich 400-500 nm steht nicht im Widerspruch zu den optischen Eigenschaften der Elektroden. Die Vanadium dotierten $m-TiO_2$ -Elektroden zeigten von allen Proben die stärkste Absenkung der Bandlückenenergie - 1 mol%: E_G : 3,1 eV (400 nm), 10 mol%: E_G : 2,87 eV (432 nm).

Zusammenfassung M - $mTiO_2$ -Elektroden

Durch eine Dotierung der $m-TiO_2$ -Elektroden mit den Nebengruppenelementen Eisen, Tantal, Ruthenium, Vanadium, dem Hauptgruppenelement Zinn sowie mit dem Lanthanoid Europium konnte der Absorptionsbereich der Elektroden in den sichtbaren Wellenlängenbereich hinein ausgedehnt werden. Den größten Erfolg brachte die Dotierung mit 10 mol% Vanadium und einer um 0,48 eV gegenüber der undotierten Vergleichselektrode abgesenkten Bandlückenenergie von 2,87 eV. Eine Verbesserung der UV-Vis-Licht Photostromdichte gegenüber den undotierten Vergleichs- $m-TiO_2$ -Elektroden wurde jedoch nur für die Zinn- und die Tantal-dotierten $m-TiO_2$ -Photoelektroden gefunden. Die Photostromdichte vergrößerten sich im ersten Fall im Mittel um 3,7% (1 mol% Sn, 0,5 V/NHE) und im zweiten Fall im Mittel um 16% (10 mol% Ta, 1,0 V/NHE). Die 10 mol% Vanadium-dotierten $m-TiO_2$ Elektroden waren die einzigen Elektroden die eine deutliche Weißlichtaktivität zeigten. Bei nur $35 \frac{mW}{cm^2}$ Beleuchtungsstärke konnten in der Photooxidation von Methansäure Photostromdichten von $0,35 \frac{mA}{cm^2}$ detektiert werden. Allerdings war dazu das sehr hohen Potential von 1,8 V/NHE notwendig. Das Onset-Potential der Weißlichtströme betrug 1,43 V/NHE. Die Dotierung mit Eisen- und mit Ruthenium-Ionen, wie auch die Herstellung von $RuO_2:TiO_2$ -Komposit-Elektroden erwies sich als nachteilig für den UV-Vis-Photostrom. Es wurden keine Synergieeffekte zwischen dem Photokatalystor TiO_2 und dem (H_2O)-Elektrolysekatalysator RuO_2 gefunden. Vielmehr kam es zu einem Abfall der Photostrome und einer Erhöhung der Elektrolysespannungen. Generell ist zu sagen, dass durch die Dotierung mit Übergangsmetallen die Photooxidationsreaktion von Wasser stärker beeinflusst wurde, als die Photooxidation von Methansäure. Nur für die Eisen-dotierten Photoelektroden verschlechterte sich beides in gleichen Maßen. Eine Absenkung der Bandlückenenergie von TiO_2 bis zum SRP der radikalischen Photooxidation von Wasser von $E^\ominus H_2O/\frac{1}{2}O_2$: 2,42 V/NHE [20], erscheint in Anbetracht des eigenen Literatur-Kennntnisstandes und der hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse als schwierig. Entweder stören die Zustände der Dotieratome selbst oder aber eine unvorteilhafte Ladungskompensation in der TiO_2 -Matrix die geometrische und elektronische Kristallstruktur so stark, dass die dadurch erhöhte Ladungsträger-Rekombination über Defektzustände den Vorteil etwaig durch die Ausdehnung des Absorptionsbereiches in den Weißlichtbereich erhöhten Ladungsträgerkonzentrationen zunichte macht. Eine bisher wenig untersuchte Erweiterung der klassischen Dotierung mit nieder- bzw. höhervalenten Fremdatomen wäre eine nachgelagerte Modifikation der zuvor eingebauten Dotieratomen bzw. der sie umgebenden Anionen. Damit könnte die Anzahl (Dichte) und die energetische Lage (+Verteilung) von Defektzuständen oberhalb der TiO_2 -Valenzbandkante besser kontrolliert werden. Ein Vorschlag wäre z.B. die Umwandlung von Tantal-Bereichen in einer $Ta-TiO_2$ Schicht in TaON oder Ta_3N_5 -Domänen bei einer kurzen Temperung unter Ammoniak-Atmosphäre. Der Begriff

Bereich soll in diesem Beispiel auf wenige Atome begrenzt sein. Es sei an dieser Stelle erinnert, dass die Einführung des Tantal-Ionen die photokatalytische Aktivität des TiO_2 sogar erhöhten und das reine TaON eine Bandlücke von 2,5 eV besitzt. Eine wichtige Bedingung für diese nachträgliche Modifikation der Ta- $mTiO_2$ -Elektroden ist jedoch, dass die Halbleiter TaON und Ta_3N_5 eine kleinere Bildungsenthalpie zeigen müssen als die Titannitrid-Bildung. Nur dann entstehen die gewünschten Verbindungen bevorzugt und schneller. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass durch eine Dotierung von Titandioxid mit geeigneten Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen eine Feineinstellung der optischen, wie auch der photoelektrochemischen Eigenschaften erfolgen kann.

5.3 Mesoporöse Wolframoxid-Photoelektroden (m- WO_3)

Wolframtrioxid (WO_3) kann in einer monoklinen und in einer tetragonalen Kristallmodifikation auftreten. Das Valenzband setzt sich, wie beim TiO_2 , aus O-2p Orbitalen zusammen, während das Leitungsband aus W-5d Orbitalen gebildet wird. In der Photokatalyse besitzt das Wolframtrioxid viele gemeinsame Eigenschaften mit dem Halbleiter Titandioxid. Aufgrund der positiven Lage der Valenzbandkante (-7,75 eV vs. E_{vac}) ist es, ebenso wie TiO_2 , in der Lage, Wasser und eine Vielzahl organischer Komponenten zu photooxidieren [39][136]. Gleichfalls zeigt WO_3 eine gute Photokorrosionsstabilität (Dunkel-Korrosionsstrom für Spannungen $>1,8$ V/NHE, pH0 [243][136]), es ist ungiftig und ebenso preiswert verfügbar. Im Vergleich zu TiO_2 -Anatase ist der solare Absorptionsbereich sogar auf 12,18% des AM1.5-Spektrums erweitert, da WO_3 eine um 0,5 eV kleinere Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband besitzt (E_G : 2,7 eV [244]). Einen dominanten Einsatz dieses Materials in der Photokatalyse verhindert jedoch die sehr positive Lage des Wolfram 5d-Leitungsbandes mit -5,05 eV vs. E_{vac} , was eine Reduktion von Protonen oder alternativ eine Reduktion von Sauerstoff zunächst ausschließt [39][136]. Nur mit Hilfe einer externen Spannung im Fall von WO_3 -Photoelektroden oder durch eine kontinuierliche Zuführung von Elektronenakzeptoren mit positiveren Standardredoxpotentialen im Fall von WO_3 -Pulvern, wie z.B. Ag^+ - oder Fe^{3+} -Ionen, können die photogenerierten Elektronen von den photogenerierten Defektelektronen effektiv getrennt werden und letztere Photooxidationsreaktionen katalysieren.

Mit den im folgenden vorgestellten mesoporösen WO_3 -Elektroden wurden zweierlei Ziele verfolgt. Das Konzept der bereits in Kapitel 5.1.3 vorgestellten mesoporösen Nano-Elektroden sollte auch auf das Materialsystem Wolframtrioxid ausgedehnt werden, wobei potentielle Anwendungen in der Elektrochromie und in der Photokatalyse im Hintergrund stehen. Desweiteren sollte untersucht werden, inwieweit dieser Photokatalysator als Photoelektrode für die photoelektrochemische $Cu(In,Ga)Se_2$ -Membran geeignet ist. Die Herstellung der Elektroden erfolgte nach der bereits beschriebenen EISA-Methode (Kapitel 5.1.3), wobei anstelle des Titan-tetrachlorides diesmal Wolframchlorid (917 mg WCl_3 , Aldrich) verwendet wurde. Alle anderen Parameter wie das strukturgebende Polymer (Templat) und das Temperprogramm wurde unverändert beibehalten (Tab.: 5.3).

a) Optische Charakterisierung der m- WO_3 -Elektroden

Die Abbildung 5.30 zeigt das Transmissions- und das Reflektionsspektrum einer 210 nm starken m- WO_3 -Schicht auf einem FTO-Glas-Substrat. Die Transmission im Wellenlängenbereich 500-700 nm ist um 10% erhöht gegenüber einer m- TiO_2 -Schicht gleicher Stärke (Abb.: 5.11). Neu ist der wellenartige Verlauf der Transmissions-, wie auch Reflektionskurve, der vermutlich aus Interferenzerscheinungen resultiert. Die Reflektion selbst ist, wie auch bei den m- TiO_2 -Schichten, mit $R = 25-30\%$ relativ hoch. Als Ursache kann wieder die stark erhöhte Oberfläche und die aus den Poren resultierende hohe Anzahl an Grenzflächen sein. Der für die WO_3 -Schicht ermittelte Absorptionskoeffizient beträgt 18769 cm^{-1} (λ : 350 nm).

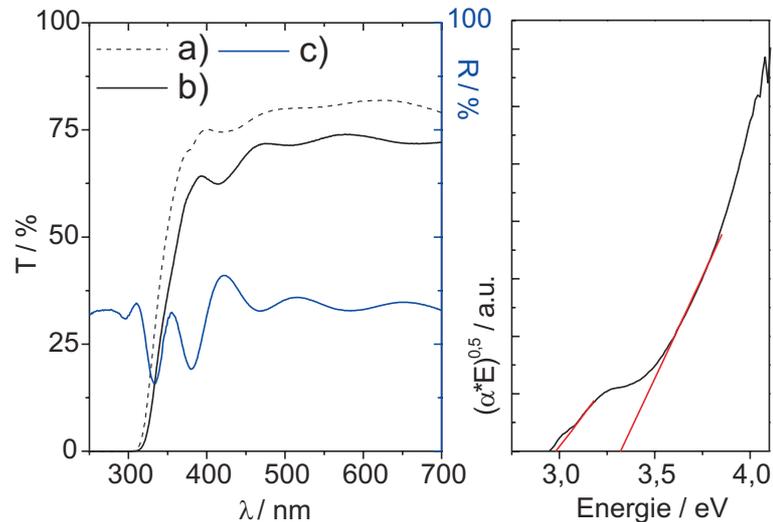


Abbildung 5.30: Transmissions- und Reflektionsspektrum einer $m\text{-WO}_3$ -Elektrode. Die indirekten Band-Bandübergänge wurden zu 2,89 und 3,32 eV ermittelt. a) Substrat FTO-Glas, Transmission b) $m\text{-WO}_3$, Transmission, c) $m\text{-WO}_3$, Reflektion.

Als Energie für den niedrigsten Band-Bandübergang wurden 2,98 eV bestimmt (indirekter Übergang). Dieser Wert ist um 0,28 eV höher als in der Literatur angegeben [39][136]. Eine ähnlich starke Blauverschiebung wurde aber auch für die $m\text{-TiO}_2$ -Schichten beobachtet (Anhang, Tab.: B.2). Quantensize-Effekte können als Ursache dafür nur bedingt verantwortlich gemacht werden, da die aus XRD-Messungen ermittelte Teilchengröße 8 nm betrug.

c) Photoelektrochemische Charakterisierung der $m\text{-WO}_3$ -Elektroden

Die Grafiken A und B in Abbildung 5.31 zeigen die Dunkel- und die Photostromkennlinien der $m\text{-WO}_3$ Elektrode ThW4, aufgenommen einmal in 0,5M Schwefelsäure (H_2SO_4) und einmal in 0,1M Natriumperchlorat-Lösung (NaClO_4). In beiden Experimenten wurden nach einer ersten Charakterisierung der Photooxidation von Wasser nachträglich der Elektronendonator Methansäure zugegeben. Da WO_3 -Elektroden bereits bei Spannungen $<0,2$ V/NHE ein elektrochromes Verhalten zeigen können [245], wurde dieser Potentialbereich bei den Photostromexperimenten bewußt ausgelassen, um einer Verfälschung des Photostromes vorzubeugen. Die Dunkelstromkurve in 0,5M H_2SO_4 zeigte einen unruhigen Verlauf, die Stromdichten waren jedoch mit 20-35 $\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$ gering (Graph a, A, Abb.: 5.31). Neben kleinen kathodischen, wie auch anodischen Strömen unmittelbar am Potentialumkehrpunkt bei 0,34 V/NHE, wurde regelmäßig wiederkehrend ein schwaches Peaksignal bei 0,60 V/NHE gefunden (negative PVR). Unter Beleuchtung mit Weißlicht (Farbfilter GG-420, T: 420-1200 nm, 545 $\frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$) wurde erst für Potentiale $>0,7$ V/NHE ein kleiner anodischer Photostrom von 0,046 $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ detektiert (0,81 V/NHE).

Der Wechsel vom Weißlicht zum UV-Vis-Licht ließ die Photoströme bereits für Potentiale größer 0,57 V/NHE ansteigen und führte zu deutlich höheren Photostromdichten (Abb.: 5.31 Tab.: 5.17). Im untersuchten Potentialbereich von 0,34 bis 0,9 V/NHE wurde keine Sättigung des Photostromes erreicht. Die maximal für die Photooxidation von Wasser erhaltene Photostrom-

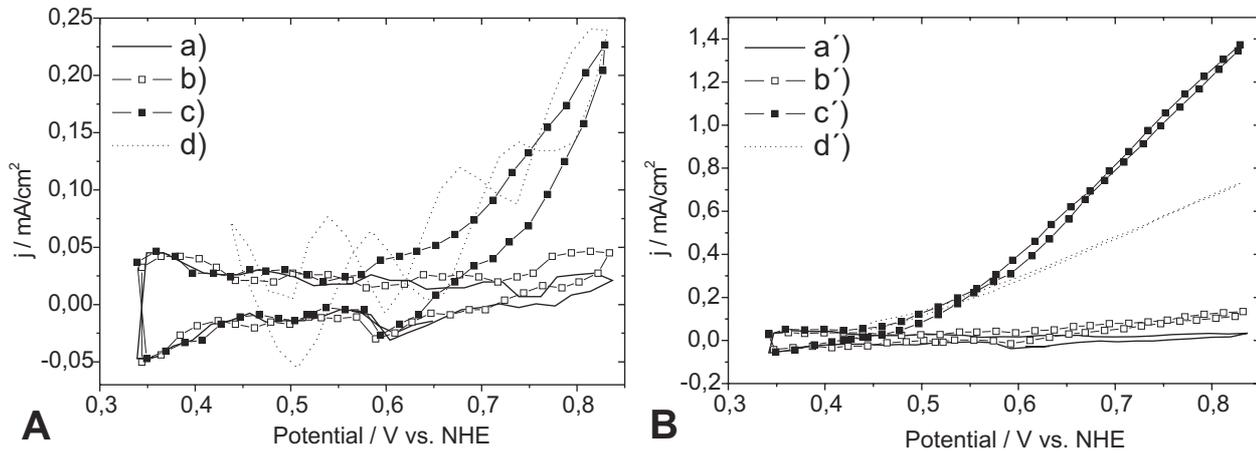


Abbildung 5.31: Dunkel und Photostromkurven der $m\text{-WO}_3$ -Elektrode ThW4 in $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ und in $0,1\text{M NaClO}_4$. A - H_2SO_4 , B - $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCOOH}$. a, a') Dunkelmessung, b, b') Weißlichtmessung (Filter GG-420, $\lambda > 420\text{ nm}$), c, c') UV-Vis-Licht, d, d') NaClO_4 , UV-Vis-Licht.

dichte entspricht in ihrer Größenordnung der Photostromdichte von $m\text{-TiO}_2$ -Elektroden (Abb.: 5.12), allerdings benötigen diese dafür deutlich kleinere externe Spannungen. Eine gemeinsame Übersicht der $m\text{-WO}_3$ - und der $m\text{-TiO}_2$ - und $\text{TiO}_2\text{-P25}$ -Kennlinien und eine Auftragung der IPCE¹¹ als Funktion des externen Potentials zeigt die Abbildung 5.14. Bei einem Potential von $+0,5\text{ V/NHE}$ wurden mit der $m\text{-WO}_3$ -Elektrode nur $1/8$ der Photostromdichten von P25-Elektroden gemessen (Tab.: 5.17).

Nach Zugabe von Methansäure stiegen sowohl die Weißlicht- ($0,134 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, $0,81\text{ V/NHE}$) als auch die UV-Vis-Photoströme ($1,37 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, $0,81\text{ V/NHE}$) stark an (Graph b, c, Diagramm B, Abb.: 5.31). Die relative Zunahme der Photostromdichten zwischen Methansäure-freier- und Methansäurehaltiger-Lösung war mit einem Faktor von $6,6$ ($0,81\text{ V/NHE}$) sogar stärker als für die $m\text{-TiO}_2$ -Elektrode mTi4 und die $\text{TiO}_2\text{-P25}$ -Elektrode Th28 mit einem Faktor von $4,6$ bzw. $4,7$. Für die untersuchten $m\text{-WO}_3$ -Elektroden konnte sowohl das aus der Photooxidation von Methansäure hervorgehende Kohlendioxid, als auch der aus der Photooxidation von Wasser hervorgehende Sauerstoff mit dem MS-Spektrometer nachgewiesen werden.

Zusätzlich zu den Messungen in $0,5\text{M}$ Schwefelsäure wurden auch Experimente in einer $0,1\text{M}$ Perchlorat-Lösung durchgeführt (Diagramm A+B, Graph d, Abb.: 5.31). Es galt zu untersuchen, wie stark eine mögliche Persulfationbildung in sulfationen-haltigen Elektrolyten den Photostrom der $m\text{-WO}_3$ -Elektroden beeinflusst. Die im Dunkeln und unter Weißlicht aufgenommenen Kennlinien unterschieden sich jedoch nicht in ihrer Form von denen in $0,5\text{M}$ Schwefelsäure. Unter UV-Vis-Beleuchtung wurden in $0,1\text{M NaClO}_4$ -Lösung bei der Photooxidation von Wasser ähnlich große, in der Photooxidation von Methansäure jedoch geringere Photostromdichten gemessen (Diagramm A+B, Graph d, Abb.: 5.31). Obwohl sich der pH-Wert beider Elektrolyte um 3 pH-Einheiten unterschied, war nur eine geringfügige Verschiebung

¹¹IPCE: Incident photon to current exchange efficiency (siehe auch Kapitel 4.3.3).

der Photostromonset-Potentiale zu verzeichnen. Die Oszillation der Strom-Spannungskurve in Diagramm A war nur solange vorhanden, wie die Referenzelektrode über einer Salzbrücke (G4-Fritte) eingesetzt wurde.

Probe		d [μm]	j_{photo} [$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]	j_{photo} [$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]
Th28	P25	0,31	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>2</u>
mTi4	m- TiO_2	0,19	0,186	-0,675	0,20	3,0	0,853	-0,745	1,0	13,65
ThW4	m- $WO_3(H_2SO_4)$	0,21	0,018	-0,710	0,011	0,15	0,12	-0,867	0,14	1,9
ThW4	m- $WO_3(HClO_4)$	0,21	0,015	-0,702	0,015	0,15	0,118	-0,883	0,13	1,9

Tabelle 5.17: j_{photo} -Photostromdichte (0,5 V/NHE); U_{OC} -Leerlaufspannung; RE-Referenzelektrode; d-Schichtdicke; EQE-externe Quanteneffizienz ($1\mu\text{m}$, EQE-A λ : 300-1000 nm, EQE-B λ : 300-412 nm); 1-Photooxidation von Wasser; 2-Photooxidation von Methansäure.

d) Zusammenfassung und Diskussion

Die mesoporösen WO_3 -Elektroden waren in der Lage Wasser und Methansäure unter UV-Vis und unter Weißlicht zu photooxidieren, was ihnen einen prinzipiellen Vorteil gegenüber TiO_2 -Elektroden gibt. Im Vergleich zu den ebenfalls weißlichtaktiven Vanadium-dotierten $mTiO_2$ -Elektroden wurden Photoströme $>0,1 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ bereits bei Potentialen $>0,77$ V/NHE erreicht (V- $mTiO_2$: 1,43 V/NHE). Erfolgt jedoch zwischen beiden Photoelektroden eine lineare Extrapolation zur Anpassung der unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten, zeigt die V- $mTiO_2$ -Elektrode die größeren Photostromdichten ($0,35 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ bei $35 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2} \rightarrow 0,92 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ bei $396 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$). Unter UV-Vis Licht und bei einer Spannung von 0,5 V/NHE wurden mit den P25- und m- TiO_2 -Elektroden etwa 8x größere Photostromdichten erreicht als mit den m- WO_3 -Elektroden. Ein Blick auf ausgewählte Veröffentlichungen zu WO_3 -Elektroden zeigt, dass die Aktivität der WO_3 -Elektroden stark von der Präparationsmethode abhängt. Dies ist sofort nachvollziehbar, da die Art des Herstellungsprozesses u.a. Einfluss auf die Größe der freien Oberfläche und auf die Defektdichte der Photoelektrode nimmt. Für die Photooxidation von Wasser publizierte H.Wang eine Photostromdichte von $0,045 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ (0,8 V/NHE, $3,5 \mu\text{m}$ Film, $700 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$, 1000 W Xe-Lampe) in 0,5M $NaClO_4$ -Lösung [243], während C. Santato über eine Photostromdichte von $0,4 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ (0,8 V/NHE, $2,5 \mu\text{m}$ Film, $100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$, AM1.5) in 1M $HClO_4$ -Lösung berichtet [95]. R. Solarska spricht sogar von $1,2 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ in 3M Schwefelsäure (0,8 V/NHE, $2,5 \mu\text{m}$ Film, $100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$, AM1.5)[96]. Für die die Photooxidation von Methanol wurde mit derselben Elektrode ein Wert von $4,2 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ (+0,8 V/NHE, $2,5 \mu\text{m}$ Film, $100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$, AM1.5, 3M H_2SO_4) erreicht [96]. Die in dieser Arbeit untersuchten, nur etwa $0,20 \mu\text{m}$ starken m- WO_3 -Elektroden zeigten dagegen Stromdichten von $0,226 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ und $1,37 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ (0,83 V/NHE, $880 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$, 0,5M H_2SO_4) für die Photooxidation von Wasser bzw. von Methansäure. Mit einer linearen Extrapolation der Photostromdichte von einer Schichtdicke von 0,2 auf $2,5 \mu\text{m}$ würden sich die Photostromdichten auf 0,75 (0,5M H_2SO_4) bzw. 2,54 (HCOOH) $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ erhöhen. Sie liegen damit im Mittelfeld der zuvor genannten Kennwerte anderer Arbeitsgruppen. Durch die in den m- WO_3 -Elektroden enthaltenen Mesoporen sollte die

zu erwartende Photostromdichte sogar noch größer sein, da die Oberflächenzunahme bei kleinen Oberflächenstrukturen (fraktale Geometrie) nicht mehr linear, sondern exponentiell zunimmt. Auch die beobachteten Photostromonset-Potentiale von 0,57-0,60 V/NHE sind vergleichbar mit Literaturwerten von +0,55 bis 0,7 V/NHE (H_2SO_4)[96][95]. Bezüglich einer Anwendung der m- WO_3 -Elektroden in der PEC-Membran ist zu sagen, dass unter UV-Vis- und Weißlicht erst für Spannungen jenseits der Leerlaufspannung der $Cu(In,Ga)Se_2$ -Solarzellen Photostromdichten $>0,5 \frac{mA}{cm^2}$ erhalten wurden und dass unter UV-Licht mit TiO_2 -P25-Elektroden 8x größere Photostromdichten in der Photooxidation von Methansäure erreicht wurden (0,5 V/NHE). Erst wenn die Leerlaufspannung der Solarzelle auf $>0,7$ V/NHE erhöht werden könnte oder wenn eine serielle Verknüpfung mehrerer Solarzellen erfolgte, wäre der Einsatz der m- WO_3 -Elektroden in der photoelektrochemischen Membran dem Einsatz der TiO_2 -Elektroden vorzuziehen.

5.4 Untersuchung von Bismuth-Vanadium-V-oxid-Photoelektroden ($BiVO_4$)

Bismuth-Vanadium-V-oxid ($BiVO_4$) kann in der Natur in 3 unterschiedlichen Modifikationen vorkommen - Pucherite (orthorhombisch), Clinobisvanit (monoklin) und Dreyerite (tetragonal, Tabelle 5.18)[246].

	Pucherite	Clinobisvanit	Beyerite
Kristallstruktur	orthorhombisch	monoklin	tetragonal
Gitterkonstanten [\AA]	$a = 5,33$ $b = 5,06$ $c = 12,02$	$a = 5,19$ $b = 5,08$ $c = 11,7$ $\beta = 89,62^\circ$	$a = 7,30$ $c = 6,45$
Volumen EZ [\AA^3]	326,24	309,52	344,43
Dichte [g/cm^3]	6,63	6,95	6,25

Tabelle 5.18: Daten zur Kristallstruktur verschiedener $BiVO_4$ -Modifikationen [246][247].

Die photokatalytischen Eigenschaften des Clinobisvanit und des Dreyerites wurden von K. Hirota und von A. Kudo et al. intensiv untersucht [85]. Dabei zeigte die auf naßchemischem Weg hergestellte, Clinobisvanit-Kristallmodifikation (monoklin) als kolloidal dispergiertes Pulver eine besonders hohe Aktivität in der Photooxidation von Wasser und organischen Molekülen. Im folgenden ist daher unter der Bezeichnung $BiVO_4$ im allgemeinen die Clinobisvanit-Kristallmodifikation gemeint. Die positive Lage des $BiVO_4$ -Valenzbandes, das aus Bi-6s und Bi-6s/O-2p Hybridorbitalen gebildet wird (LB: V-3d Orbitalen) und die im Vergleich zu den Titan-dioxiden deutlich kleinere Bandlücke von E_G : 2,4 eV ermöglicht dem Halbleiter $BiVO_4$ photokatalytische Reaktionen unter AM1.5-Bedingungen [85]. Zudem fällt die Energielücke von 2,4 eV mit dem Intensitätsmaximum des AM1.5-Spektrums zusammen (Abb.: 3.11), sodass theoretisch mehr als 15% der solaren Strahlung für die Photokatalyse genutzt werden können. Bisher finden sich zu $BiVO_4$ jedoch nur Veröffentlichungen, in denen es als kolloidal dispergiertes Pulver, zusammen mit einem Elektronenakzeptor, wie z.B. Silberionen, eingesetzt wurde. Auf diese Art und Weise konnten aus einer wässrigen Lösung der vergleichsweise hohe Wert von $421 \mu mol$ Sauerstoff pro Stunde und Gramm Katalysator entwickelt werden [85]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit der Photokatalysator $BiVO_4$ auch in Form einer Photoelektrode eingesetzt werden kann. Die Trennung der photogenerierten Ladungsträger in den Halbleiterpartikeln sollte prinzipiell auch durch das extern angelegte Potential möglich sein.

a) Die Synthese von $BiVO_4$

Die zweistufige Synthese von $BiVO_4$ über die Vorläuferverbindung eines Kalium-Pentavanadat-V-oxids $K_3V_5O_{14}$ orientierte sich an der Arbeit von A. Kudo [85]. Bei der hier im Institut durchgeführten Synthese (Tab.: 5.19) wurde für die Herstellung der ersten Stufe zunächst mit einem Kalium:Vanadium Verhältnis von 1:1,2 und später mit einem Verhältnis von 1:1,5 gearbeitet. Letztgenanntes führte zu einer deutlichen Verringerung des Nebenproduktes Kalium-vanadium-

trioxid KVO_3 (Abb.: 5.32). Der für die erste Reaktionsstufe ermittelte Gesamt-Masseverlust betrug 0,93 g, was relativ gut mit der Stoffmenge an ausgetriebenen Carbonationen übereinstimmt ($0,93 \text{ g} = 0,015 \text{ mol } CO_3^-$). Im nachfolgenden zweiten Reaktionsschritt wurden die rot-orangefarbenen, nadelförmigen $K_3V_5O_{14}$ -Kristallite mit Bismuth-Nitrat ($Bi(NO_3)_3$) in einem V:Bi-Molverhältnis von 1:1 in wässriger Lösung zur Reaktion gebracht. Bereits nach kurzer Zeit bildete sich der kräftig gelbe Niederschlag von $BiVO_4$ aus. Nach Absaugen des Niederschlages, Trocknen bei Raumtemperatur und einer erneuten Temperphase bei 400°C für 10 Stunden an Luft, wurde aus dem erhaltenen gelben Pulver reine $BiVO_4$ - aber auch $BiVO_4:TiO_2$ -P25-Komposit-Elektroden im Massenverhältnis 1:1 hergestellt und untersucht (Doctorblade Verfahren, Kapitel 4.1). Die Herstellung der $BiVO_4:TiO_2$ -Komposit Elektroden erfolgte im Hinblick einer Sensibilisierung des TiO_2 -P25 für den Weißlichtbereich und einer Verbesserung des Ladungstransportes in der Elektrode.

	Parameter
Stufe 1 ₁ - $K_3V_5O_{14}$	2,0 g (14mmol) KCO_3 + 3,15 g (17mmol) V_2O_5 HG; PP-3bar; T: 450°C ($+200^\circ\text{C}/\text{h}$), 5h, Luft, QS
Stufe 1 ₂ - $K_3V_5O_{14}$	2,0 g (14mmol) KCO_3 + 3,81 g (21mmol) V_2O_5 HG; PP-3bar; T: 450°C ($+200^\circ\text{C}/\text{h}$), 5h, Luft, QS
Stufe 2 - $BiVO_4$	0,23g (0,38mmol) $K_3V_5O_{14}$ + 0,94 g (1,9mmol) $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 20 ml H_2O 18h gerührt; gelben N ↓ abgesaugt; pH-NG; 24h trocknen 25°C ; T: 400°C , 10h
Elektrodenherstellung	Doctorblade-Methode a) $BiVO_4$ -Elektroden b) $BiVO_4$ 1 : TiO_2 -P25 1 - Komposit-Elektroden

Tabelle 5.19: Parameter der Herstellung von $BiVO_4$ -Pulvern/Photoelektroden. HG-homogenisieren; PP-Pellets pressen; pH-NG-pH-neutral waschen; T-Tempertemperatur; QS-Quarzschieffchen.

Die Grafik A in Abbildung 5.32 zeigt ein Pulverdifraktogramm der hergestellten Vorläuferverbindung $K_3V_5O_{14}$ zusammen mit dem Endprodukt $BiVO_4$. Die scharfen Reflexe beider Spektren zeigen, dass die Verbindungen kristallin und mit relativ großen Partikelgrößen vorliegen. Mit Hilfe der Scherrergleichung wurden für die $K_3V_5O_{14}$ - und die $BiVO_4$ -Probe mittlere Partikeldurchmesser von 62,49 bzw. 40,76 nm bestimmt (2θ : $27,06^\circ$ bzw. $32,77^\circ$). Das Spektrum der Vorläuferverbindung $K_3V_5O_{14}$ aus dem ersten Reaktionsansatz zeigt deutliche Spuren des Nebenproduktes KVO_3 (Kennung: §, Abb.: 5.32). Nach einer Erhöhung des Vanadium Anteils von 1:1,2 auf 1,0:1,5 verbesserte sich jedoch die Selektivität der Festkörperreaktion (Tab.: 5.19), was anhand des starken Rückgangs der KVO_3 -Reflexe im grau hinterlegten XRD-Spektrum zu sehen ist.

Die Zielverbindung $BiVO_4$ wurde anhand der in der JCPDS-Datenbank für diese Verbindung hinterlegten hkl-Werte identifiziert [148]. Im XRD-Spektrum liegen keine Signale von Bismuthoxiden (Bi_2O_4 , Bi_2O_3) oder Vanadiumoxiden (VO_2 , V_2O_3) vor. Neben der gewünschten monoklinen Modifikation des $BiVO_4$ wurden jedoch auch Anteile der tetragonalen (Dreyerit, Kennung D) und der orthorhombischen Modifikation (Pucherit, Kennung P) gefunden. Durch Variation der Vanadium:Bismuth-Stöchiometrie kann nach A. Kudo et al. zukünftig auch hier Einfluss genommen werden [85].

Die in dem Artikel von H.Kato empirisch bestimmte optimale Temperbereich von 350 - 500°C

[85] wurde mit Hilfe einer, hier im Institut durchgeführten Thermogravimetrischen (DTG) und Differenzthermoanalytischen-Messung (DTA) näher untersucht und qualitativ erfasst. Das Diagramm B in Abbildung 5.32 zeigt die DTA-Messkurve einer $BiVO_4$ -Probe zusammen mit der DTA-Messkurve der Ausgangsverbindung $K_3V_5O_{14}$. Die kalorische Messung zeigt den Ablauf mehrerer endothermer und exothermer Prozessen an. Im Temperaturbereich 25 bis 360°C ist das DTA-Signal zunächst stark verbreitert und positiv im Vorzeichen (exothermer Prozess). Nach N.P. Smolyaninov et al. erfolgt für diese Temperaturen die Abgabe von oberflächenadsorbierten Wassers und ein Übergang von der amorphen in die tetragonale Kristall-Modifikation [247]. Für Temperaturen größer 360°C wurde das DTA-Signal negativ (endothermer Prozess), wobei scharfe Banden bei 490 , 455 , 540 , 680 , 915 und 935°C auftraten. Die positiven Signale bei 420 und 540°C sind auf Reaktionen in unumgesetztem $K_3V_5O_{14}$ zurückzuführen, wie sich anhand der Vergleichsmessung mit $K_3V_5O_{14}$ zeigt. Das Signal bei 455°C wurde der Phasenumwandlung tetragonal-monoklin zugeordnet. Der scharfe endotherme Peak bei 917°C kann aus dem Schmelzen einer unreinen Probe resultieren, denn der Schmelzpunkt von reinem $BiVO_4$ (Pucherit) wird im Gmelin zu 958°C angegeben [247]. Die Massenänderung im untersuchten Temperaturbereich von 25 - 980°C war für die $BiVO_4$ -Probe sehr gering ($<-0,5$ wt%), sodass von einer expliziten Darstellung der DTG-Messkurve abgesehen wurde.

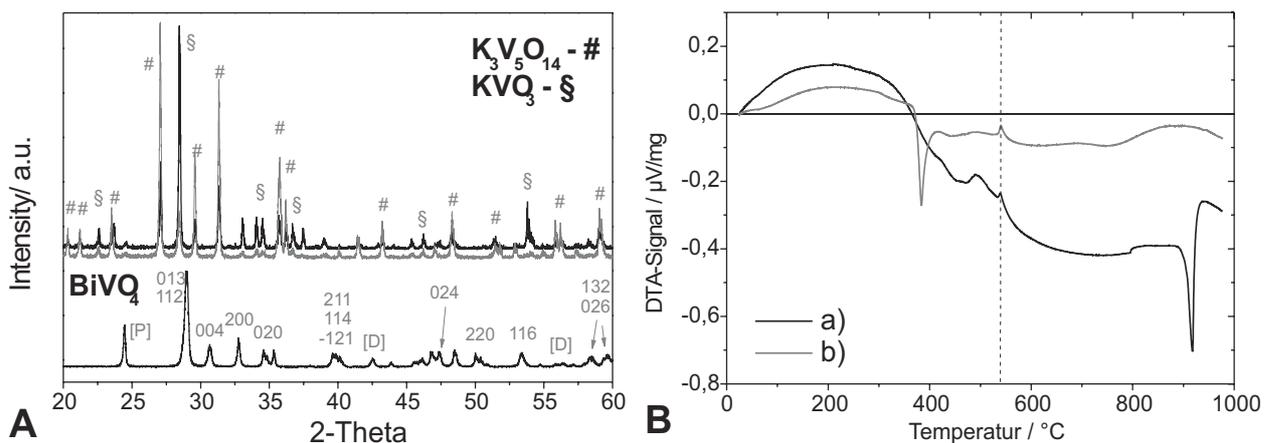


Abbildung 5.32: A: Röntgendiffraktogramm einer pulverförmigen $K_3V_5O_{14}$ - und $BiVO_4$ -Probe. Das grau hinterlegte Spektrum resultiert aus einem 2. Ansatz mit erhöhtem Vanadium-Anteil. [D]-Dreyerite; [P]-Pucherite. B: DTA-Kurve einer $BiVO_4$ - (a) und einer $K_3V_5O_{14}$ -Probe (b) im Temperaturbereich 25 - 980°C .

b) Optische Charakterisierung $BiVO_4$

Die Abbildung 5.33 zeigt ein Transmissions- und ein Reflektionsspektrum einer $4,1 \mu\text{m}$ starken $BiVO_4:P25$ -Kompositelektrode. Die Transmission zeigt darin einen stufenförmigen Abfall bei 475 und 375 nm. Nach einer Auftragung des Absorptionskoeffizienten α gegen die Energie im Innendiagramm treten diese Stufen noch deutlicher zutage. Die daraus ermittelten Band-Bandübergangsenergien betragen $2,32$ und $3,11$ eV. Der optische Übergang der ersten Stufe bei $2,3$ eV erfolgt scharf und ohne weitläufige Bandausläufer, was für den Übergang der zweiten Stufe

nur noch bedingt gilt. Aus der Band-Bandübergangsenergie von 3,12 eV ergibt sich, dass die Absorptionskante des eingemischten TiO_2 -P25 um 0,12 eV rotverschoben erscheint (TiO_2 -P25: 3,23 eV, Abb.:5.1). Die Bandlückenenergie von 2,32 eV zeigt an, dass der Anteil der monoklinen Clinobisvanit- $BiVO_4$ -Modifikation in der Probe dominiert, da in der Literatur für die tetragonale Modifikation Beyerite eine Bandlückenenergie von 2,9 eV angegeben ist [85]). Die Reflektion der Probe ist im Wellenlängenbereich 500-750 nm ($R=15\%$) deutlich größer als im Bereich von 250 bis 450 nm ($R=6\%$). In ihrer Größenordnung entspricht sie aber der Reflektion von TiO_2 -P25-Elektroden (Abb.: 5.1).

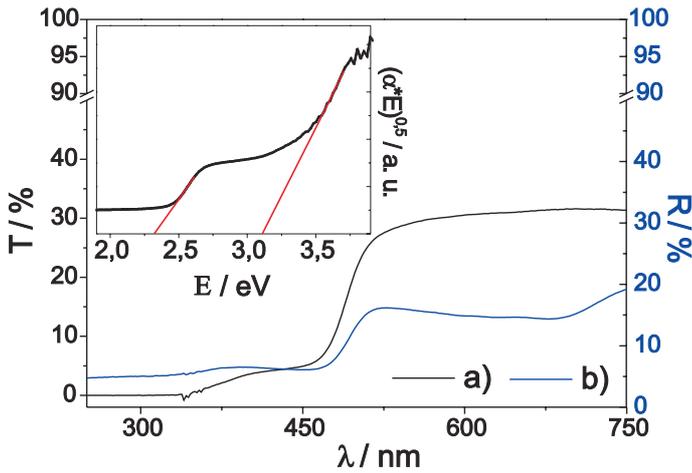


Abbildung 5.33: Transmissions- und Reflektionsspektrum einer $BiVO_4:TiO_2$ -Kompositelektrode mit einer Auftragung von $\sqrt{\alpha * E}$ gegen die Energie E im Innendiagramm. a) Transmission, b) Reflektion.

c) Photoelektrochemische Charakterisierung von $BiVO_4$

In den Grafiken A und B der Abbildung 5.34 sind die Dunkel- und Photostromkurven einer reinen $BiVO_4$ - und einer $BiVO_4:TiO_2$ -P25-Kompositelektrode in 0,5M H_2SO_4 dargestellt. Im Potentialbereich 0,4 bis 0,9 V/NHE waren die Dunkelströme der reinen $BiVO_4$ -Elektroden zunächst sehr gering ($<10 \frac{\mu A}{cm^2}$). Für kleinere Potentiale ($<0,25$ V/NHE) floss jedoch ein signifikanter kathodischer Strom ($>0,1 \frac{mA}{cm^2}$) mit einem Peakmaximum bei 0,104 V/NHE, der nach dem Erreichen des Potentialumkehrpunktes bei 0,044 V/NHE mit einem anodischen Strom und einem Peakmaximum bei 0,282 V/NHE in Zusammenhang steht. In der Ladungsmenge überwogen geringfügig die kathodischen Ströme ($q_+/q_- = 0,85$), obwohl das Peakstromverhältnis mit einem Wert von $j_+^P/j_-^P = 1,49$ positiv ist. Das Halbstufenpotential der Oxidationsreaktion (positive PVR) wurde zu 0,193 V/NHE bestimmt. Ein ungewöhnliches Verhalten war der zeit- bzw. potentialverzögerte Wechsel im Vorzeichen des Dunkelstromes nach Durchlaufen des Potentialumkehrpunktes bei 0,04 V/NHE. Unter Bestrahlung mit UV-Vis Licht stieg sowohl der kathodische, als auch der anodische Strom deutlich an, wobei eine Veränderung im Anstieg und in der Lage des Peakpotentials nur für den kathodischen Strom beobachtet wurde (Graph d,e; Diagramm A, Abb.: 5.34).

Bei fortdauernder UV-Vis-Licht Bestrahlung erhöhten sich die Ströme ($j_{CV2} > j_{CV1}$). Da jedoch für den Potentialbereich 0,4-1,2 V/NHE keine anderwertigen (Photo)-Ströme und auch kein O_2 -Massensignal detektiert werden konnten, kann aus dem Verhalten der $BiVO_4$ -Elektrode in 0,5M H_2SO_4 eine kombinierte Photo- und Dunkel-Korrosion abgeleitet werden. Aufgrund der

Potentiallage kann sowohl eine Redoxreaktion des Bismuths ($E^\ominus Bi_2O_4/BiO^+$: 1,59 V/NHE; $E^\ominus BiO^+/Bi$: 0,32 V/NHE; $E^\ominus Bi^{3+}/Bi^+$: 0,20 V/NHE), als auch eine Redoxreaktion des Vanadiums ($E^\ominus VO_2^+/VO^{2+}$: 0,991 V/NHE; $E^\ominus VO^{2+}/V^{3+}$: 0,337 V/NHE) in Frage kommen [20]. Da die Bismuth-Kationen im $BiVO_4$ -Kristallgitter jedoch nur mit der Oxidationsstufe +3 vorkommen sollten, besitzen die Vanadium 5+ und Vanadium 4+ Ionen die größere Oxidationskraft (positiveres SRP). Sie würden demnach bevorzugt reduziert werden. Generell unterscheidet sich jedoch das Cyclovoltammogramm der $BiVO_4$ -Elektrode in mehreren Punkten von der I-U-Kennlinie der im vorherigen Kapitel vorgestellten Vanadium dotierten $m-TiO_2$ -Elektrode. So fehlten beispielsweise bei den $BiVO_4$ -Elektroden die Stromsignale bei 0,43 und 0,67 V/NHE und es wurde bei sehr positiven Potentialen von $>1,0$ V/NHE nur eine Photostromdichte $<15 \frac{\mu A}{cm^2}$ detektiert.

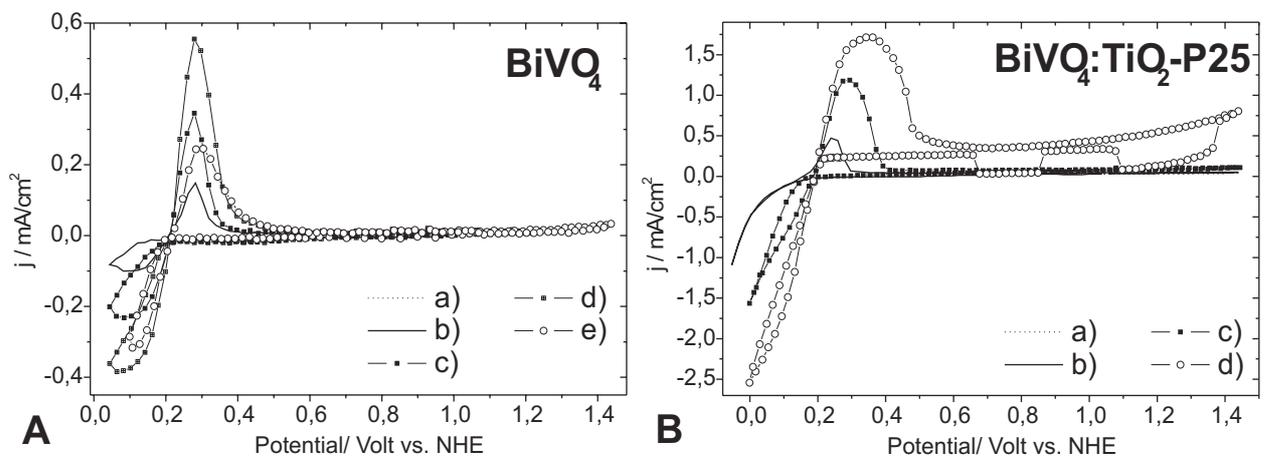


Abbildung 5.34: A: $BiVO_4$ -Photoelektrode, 0,5M H_2SO_4 a) Dunkelmessung (0,4-1,2 V/NHE), b) Dunkelmessung (0,04-1,2 V/NHE), c) UV-Vis-Licht CV1, d) UV-Vis-Licht CV2, e) $H_2SO_4 + HCOOH$, UV-Vis-Licht.

B: $BiVO_4:TiO_2$ -Kompositelektrode, 0,5M H_2SO_4 a) Dunkelmessung (0,4-1,2 V/NHE), b) Dunkelmessung (0,04-1,2 V/NHE), c) UV-Vis-Licht CV1, d) $H_2SO_4 + HCOOH$, UV-Vis-Licht.

Die Dunkelkennlinie der $BiVO_4:TiO_2$ -P25-Kompositelektrode V4 besitzt eine grundlegend gleiche Form wie das Dunkelstrom Cyclovoltammogramm der $BiVO_4$ -Elektrode V2 (Abb.: 5.34). Es erhöhten sich jedoch die Dunkelstromdichten und es kam ferner zu einer Verschiebung des anodischen Peakstromes von 0,282 auf 0,242 V/NHE. Zusätzlich blieb die für die $BiVO_4$ -Elektrode beobachtete Abflachung des kathodischen Stromastes bei Spannungen $<0,1$ V/NHE bei der $BiVO_4:TiO_2$ -P25-Kompositelektrode aus. Unter UV-Vis-Beleuchtung stieg auch für die Komposit-Elektrode V4 die anodischen und kathodischen Stromdichten an, wobei diesmal im Gegensatz zu den reinen $BiVO_4$ -Elektrode eine Verschiebung aller Peakssignale um +55 mV erfolgte (B, Graph c, Abb.: 5.34). Für die Komposit-Elektrode wurde im Potentialbereich 0,4-1,1 V/NHE ein recht konstanter Photostrom von $0,09 \frac{mA}{cm^2}$ gefunden. Die Stromdichten waren jedoch im Vergleich zu reinen TiO_2 -P25-Elektroden sehr gering (Tab.: 5.21).

Die Zugabe von Methansäure veränderten die Dunkelströme der $BiVO_4$ - und der $BiVO_4:TiO_2$ -Kompositelektroden nicht. Unter UV-Vis-Licht trat für die Komposit-Elektrode V4 jedoch ein nochmaliger Anstieg der kathodischen und anodischen Ströme im Potentialbereich 0,04-0,4 V/NHE auf. Gleichzeitig stiegen auch die Photostromdichten im Potentialbereich 0,4-1,1 V/NHE an (Tab.: 5.21). Bei einer periodischen Unterbrechung der Beleuchtung fiel der anodische Photostrom der Komposit-Elektrode zeitverzögert auf 0 ab (B, Graph d, Abb.: 5.34). Dieses Verhalten spricht für einen langsamen Ladungstransfer an einer der folgenden Grenzflächen: $BiVO_4$:P25, $BiVO_4$:Rückkontakt oder $BiVO_4$:Elektrolyt. Da die Photoströme im Potentialbereich 0,5-1,4 V/NHE deutlich kleiner sind als die Dunkelströme im Potentialbereich 0-0,3 V/NHE kann ein schlechter Ladungstransport nicht die Hauptursache für die kleinen Photoströme sein. Die experimentellen Ergebnisse deuten an, dass die $BiVO_4$:Elektrolyt-Grenzfläche limitierend auf den Ladungstransfer wirkt und dass es dort zu einer Akkumulation an photogenerierten Ladungsträgern kommt. Das der Photostrom der $BiVO_4:TiO_2$ -Kompositelektroden kleiner ist als der einer reinen TiO_2 -P25-Elektrode kann zwei Ursachen haben. Die erste Möglichkeit wäre ein gestörter Ladungstransport von P25- zu P25-Partikel. Dies ist jedoch eher unwahrscheinlich, da im Falle der $TiO_2:RuO_2$ -Elektroden auch eine 6:1 Komposit-Elektrode aktiv in der (Dunkel)-Elektrolyse von Wasser war. Die zweite und auch wahrscheinlichere Möglichkeit wäre eine starke Rekombination photogenerierter Ladungsträger an der gemeinsamen Grenzfläche ($BiVO_4:TiO_2$). Die elektronischen Eigenschaften sowie räumlichen Ausdehnungen der $BiVO_4$ - und der TiO_2 -Elementarzellen unterscheiden sich deutlich voneinander (Tab.: 5.18 + 3.3), sodaß eine störungsfreie Anpassung zwischen den Leitungs- und Valenzbändern beider Halbleiter unwahrscheinlich ist.

Unter Weißlicht ($25 \frac{mW}{cm^2}$) wurden weder für die reine $BiVO_4$ - noch für die $BiVO_4:TiO_2$ -Kompositelektrode Photoströme gemessen. Nach den UV-Vis- und Weißlichtexperimenten zeigten die Komposit-Elektroden zudem deutliche Korrosionserscheinungen. Die vormals homogen kräftig gelbe Schicht zeigte nun weiße und violett/bläuliche Stellen an der Stelle, wo der Lichtkegel auf die Elektrode traf. Die Aktivität der hergestellten $BiVO_4$ sollte neben dem Einsatz als Photoelektrode auch in Form eines kolloidal dispergierten Pulvers untersucht werden (Tab.: 5.20). Dazu wurde eine Probe in der AG-Kisch mit der dort standardmäßig durchgeführten Analyse des photooxidativen Abbaus von 4-Chlorphenol (0,25 mmol 4-CP, 20 ml Milli-Q Wasser, 40 mg Einwaage Photokatalysator, IR+ 420 nm Kantenfilter) untersucht.

Probe	Abbaurrate 4-Chlorphenol / [$\frac{\%}{2h}$]
$BiVO_4$ -Pulver	9
$BiVO_4$ -Pulver + $8 \cdot 10^{-3}$ M $AgNO_3$ Lsg.	60
TiO_2 -[B]-Pulver	6

Tabelle 5.20: Abbau von 4-Chlorphenol an einer pulverförmigen $BiVO_4$ - und TiO_2 -[B]-Probe nach 120 minütiger Bestrahlung mit Weißlicht ($\lambda > 420$ nm). Nach Zugabe von Silbernitratlösung erhöhte sich die Aktivität des $BiVO_4$ -Pulvers deutlich.

Die Abbaurate wurde anhand regelmäßiger TOC-Messungen¹² quantifiziert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5.20 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass der Halbleiter $BiVO_4$ erst nach Zugabe der als starken Elektronenakzeptor wirkenden Silber-Ionen (Ag^+) hohe 4-Chlorphenol-Abbauraten und damit eine hohe photokatalytische Aktivität erreicht. Dabei färbte sich jedoch die Dispersion aufgrund der Bildung von metallischem Silber im Laufe der Zeit schwarz und wurde somit zusehends intransparent für das Licht. Aus diesen und den Ergebnissen aus den photoelektrochemischen Messungen wird geschlussfolgert, dass eine unzureichende schnelle Wanderung photogenerierter $BiVO_4$ -Leitungsbandelektronen an den Rückkontakt limitierend auf die photooxidative Aktivität der $BiVO_4$ -Elektroden wirkt. Nur im Elektrolyt als gelöste Kationen vorliegende Elektronenakzeptoren mit stark positivem Standardredoxpotential, wie z.B. Silberionen, vermögen demnach die Konzentration photogenerierter Elektronen an der $BiVO_4$ -Partikeloberfläche und damit eine hohe Rekombination zwischen Leitungsbandelektronen und Valenzbanddefektelektronen gering zu halten. Letztlich ist zu sagen, dass auch die vergleichsweise geringen BET-Oberfläche der monoklinen $BiVO_4$ -Modifikation von nur $2-10 \frac{m^2}{g}$ [85] einen Anteil an den geringen Photoströme der $BiVO_4$ -Elektroden hat.

Probe		d [μm]	j_{photo} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]	j_{photo} [$\frac{mA}{cm^2}$]	U_{OC} [V/RE]	EQE-A [%]	EQE-B [%]
			<u>1</u>				<u>2</u>			
Th28	P25	0,31	0,26	-0,743	0,16	2,28	1,22	-0,792	0,82	11,17
V2	$BiVO_4$	3,5	0,015	-0,410	0,001	0,01	0,012	-0,401	0,0008	0,01
V4	$BiVO_4:TiO_2$ -P25	4,1	0,008	-0,445	0,0005	0,008	0,435	-0,484	0,029	0,39

Tabelle 5.21: j_{photo} -Photostromdichte (0,5 V/NHE); U_{OC} -Leerlaufspannung; RE-Referenzelektrode; d-Schichtdicke; EQE-externe Quanteneffizienz ($1\mu m$, EQE-A λ : 300-1000 nm, EQE-B λ : 300-412 nm); 1-Photooxidation von Wasser; 2-Photooxidation von Methansäure.

d) Untersuchung der Ladungstrennung in $BiVO_4$ -Elektroden mittels SPV-Messungen

Für ein tieferes Verständnis der Ladungstrennung in photoangeregten $BiVO_4$ -Elektroden wurden Oberflächenphotospannungsmessungen (SPV) durchgeführt. Desweiteren wurde der Frage nachgegangen, inwieweit ein Ladungstransfer zwischen dem Halbleiter $BiVO_4$ und dem Halbleiter TiO_2 -P25 nach dem Vorbild der TiO_2 -N3-Farbstoffsolarzelle erreicht werden kann. Die Abbildung 5.35 zeigt das spektral aufgelöste In-Phase und Co-Phase (II-phasenverschoben) Signal der Oberflächenphotospannung einer $BiVO_4$ - (Graph a, b), einer $BiVO_4:TiO_2$ -Komposit- (c, d), einer TiO_2 -P25- (g, h) und einer N3-Farbstoff¹³ geträgerten TiO_2 -P25-Elektrode (e, f). Alle Proben zeigten deutliche SPV-Signale. Für die reine TiO_2 -P25- und die N3-Farbstoff geträgerte TiO_2 -P25-Elektrode war das In-Phase-Signal positiv und das phasenverschobene Co-Phase-SPV-Signal negativ im Vorzeichen (Abb.: 5.35). Die Absorption des N3-Farbstoffes im

¹²TOC-Total organic content; Experiment: 420 nm Kantenfilter, 150 W Xe-Lampe, Elementaranalyse: Shimadzu TOC-500/5050, ND/IR-Detector.

¹³Kennung für den Farbstoff: $Ru(dcbpyH_2)_2(NCS)_2$. Die für die SPV-Messungen eingesetzte N3: TiO_2 -Kombination entspricht einer Farbstoffsolarzelle ohne Elektrolyten.

Energiebereich 1,7-2,6 eV und die, aus dem für dieses System bekannten Übergang von photoangeregten Elektronen aus dem LUMO des Farbstoffes in das TiO_2 -Leitungsband resultierende Ladungstrennung, erklären das für die diese Elektrode stark rotverschobenen SPV-Signal mit einem Maximum bei 2,15 eV. Die reine TiO_2 -P25-Elektrode zeigte dagegen erst für Energien größer der Bandlückenenergie von 3,0 eV ein messbares SPV-Signal. Das positive Vorzeichen des In-phase SPV-Signals dieser beiden Proben zeigt, dass sich die Elektronen nach ihrer Injektion vom Injektionspunkt bzw. der Partikeloberfläche entfernen, während die positiven Ladungen, im Fall der oberflächenadsorbierten und photoangeregten N3-Farbstoffmoleküle, bzw. die in ihrer Mobilität deutlich langsameren Defektelektronen, im Fall der reinen TiO_2 -P25-Elektrode, an der Oberfläche verbleiben. Für die $BiVO_4$ - bzw. die $BiVO_4:TiO_2$ -Komposit-Elektrode fällt auf, dass sowohl das In-phase, als auch das phasenverschobene Signal ein negatives Vorzeichen tragen (Abb.: 5.35). Demnach hat sich der Injektionsmodus verändert und es kommt zu einer, das SPV-Signal dominierenden, Ansammlung von photogenerierten Elektronen an der Oberfläche. Anhand der Ergebnisse muss eine Injektion von Elektronen aus den $BiVO_4$ - in die TiO_2 -P25-Partikel kritisch hinterfragt werden. Gegen eine solches Verhalten spricht die Akkumulation der Elektronen an der Partikeloberfläche und die für die Komposit-Elektrode beobachtete Blauverschiebung des SPV-Maximums (2,62→2,86 eV). Ebenfalls ungewöhnlich ist, dass das aus der TiO_2 -Band-Bandanregung resultierende SPV-Signal für die Farbstoff sensibilisierte Elektrode im Ansatz noch vorhanden ist, während es für die $BiVO_4:TiO_2$ -Kompositelektroden fehlt. Gerade diese Beobachtung untermauert die bereits im Vorfeld aufgestellte These einer hohen Ladungsträgerrekombination an der $BiVO_4:TiO_2$ -Grenzfläche.

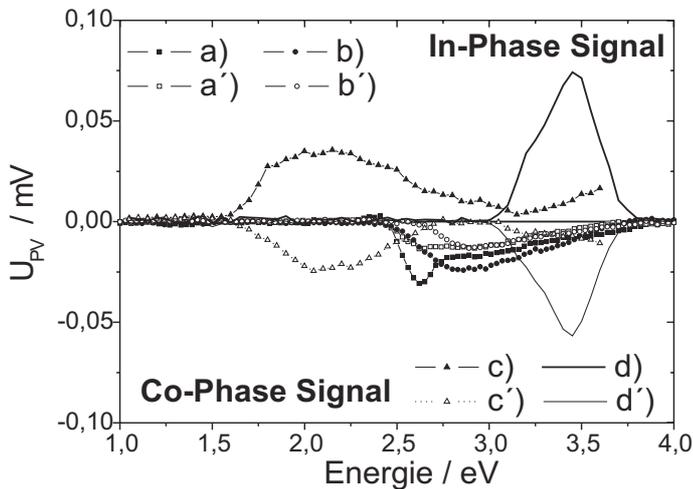


Abbildung 5.35: In-Phase und phasenverschobene Co-Phase SPV-Signal einer: a, a') $BiVO_4$ -Elektrode, b, b') $BiVO_4:TiO_2$ -Komposit Elektrode, c, c') $N3:TiO_2$ -Elektrode (Farbstoffsolarzelle), d, d') TiO_2 -P25-Elektrode.

Für eine Ladungsträger-Injektion aus den $BiVO_4$ - in die TiO_2 -Kristallite spricht die Abnahme des In-phase SPV-Signals der Komposit-Elektrode zwischen den Photonenenergien 2,5 und 2,7 eV gegenüber dem Signal der reinen $BiVO_4$ -Elektrode. Dies kann als eine Verringerung der Elektronenkonzentration an den Partikeloberflächen durch TiO_2 -P25-Partikel gedeutet werden. An dieser Stelle der Diskussion muss aber noch angeführt werden, dass die Morphologie der $N3:TiO_2$ - und der $BiVO_4:TiO_2$ -Komposit-Elektroden unterschiedlich ist. Im Falle

der $BiVO_4:TiO_2$ -Komposit-Elektrode wurden zwei Pulver mit makroskopischen Kristallen gemischt und miteinander versintert, während bei der N3: TiO_2 -P25-Elektrode deutlich kleinere Farbstoffmoleküle an der TiO_2 -Partikeloberfläche chemisorbiert sind. Generell scheinen jedoch die photogenerierten Elektronen im Halbleiter $BiVO_4$ an der Oberfläche eine dominantere Rolle zu spielen, als die photogenerierten Defektelektronen. Für die Anwendung als Photooxidations-Katalysator ist es daher entscheidend, die Elektronen schnell zur Reaktion zu bringen bzw. von den Defektelektronen zu trennen.

e) Zusammenfassung $BiVO_4$

Die Experimente mit dem Halbleiter Bismuth-Vanadiumoxid $BiVO_4$ haben gezeigt, dass die photokatalytische Aktivität dieses Materials als kolloidal dispergiertes Pulver in Gegenwart eines im Elektrolyt gelösten, stark oxidierend wirkenden Elektronenakzeptors größer ist, als die von $BiVO_4$ -Photoelektroden. Als Hauptursache für die äußerst geringen Photoströme von $BiVO_4$ -Elektroden in der Photooxidation von Wasser und Methansäure wurde eine hohe Ladungsträgerrekombination bestimmt. Die Rekombination wird durch eine Akkumulation von photogenerierter Elektronen an der Elektrodenoberfläche und einer unzureichend schnellen Wanderung dieser Elektronen an den Rückkontakt der Elektrode (als Migration oder Diffusion) gefördert. Spektral aufgelöste Oberflächenphotospannungs-Messungen bestätigten, dass der Separationsprozess photogenerierter Ladungsträger für $BiVO_4$ -Elektroden ein anderer ist, als für TiO_2 -P25-Elektroden und N3-Farbstoff sensibilisierte TiO_2 -Elektroden. Für die Anwendung von $BiVO_4$ als Photooxidations-Katalysator ist es daher entscheidend, die photogenerierten Elektronen schnell zur Reaktion zu bringen bzw. von den Defektelektronen effektiv zu trennen. Eine deutliche Ausweitung des photoelektrochemisch aktiven Absorptionsbereiches von $BiVO_4:TiO_2$ -Komposit-Elektroden konnte nicht beobachtet werden, gleichwohl es nachweisbar zu einer Rekombination photogenerierter Ladungsträger an der gemeinsamen Grenzfläche kam.

5.5 Graphitisierte Mn-Porphyrin-Elektroden

Die Herstellung von Mangan-Porphyrin-Elektroden (Mn) zielte darauf ab, zu untersuchen, inwieweit eine Elektrolyse von Wasser an einem komplexiert vorliegenden Mangan-Zentralatom möglich ist. Hintergrund dieser Überlegung ist, dass in Metallo-Porphyrin-Elektroden der Oxidationszustand des Kationes elektrochemisch über einen breiten Bereich variierbar ist [248][249][250] und somit, nach einer stufenweisen Afoxidation, ein Mehrelektronentransfer zwischen dem Zentralatom und einem Elektronendonator (z.B. H_2O) möglich sein sollte. Als Vorbild für diesen Mehrelektronentransfer fungiert der OER-Komplex der pflanzlichen Photosynthese (Kapitel 2.3.1). Da sich auch das thermodynamische Redoxpotential der Oxidation von Wasser (1,23 V/NHE) aus einem konzertierten 4-Elektronentransfer ableitet, könnten mit einem solchen Reaktionsweg die derzeitigen Überspannungen in der Wasserelektrolyse, z.B. bei der Verwendung von RuO_2 -Elektroden von 250-400 mV [100], verringert werden. In Kombination mit einem photoaktiven Halbleiter bestünde darüber hinaus die Möglichkeit, sich von dem radikalischen Reaktionsmechanismus der (Photo)-Oxidation von Wasser zu lösen (Kapitel 3.5.2). Denn dieser radikalische Reaktionsmechanismus mit einem SRP von $E^\ominus H_2O/\frac{1}{2}O$: 2,42 V/NHE [20] schränkt durch folgenden Grund eine effiziente Ausnutzung des solaren AM1.5-Spektrums in der Photooxidation von Wasser an Metalloxid-Photokatalysatoren ein. Wie in Abschnitt 3.4.1 dargelegt, muss für einen Elektronentransfer von einem Redoxpaar im Elektrolyten in das Valenzband des Halbleiters, die Valenzbandkante des Halbleiters positiv zum SRP des Redoxpaares positioniert sein. Damit reduziert sich die theoretisch aus dem AM1.5-Spektrum ($100 \frac{mW}{cm^2}$) für eine radikalische Photooxidation von Wasser absorbierbare Energie auf $20,4 \frac{mW}{cm^2}$, was einem Anteil von maximal 20,4% entspricht (3,0-2,42 eV, siehe auch Abb.: 3.11). Im Hinblick auf die Position der Valenzbandkanten anderer, in der radikalischen Photooxidation von Wasser aktiven, Photokatalysatoren, wie z.B. Strontiumtitanat und Tantaloxid (Tab.: 2.2), ist zu sagen, dass die Valenzbandkante für diese Halbleiter sogar noch deutlich positiver zum NHE-Potential gelegen ist als das SRP der radikalischen Oxidation von Wasser.

Auch die Experimente mit den Kohlenstoff dotierten C- TiO_2 -Elektroden haben gezeigt (Kapitel 5.2.1), dass nur energiereiche, im TiO_2 -Valenzband photogenerierte Defektelektronen zur Oxidation von Wassermolekülen beitragen können. Viele Photokatalysatoren mit solch einer positiven Lage der Valenzbandkante besitzen oft auch eine verhältnismäßig große Bandlückenenergie ($> 2,5$ eV), welche zwangsläufig ihren Absorptionsbereich auf ein Bruchteil des AM1.5-Spektrums reduziert. Wird der Photokatalysator nicht als Pulver, sondern als Photoelektrode eingesetzt, können auch Halbleiter mit kleinen Abständen zwischen ihrer Valenzbandkante und dem SRP von 2,42 V/NHE (radikalische Photooxidation von Wasser) eingesetzt werden, da durch die externe Spannung die Bandverbiegung von Leitungs- und Valenzband des Halbleiters soweit forciert werden kann, dass weiterhin ein Defektelektronentransfer möglich ist. Ein Beispiel dafür sind n- Fe_2O_3 -Elektroden mit einer Bandlückenenergie von 2,20 eV und einer Leitungsbandkanten- und Valenzbandkanten-Position von +0,42 bzw. +2,62 V/NHE (Kapitel 5.2.2). Die für eine effektive Ladungstrennung und einen signifikanten anodischen Photostrom

notwendigen Spannungen sind dann aber vergleichsweise hoch ($n\text{-Fe}_2\text{O}_3$: $j_{photo} > 0,2 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ für $U > 0,8 \text{ V/RHE}$, [91]). Zum Abschluss dieser Einleitung sei nochmals auf das Kapitel 2.3.1 verwiesen, in dem gezeigt wird, dass prinzipiell eine (Photo)-Oxidation von Wasser nahe des thermodynamischen Redoxpotentials von 1,23 V/NHE und mit Photonenenergien kleiner 2,0 eV innerhalb der pflanzlichen Photosynthese möglich ist.

Was sind die Anforderungen an einen oxidativ wirkenden, als Komplex vorliegenden Metall-Elektrokatalysator? Das Metallzentrum sollte zunächst reversibel oxidierbar und reduzierbar sein sowie eine gewisse Stabilität für hohe Oxidationsstufen besitzen. Weder die leitfähige Matrix, noch der Komplex sollten vom Zentralatom oder von einem etwaig vorhandenen externen Potential oxidiert bzw. zerstört werden. Damit hohe Oxidationspotentiale erreicht bzw. aufgebaut werden können, sollten die Standardredoxpotentiale von Elektronenaustauschreaktionen des zentralen Kationen größer 1,0 V/NHE sein. Für die angestrebte Oxidation von Wasser sollte das Metallkation natürlich eine Philie zu Sauerstoffatomen und Hydroxylgruppen besitzen. Darüber hinaus sollten nach Möglichkeit auch Peroxo-Brücken zwischen mehreren Metallzentren ausbildbar sein. Da die Akkumulation mehrerer Defektelektronen an einem einzelnen Metallzentrum sowohl energetisch (Zustand minimalster Energie gesucht), als auch chemisch (Zerstörung von Bindungen) schwierig ist, würde bei einer Verknüpfung von mehreren Metallzentren für einen 4-Elektronentransfer nicht mehr ein Metallzentrum 4x aufoxidiert werden müssen, sondern alle 4-Zentren jeweils nur 1x. Wiederum kann hier die pflanzliche Photosynthese als Beispiel dienen, in der der OER-Komplex¹⁴ aus 4, über Sauerstoff verbrückten Mangan-Atomen besteht. Die Interaktion zwischen zwei oder mehreren Metallzentren ermöglicht ferner, zumindest formal, die Ausbildung eines sequentiell ablaufenden Selbstorganisationsmechanismus für die Oxidationsreaktion. Ein solcher Selbstorganisationsmechanismus ist z.B. für die Bindung von Sauerstoff am Hämoglobin-Molekül als Perutz-Mechanismus [253] bekannt und er wird von mehreren Forschergruppen für den Oxidationsprozess der Wassermoleküle innerhalb der pflanzlichen Photosynthese diskutiert, um die Selektivität dieser mehrstufigen Reaktionssequenz (OER-Komplex: $S_0 \rightarrow S_4$, Kapitel 2.3.1) und die für die Gesamtreaktion geringen Überspannungen erklären zu können [251][252].

Kehren wir zurück zur Katalyse chemischer Reaktionen an komplexierten Metallzentren. In der Natur existieren viele Beispiele, wie z.B. die Familie der Cytochrome und der Plastoquinone, in denen Metall-Komplexe in Energie- und Ladungstransferschritten involviert sind. Gemeinsame Merkmale solcher Komplexe sind ihre Einbettung in ein großräumiges Molekülsystem, die Gegenwart funktioneller Gruppen, die als Koordinationspartner Elektronendichte zur Verfügung stellen oder aber auch abziehen können und die Schaffung räumlich anspruchsvoller Koordinationsplätze. Auch das in dieser Arbeit verwendete Porphyrin-Grundgerüst wird in vielen biologischen Systemen wiedergefunden. Beispiele sind u.a. das Hämoglobin in unserem Blut, aber auch das Chlorophyll, einer der Absorberfarbstoffe in den pflanzlichen Photosystemen I

¹⁴OER-Sauerstoff-Bildungs-Komplex, Kapitel 2.3.1

und II besitzt solch ein Porphyrin-Grundgerüst. Für die zuvor angesprochenen kooperativen Effekte durch Selbstorganisationsmechanismen finden sich ebenfalls Vorbilder in der Natur. Ein Beispiel ist der bereits zuvor einmal angesprochene Perutz-Mechanismus, aus dessen Folge sich erklärt, warum die O_2 -Sättigungskurve des Hämoglobins (4 Häm-Einheiten) in Abhängigkeit des O_2 -Partialdruckes einen S-förmigen Verlauf besitzt [253]. Auf die Frage warum Mangan-Porphyrin Elektroden interessant für eine Elektrooxidation von Wasser sind, gibt es folgende Antwort. Mangan findet auch in der pflanzlichen Photosynthese für die Oxidation von Wasser Verwendung. Ferner zeigt es als Mn^{4+} oder Mn^{7+} -Kation stark positive Redoxpotentiale ($E^\ominus Mn^{2+}/Mn^{4+}$: 1,23 V/NHE; $E^\ominus Mn^{2+}/Mn^{7+}$: 1,51 V/NHE) und es wechselwirkt gut mit Wasser wie auch mit Sauerstoff. Da bereits seit mehreren Jahren die Elektroreduktion von Sauerstoff an graphitisierten Cobalt- und Eisenporphyrinen-Elektroden bekannt ist [248], was z.T. ebenfalls als Mehrzentren-Elektronentransferreaktion diskutiert wird [252], und ferner eigene Erfahrungen zur Herstellung, Untersuchung und Wirkprinzip zu diesem Typus von Elektroden innerhalb des Arbeitskreises Tributsch existieren [215][254], lag es nahe, in Analogie dazu manganhaltige Porphyrin-Elektroden herzustellen. Diese Elektroden sollten dann sowohl auf ihre Eigenschaften in der Wasseroxidation, als auch in der Sauerstoffreduktion untersucht werden.

5.5.1 Einführung in die Elektrochemie von Mn-Porphyrin-Elektroden

Das Porphyrin-Grundgerüst besteht aus 4 miteinander kondensierten Pyrol-Molekülen, das einen 5-gliedrigen Heterozyklus mit einem Stickstoffatom im Ring darstellt. Dabei entsteht ein neues, aromatisches, 16-atomiges Ringsystem. Eine ausführliche Übersicht zur Struktur, Chemie und Elektrochemie von Porphyrin-basierenden Metall-Komplexen gibt das Porphyrin-Handbuch von K.M. Kadish, K.M Smith und R. Guilard (20 Bände) [249]. Die elektrochemische Untersuchung von mangan-haltigen Porphyrinen erfolgte zumeist in wasserfreien Lösungsmitteln [249] [255][256]. Durch chemische oder elektrochemische Oxidationen konnten Mangan-Porphyrin-Komplexe in den Mn-Oxidationsstufen +2, +3, +4, +5 hergestellt und untersucht werden, wobei die Stufen +2 und +3 dabei die größte Stabilität zeigten. Höher valente Mn-Porphyrine reagieren dagegen oft über eine Disproportionierung oder durch Oxidation eines organischen Reduktionsmittels zurück auf eine niedrigere Oxidationsstufe. Die elektrochemischen Potentiale für eine Änderung des Oxidationszustandes des Mn-Kations, sind sowohl vom Elektrolyten und dem verwendeten Leitsalz [250], als auch von der Art der Substituenten am Porphyrinring und etwaiger zusätzlich vorhandener Liganden, wie z.B. Chlorid-, Thiocyanat-Ionen oder Hydroxylgruppen abhängig [249]. Es muss ferner beachtet werden, dass auch das konjugierte Π -Elektronensystem des Porphyrinringes elektrochemisch aktiv ist und, je nach Potential, in ein Π -Kation (radikalisch) oder in ein Π -Anion überführt werden kann. Dies hat zur Folge, dass die Cyclovoltamogramme im Bereich von -1,4 bis +0,6 V/SCE in der Regel eine Vielzahl an Signalen aufweisen [250][249]. Oft sind gerade diese Reaktionen nur in wasserfreien Lösungsmitteln, wie z.B. Tetrahydrofuran oder Dichlormethan, reversibel [249]. Einen Übersichtsartikel zu syn-

thetischen Oxidationsreaktionen mit Metallo-Porphyrinen (Homogene Katalyse) hat B. Meunier et al. veröffentlicht [257]. Die zugänglichen Reaktionen erstrecken sich von der Oxidation von Alkanen zu Alkoholen über die Epoxidierung von Olefinen bis hin zur nukleophilen Substitution am Aromaten. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei der Mehrzahl der angesprochenen Synthesen das Metallo-Porphyrin (M-P), wie z.B. Eisen-Tetraphenyl-Porphyrin-Chlorid (Fe(TPP)Cl), Chrom- (Cr(TPP)Cl), Kobalt (Co(TPP)Cl) oder eben Mangan-Tetraphenyl-Porphyrin-Chlorid (Mn(TPP)Cl), zwar als Katalysator für die Oxidationsreaktion, nicht aber als Sauerstoffquelle auftritt. Diese Reaktionen bedürfen daher der zusätzlichen, zum Edukt-Molequivalenten Beigabe eines sauerstoffhaltigen Aktivators, der in der Regel das Metall-Kation im Porphyrinring durch einen nucleophilen Angriff in einen reaktiveren Zustand überführt. Beispiele typischer Aktivatoren sind Iodosylbenzen (PhIO), Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Ozon (O_3) oder organische Peroxide (R-(O)OOH, ROOR). Die Zahl bekannter photochemisch aktivierter Oxidationsreaktionen mit elementarem Sauerstoff als Aktivator ist deutlich geringer. Ein Beispiel ist jedoch die (Photo)-Oxidation von Cycloalkanen zu Cycloketonen mit dem Eisen-Porphyrin-Komplex: Fe(TDCPP)OH [257]. Oftmals sind für diese photochemisch aktivierten Reaktionen jedoch hohe Photonendichten ($I_0 > 1000 \frac{mW}{cm^2}$) und ausgesprochen kurzwellige Wellenlängen (350-450 nm) notwendig, wobei die letztlich erhaltene Quantenausbeute aber vergleichsweise gering ausfällt (QE: $< 0,1\%$) [258][257]. Die Angaben zur Stabilität des photo-aktivierten Metallo-Porphyrin Katalysators reichen von 100 bis zu 1000 Zyklen [257]. Das Verhalten von Mn-Porphyrin-Komplexen in wässriger Lösung, u.a. auch unter dem Aspekt einer künstlichen Photosynthese, hat L.O. Spreer et al. untersucht [259]. Anhand spektroelektrochemischer Untersuchungen wurde gezeigt, dass die höchste erreichbare Oxidationsstufe des Mangans +4 ist und dass der gebildete μ -oxo PMn^{4+} -O-O- $Mn^{4+}P^{2+}$ Dimer-Komplex unter einer Disproportionierungsreaktion schnell wieder zur Oxidationsstufe Mn^{+3} zurückkehrt, ohne jedoch dabei Sauerstoff zu entwickeln (P=Porphyrinring). Bis auf eine kontrovers diskutierte Arbeit von M. Grätzel über die photogestützte Wasseroxidation an rutheniumhaltigen Ru-Porphyrinen ($Ru(bpy)_3$) und damit sensibilisierten TiO_2/RuO_2 -Partikeln [260] ist nach eigenem Kenntnisstand keine elektrochemische oder photoelektrochemische Oxidation von Wasser an bzw. mit Metalloporphyrinen bisher publiziert worden. Im Gegensatz zu den eingangs vorgestellten homogenen Katalyse-Reaktionen beruht der Einsatz der im folgenden im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten graphitisierten Mn-Porphyrin-Elektroden auf einer heterogenen Katalyse, da der Mn-Porphyrin-Komplex innerhalb einer Graphit/Graphen-Matrix integriert/fixiert vorliegt.

5.5.2 Mn-Porphyrinen-Elektroden unter anodischer Polarisierung

a) Herstellung der Mn-Porphyrin Elektroden

Die im Rahmen dieser Arbeit analysierten graphitisierten Mn-Porphyrin Pulver wurden innerhalb des Instituts in der Arbeitsgruppe Dr. P. Bogdanoff von Dr. Ch. Krämer hergestellt. Dazu wurde zunächst das pulverförmige meso-Tetratolylporphyrin-Mangan-(III)-chlorid (MnTTTPCl)

zusammen mit einem Eisenoxalat-Dihydrat ($Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$) bzw. Manganoxalat-Dihydrat Aufschäumer¹⁵ ($Mn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$) in einem Quarzrohr (L: 145 cm, d_{Rohr} : 5 cm) bei 750°C (Heizrate: 300°C/h, 30 Min. Haltezeit) unter N_2 -Atmosphäre (170 ml/Min.) pyrolysiert. Die hohe Temperatur gewährleistet die Graphitisierung des Kohlenstoffs. In den neu gebildeten Graphen-Ebenen sind die Metallkationen weiterhin innerhalb der Porphyrin-Ringe komplexiert, es kommt jedoch zusätzlich zur Ausbildung neuer Komplexe mit den neu entstandenen aromatischen 5- und 6-Ringen [254]. Die weitere Aufarbeitung des schwarz-bräunlichen Pulvers sah eine 12-stündige Dispergierung in 1N Salzsäure vor, der sich eine Waschung mit destilliertem Wasser bis zur pH-Neutralität und eine abschließende Trocknung des Pulvers anschloss (110°C, 5h). Für die Art und Weise der Beschichtung der Glassy-Carbon Elektroden mit den Mn-Porphyrin-Pulvern sei auf das Kapitel 4.1 c) verwiesen.

Probe	MnTTPCl [mMol]	AS [mMol]	[Mn] [wt%]	C_{spz} [$\frac{\mu F}{cm^2}$] ([$\frac{\mu F}{g}$])	j_{kin} @ 0,7V/NHE [$\frac{mA}{cm^2}$]	j_+ @ 1,0V/NHE [$\frac{mA}{cm^2}$]
CK182	0,39	8,3 $Fe(C_2O_4)$	0,9	1,7 (7,7)	0,062	0,278 (0,8V/NHE)
CK184	0,39	16,6 $Fe(C_2O_4)$; 6,2 S	0,3 (4,8 Fe)	3,4 (27,6)	0,160	0,774 (0,8V/NHE)
CK186	0,39	8,3 $Mn(C_2O_4)$	4,94	$3 \cdot 10^{-4}*$ (0,001)*	0,001*	0,389*
CK188	0,52	-	9,2	0,78 (1,6)	0,002	0,125
Vulcan XC72, 20wt% Pt, DeNora				7,8 (19,5)	5,02	3,365
Glassy-Carbon Elektrode				-	-	0,061

Tabelle 5.22: Reaktionsansätze und Eigenschaften der Mn-Porphyrin-Proben/Elektroden. Neben der Einwaage des Mn-Porphyrins MnTTPCl ist das Molverhältnis des Aufschäumers AS ($Fe(C_2O_4)$ -Eisen- bzw. $Mn(C_2O_4)$ -Manganoxalat, S-Schwefel), der Gewichtsanteil an Mangan [Mn] nach der Pyrolyse, die spezifische Kapazität C_{spz} , die kinetische Stromdichte der O_2 -Reduktion j_{kin} und die anodische Stromdichte j_+ in 0,5M H_2SO_4 angegeben. *-0,1M $NaSO_4$ -Lösung.

b) Die Sauerstoff-Reduktion mit Mn-Porphyrin-Elektroden

Die Untersuchungen der Mn-Porphyrin Elektroden bezüglich der Elektroreduktion von Sauerstoff in schwefelsaurer Lösung (0,5M H_2SO_4) diente neben dem Test einer prinzipiellen Eignung, auch als Kontrolle, ob die Synthese der MnTTP-Elektroden gewisse Grundbedingungen, wie z.B. den Aufbau einer leitfähigen Kohlenstoffmatrix, erfüllt hat.

Die Grafik A in Abbildung 5.36 zeigt, neben dem Cyclovoltamogramm einer kommerziell erworbenen, Platin geträgerte Kohlenstoffpulver-Elektrode (Vulcan XC72, 20 wt% Pt, DeNora), welche als Referenz für die O_2 -Elektroreduktion herangezogen wurde, auch die CVs ausgewählter Mn-Porphyrin- sowie die Kennlinie einer unbeladenen Glassy-Carbon-Elektrode in N_2 -Gas gesättigter 0,5M Schwefelsäure. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit (PVG) betrug für diese Experimente 50 mV/s. Erwartungsgemäß zeigte die unbeladene Arbeitselektrode in dem

¹⁵Das Oxalatanion dient gleichermaßen als Kohlenstoffquelle und aufgrund der CO_2 -Bildung bei hohen Temperaturen als Aufschäumer, wodurch die Porosität der Teilchen stark erhöht werden kann.

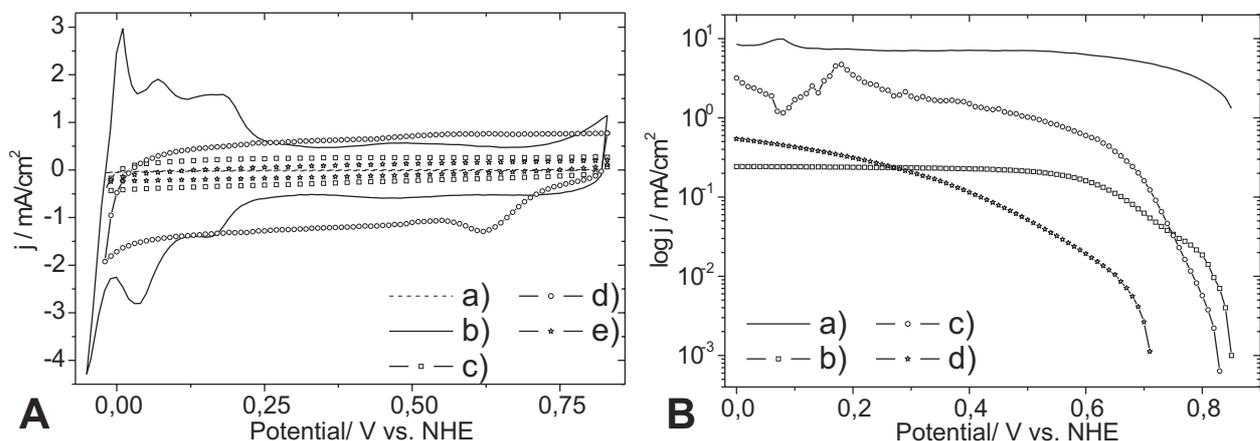


Abbildung 5.36: A: Strom-Spannungskurven MnTTP-Elektroden in N_2 -gesättigter H_2SO_4 (0,5M). a) Unbeladene Glassy-Carbon Elektrode, b) Vulcan-XC-72 (Pt), c) CK182, d) CK184, e) CK188. B: Auftragung der kinetischen Stromdichte der O_2 -Reduktion gegen das Potential. a) Vulcan-XC-72 (Pt), b) CK182, c) CK184, d) CK188.

gewählten Potentialbereich sehr geringe Stromdichten (Graph a), da erstens die Potentiale für eine Korrosion der Elektrode und eine Oxidation von Wasser bzw. eine Reduktion von Protonen noch nicht erreicht wurden und zweitens die kapazitiven Ströme aufgrund der geringen Oberfläche (glatt polierte Oberfläche) klein sind. Das Cyclovoltamogramm der Platin-geträgerten Kohlenstoffpulver-Elektrode weist neben den Platin-typischen faradayschen-Strömen¹⁶ auch charakteristische kapazitive Stromsignale auf. Im Bereich $0,3 < U < 0,4$ V/NHE sind die faradayschen Ströme jedoch vergleichsweise klein, sodaß in guter Näherung die kapazitiven Ströme direkt aus dem CV ermittelt werden können. Wird die bei $+0,36$ V/NHE erhaltene Stromdichte bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten (PVG) gemessen und schließlich gegen diese Größe aufgetragen, kann aus dem Anstieg der dann idealerweise erhaltenen Gerade die Kapazität der Arbeitselektrode und ferner, unter Hinzuziehung der BET-Oberfläche und der Probeneinwaage, die spezifische Kapazität ($\frac{\mu F}{cm^2}$ und $\frac{\mu F}{g}$) der Arbeitselektrode berechnet werden (Kapitel 4.4.1). Für das Platin-geträgerte Kohlenstoffpulver XC-72 mit einer BET-Oberfläche von ca. $250 \frac{m^2}{g}$ ergab sich dabei ein Wert von $7,82 \frac{\mu F}{cm^2}$ (Tab.: 5.36).

Die Cyclovoltamogramme der graphitisierten MnTTP-Elektroden CK182-188 zeigten, mit Ausnahme der Probe CK184 (Graph d), kaum signifikanten Strom-Peaksignale (Diagramm A, Abb.: 5.36). Da sich die CVs in ihrer Form nur geringfügig von dem CV der unbeladenen Arbeitselektrode unterscheiden, werden vornehmlich Aufladungseffekte für den gemessenen Strom

¹⁶Die faradayschen Ströme resultieren aus einer Oxidation bzw. Reduktion der Platinpartikel auf der Glassy-Carbon Elektrode. Für $U > 0,8$ V/NHE kommt es zunächst zur Ausbildung einer Platin-Hydroxidschicht ($Pt + H_2O \rightleftharpoons Pt-OH + H^+ + e^-$) und ferner zu einer Platin-Oxidschicht ($2Pt-OH \rightleftharpoons Pt-O + Pt + H_2O$). Die Elektrolyse von Wasser folgt für $U > 1,5$ V/NHE. Bei Potentialumkehr folgt nach der Reduktion der Pt-O und Pt-OH Deckschicht (Strompeak 0,7 V/NHE) zunächst eine Adsorption von Protonen ($U < 0,25$ V/NHE) und fortgehend ihre Reduktion zu Wasserstoff für $U < 0$ V/NHE (Abb.: 5.36). Folgt erneut $U > 0$ V/NHE, wird die Pt-H Oberfläche wieder oxidiert und der hier beschriebene Ablauf beginnt von vorn.

verantwortlich gemacht. Für die spezifische Kapazität der MnTTP-Proben wurden Werte zwischen 0,7 und $3,4 \frac{\mu F}{cm^2}$ bestimmt (Tab.: 5.36), bei typischen BET-Oberflächen v. $400-500 \frac{m^2}{g}$. Die spezifische Kapazität C_{spz} ist damit für die Mn-Porphyrin-Elektroden deutlich kleiner als für die Platin-geträgerte Kohlenstoffpulver-Elektrode XC-72. Dies kann auf eine kleinere elektrochemisch aktive Oberfläche hindeuten. Es kann aber auch aus einer unterschiedliche starken Oxidation der Kohlenstoff-/Graphenoberfläche während der Pyrolyse bedingt sein. Besonders oberflächennahe C-O Spezies, wie z.B. COH, CHO und COOH-Gruppen, beeinflussen stark die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht [254]. Wie der Vergleich der spezifischen Kapazität C_{spz} zwischen den einzelnen MnTTP-Ansätzen und zwischen den Messungen bei den pH-Werten 0 bzw. 6 zeigt, ist C_{spz} stark abhängig von der Herstellungsmethode und den Messbedingungen (Tab.: 5.36). Der für die Probe CK184 deutlich sichtbare kathodische Peakstrom bei 0,63 V/NHE wird jedoch nicht auf einen kapazitiven Strom, sondern auf eine Reduktion von Fe^{3+} -Ionen zurückgeführt. In Diagramm B der Abb.: 5.36 sind die mittels RDE-Messungen (Kapitel 4.4.1) ermittelten kinetischen Stromdichten der O_2 -Elektroreduktion dargestellt (O_2 -gesättigte 0,5M H_2SO_4). Die Vulcan-XC-72(Pt)-Elektrode zeigte dabei eine um eine Größenordnung größere kinetische Stromdichte ($5,03 \frac{mA}{cm^2}$) als die MnTTP-Elektroden mit Stromdichten zwischen 0,0026 und $0,16 \frac{mA}{cm^2}$ (Tab.: 5.22). Letztere zeigten nur dann eine signifikante Aktivität in der O_2 -Reduktion, wenn Eisenoxalat als Aufschäumer verwendet wurde (CK182, CK184). Dies legt einen Kationenwechsel in den Porphyrin-Gerüsten nahe, denn für Eisen-Porphyrin Elektroden ist eine hohe Aktivität in der Elektroreduktion von Sauerstoff bekannt [215][254]. Das ein solcher Kationenwechsel prinzipiell möglich ist, wurde u.a. auch anhand von EXAFS-Messungen nachgewiesen [254]. Die äußerst geringe kinetische Stromdichte der Fe-Oxalat frei hergestellten Probe CK188 kann aber auch in ihrer kleineren Freie Oberfläche begründet liegen, da sie ohne „Aufschäumer“ hergestellt wurde.

c) Experimente zur Oxidation von Wasser mit Mn-Porphyrin-Elektroden

Das anodische Verhalten der MnTTP-Elektroden wurde mit RDE-, RRDE- und EMS-Messungen untersucht, um etwaig produzierten Sauerstoff elektrochemisch (Reduktion an Platin) und massenspektroskopisch nachweisen zu können. Die Abbildung 5.37 zeigt die Cyclovoltamogramme der Elektroden CK182, CK186 und CK188 in N_2 -Gas gesättigter 0,5M H_2SO_4 -Lösung. Im Vergleich zur unbeladenen Glassy-Carbon Elektrode zeigten die MnTTP-Elektroden im Potentialbereich 0,0-1,0 V/NHE zwar ausgeprägte anodische und kathodische Ströme, aber die jeweilig geflossenen Ladungsmengen waren gleich groß ($q_1/q_2 \approx 1$) und es traten im gesamten CV keine signifikanten Strommaxima auf. Dieses Verhalten spricht daher eher für eine Aufladungsreaktion (kapazitive Ströme) als für eine Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion (faradaysche Ströme). Ein deutlicher Anstieg der anodischen Ströme trat für die Elektroden CK186 und CK188 erst für Potentiale größer 1,0V/NHE auf. Bei den dazu durchgeführten RRDE-Experimenten¹⁷ konnte diesem Strom jedoch keine O_2 -Freisetzung zugeordnet werden. Weitere

¹⁷Reduktion von O_2 am äußeren Pt-Ring der rotierenden Ring-Scheibenelektrode.

Experimente zeigten, dass auch die unbeladene Glassy-Carbon Elektrode für Potentiale $>1,2$ V/NHE stark ansteigende anodische Ströme zeigt, die einer Oxidation des Kohlenstoffs zugeordnet werden müssen [261].

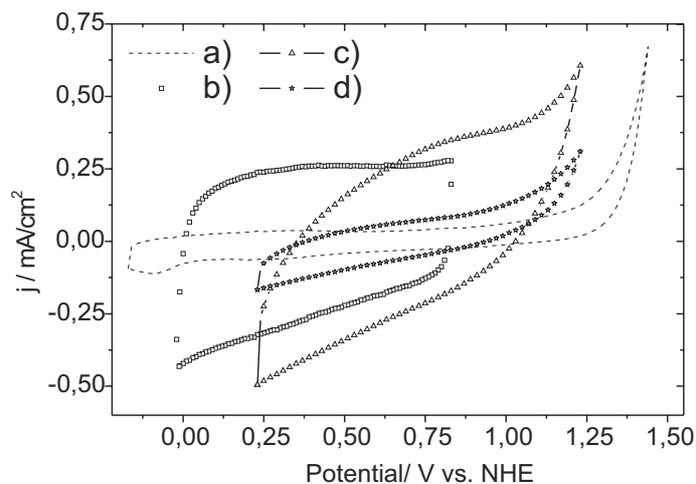


Abbildung 5.37: Kennlinien von MnTTP-Elektroden unter positiver Polarisierung in $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$. a) unbeladene Glassy-Carbon Elektrode, b) CK182, c) CK186, d) CK188.

Um der beobachteten Oxidation des Glassy-Carbon-Rückkontaktes auszuweichen (RDE und RRDE-Elektroden), wurden die MnTTP-Pulver auf FTO-Glas-Elektroden (F:SnO_2) abgeschieden. Diese besitzen ein größeres elektrochemisches „Potentialfenster“ als Glassy-Carbon Elektroden. Das Verfahren der Elektrodenpräparation wurde jedoch, wie in Kapitel 4.1 c) beschrieben, beibehalten. Die mit diesen Elektroden durchgeführten EMS-Messungen sind in den Diagrammen A bis C in der Abbildung 5.38 gezeigt. Wiederum traten deutliche, nicht kapazitive Ströme, erst für Potentiale $>1,4$ V/NHE auf. Im Vergleich zu den Glassy-Carbon Elektroden verschob sich das Onset-Potential damit um $+300$ mV. Die in schwefelsaurer Lösung ($0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$) untersuchte Elektrode CK182 zeigte generell deutlich größere Ströme als die in $0,5\text{M NaSO}_4$ -Lösung (pH 6) untersuchte Elektrode CK186. Für beide Elektroden gleichermaßen konnte kein Sauerstoff mit dem Massenspektrometer nachgewiesen werden. Es wurde jedoch eine deutliche CO_2 -Entwicklung im untersuchten Potentialbereich gefunden (Abb.: 5.38, Diagramm A, C). Daraus muss geschlussfolgert werden, dass die Peakströme wiederum aus einer Oxidation von Kohlenstoff resultieren. Da diesmal der Rückkontakt nicht oxidiert werden konnte, muss die Kohlenstoffmatrix des Katalysatorpulvers selbst angegriffen worden sein. Um die Empfindlichkeit der EMS-Messung abschätzen zu können, wurde eine Platin-Elektrode (Metall) gleicher geometrischer Fläche untersucht (Abb.: 5.38, Diagramm B). Bereits für anodische Stromdichten von $0,03 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ und für kathodische Stromdichten von $-0,1 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ konnte sowohl ein O_2 -, als auch ein H_2 -Signal nachgewiesen werden. Da die Ströme der untersuchten MnTTP-Elektroden größere Werte erreichten, kann eine unzureichende Nachweisempfindlichkeit der EMS-Anlage weitestgehend ausgeschlossen werden.

d) Zusammenfassung Mn-Porphyrin-Elektroden

Aus den Experimenten wurden folgende Schlussfolgerungen gezogen: MnTTP-Elektroden die mit Eisenoxalat als Aufschäumer hergestellt wurden, sind geringfügig aktiv in der Elektroreduktion von Sauerstoff. Es muss dabei jedoch von einer partiellen Substitution der Mangan-

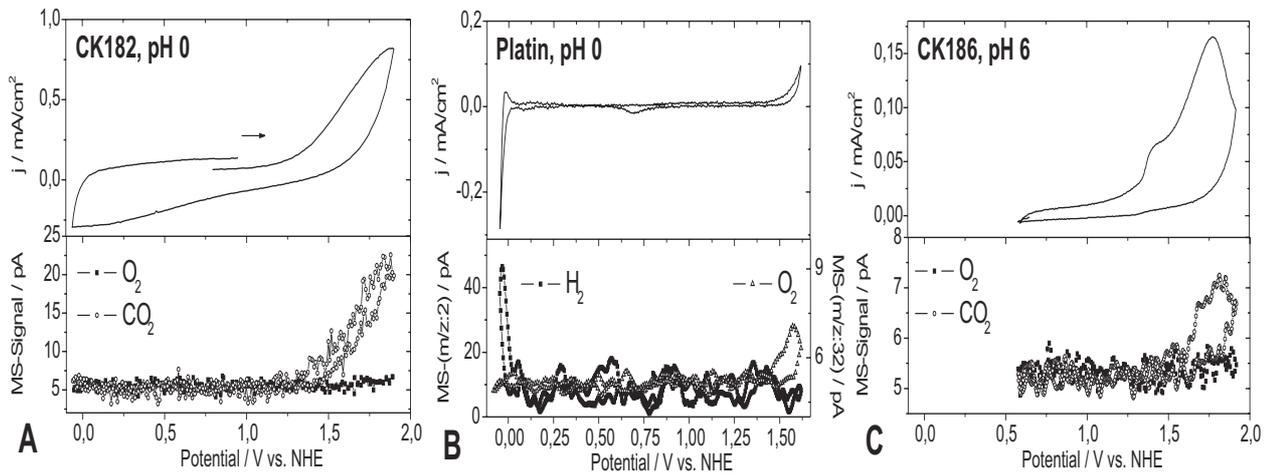


Abbildung 5.38: Untersuchung der MnTTP-Elektroden mittels elektrochemischer Massenspektroskopie. A: CK182, B: Pt-Elektrode (Metall), C: CK186.

Kationen gegen Eisen-Kationen im Porphyrin-System ausgegangen werden, denn für reine graphitisierte Eisen-Porphyrin-Elektroden sind kinetische Stromdichten von $\approx 2,0 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ (0,7 V/NHE) bekannt [215][254].

Im Potentialbereich 0,0-1,0 V/NHE zeigten die untersuchten MnTTP-Elektroden, mit Ausnahme der Probe CK184, keine charakteristischen Strompeaksignale. Erst für Potentiale $> 1,1$ V/NHE (Glassy Carbon Rückkontakt) bzw. 1,4 V/NHE (FTO-Rückkontakt) traten signifikante anodische Ströme auf, die jedoch nachweisbar auf die Oxidation des Glassy-Carbon Rückkontaktes bzw. der Graphen-Matrix zu Kohlendioxid zurück geführt werden konnten. Eine Sauerstoffentwicklung konnte für die MnTTP-Proben nicht elektrochemisch und nicht massenspektroskopisch beobachtet werden. Demnach müssen die detektierten Ströme aus internen Redoxreaktionen am und mit dem Manganzentrum sowie aus kapazitiven Aufladungen der Grenzflächen Mn-Porphyrin/Graphen-Matrix/Glassy-Carbon resultieren und sie können nicht einer Elektrooxidation von Wasser zugeordnet werden.

Aus Experimenten von L.O. Spreer et al. ist bekannt [259], dass für Mangan-Porphyrin Komplexe in wässriger Lösung die Oxidationsstufe +4 instabil ist. Wird von einer Oxidationsstufe +2 vor dem elektrochemischen Experiment ausgegangen, wäre damit an einem einzelnen Mn-Zentrum maximal ein 2-Elektronentransfer möglich. Die Entwicklung eines Moleküls Sauerstoff bedarf jedoch eines 4-fachen Elektronentransfers. Da die ermittelten Mn-Gewichtsanteile in den Probenpulvern recht gering sind (Tab.: 5.22), scheint die prinzipiell für einen 4-Elektronentransfer nötige Interaktion zwischen mehreren Mn-Zentren nicht oder, wenn überhaupt, nur eingeschränkt möglich zu sein. Anhand der durchgeführten Experimente kann daher nicht eindeutig geklärt werden, ob die fehlende O₂-Entwicklung energetisch, kinetisch oder aber nur durch die zu geringen Mn-Ionendichte bedingt ist. Für zukünftige Experimente sollte der Mangan-Porphyrin Komplex in eine kohlenstoff-freie, aber leitende Matrix überführt und die Dichte der Mangan-Ionen deutlich erhöht werden. Dies wäre z.B. durch eine nachträgliche Interkalation oder aber durch eine im vorhinein erhöhte Ausgangsmenge an Mangan möglich. Ein dritter Weg ergäbe

sich aus der Kopplung von 4 Mn-Porphyrin-Ringsystemen durch ein Kohlenstoffgerüst mit definierten kovalenten Bindungen, wobei jedoch auf eine noch vorhandene konformative Freiheit zur Selbstorganisation geachtet werden müsste. Ohne eine Einbindung der Porphyrin-Komplexe in eine leitfähige Matrix würden diese Vorschläge auf eine homogenen Katalyse abzielen.

5.6 Zusammenfassung Kapitel 5

Nach einer eingehenden Untersuchung des Einflusses typischer experimenteller Parameter, wie z.B. der Schichtdicke auf den Photostrom einer Halbleiter-Photoelektrode am Beispiel des Photokatalysators TiO_2 -P25, wurden mehrere undotierte sowie Kationen- und Anionen-dotierte Titandioxide neben den Materialsystemen Wolframtrioxid und Bismuth-Vanadiumoxid vorgestellt und auf ihre prinzipielle Eignung als Photoelektrode in der photoelektrochemischen Membran untersucht. Die an die Photoelektrode gestellten Anforderungen, wie z.B. eine Photostromdichte größer $0,5 \frac{mA}{cm^2}$ bei Potentialen kleiner $0,5 \text{ V/NHE}$, eine deutliche Absorption innerhalb des solaren AM1.5-Spektrums und eine hohe Quanteneffizienz im Photooxidationsprozess, resultieren aus den Vorgaben der Kennlinie der in die Membran integrierten $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle und aus dem Ziel, hohe Elektronentransferraten und damit eine hohe Wasserstoffentwicklung zu erreichen.

Die Untersuchungen zu den undotierten Titandioxiden - TiO_2 -P25, Spray- TiO_2 , m- TiO_2 und TiO_2 -[B] - zeigten eine starke Abhängigkeit der Elektrodeneigenschaften von der Herstellungsmethode und von der Elektrodenpräparation. Wurde die Photoelektrode unter Verwendung von FTO-Glas Substraten und kristallinen Anatase TiO_2 -Partikeln hergestellt, erhöhten Anteile von 15-30 wt% TiO_2 -Rutil die erzielbare Photostromdichte. Das Optimum wurde zu 76 wt% Anatase und 24 wt% Rutil bestimmt. Elektroden, bei denen das TiO_2 (Anatase) in situ auf dem FTO-Glas Substrat auskristallisiert, bedürfen keiner Zumischung von Rutil, um hohe Photostromdichten zu erreichen. Insgesamt ergab sich im Vergleich das folgende Bild für die untersuchten, undotierten Titandioxid-Elektroden: Im Potentialbereich 0,0 bis 0,4 V/NHE wurden mit TiO_2 -P25-Elektroden die größten Photoströme in der Photooxidation von Wasser und Methansäure erhalten. Für Potentiale von 0,5 bis 0,7 V/NHE wurden für Elektroden-schichtdicken $<0,5 \mu m$ mit den mesoporösen TiO_2 -Elektroden die größten Photostromdichten erreicht. Für noch positivere Potentiale und für Elektroden-schichtdicken $>0,5 \mu m$ dominieren dagegen die Spray- TiO_2 Elektroden. Anhand der vorgegebenen Leerlaufspannung und des vorgegebenen MPP-Bereiches der $Cu(In, Ga)Se_2$ -Solarzelle empfiehlt es sich daher, 3-4 μm starke TiO_2 -P25-Elektroden für die Herstellung des ersten Prototypen der photoelektrochemische Membran zu nutzen.

Die m- TiO_2 -Elektroden, die mit den Nebengruppenelementen Eisen, Vanadium, Tantal, Ruthenium und Europium sowie mit dem Hauptgruppenelement Zinn dotiert wurden, zeigten eine Verkleinerung der Bandlückenenergie von 0,15 bis 0,48 eV gegenüber einer undotierten m- TiO_2 -Vergleichs-Elektrode (E_G m- TiO_2 : 3,35 eV) unter Beibehaltung eines scharfen optischen Übergangs. Verbesserungen in den Photostrom-Spannungs-Charakteristiken der Photo-

elektroden traten für die Zinn- und die Tantal-dotierten $m\text{-TiO}_2$ -Elektroden auf. Im Vergleich zur undotierten $m\text{-TiO}_2$ -Vergleichs-Elektrode stieg der Photostrom für die Zinn und die Tantal dotierten Elektroden im Mittel um 3% bzw. 16% an. Für die Zinn-dotierte Elektrode wurde ferner eine vorteilhafte Verschiebung des Photostromonset-Potentials um -60 mV zu kleineren Potentialen beobachtet. Für alle anderen Dotierungen trat im Vergleich zur undotierten $m\text{-TiO}_2$ -Vergleichs-Elektrode unter UV-Vis-Beleuchtung eine Verschlechterung in den Photostromdichten und zum Teil auch in der Lage der Photostrom-Onsetpotentiale auf. Besonders drastisch fiel der Photostrom für die Eisen dotierten Elektroden ab.

Eine signifikante Aktivität unter Weißlicht zeigte allein die 10 mol% Vanadium dotierten $m\text{-TiO}_2$ -Elektroden in methansäurehaltigen Elektrolyten. Bei einer vergleichsweise geringen Lichtleistung von $35 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ wurden für Potentiale $>1,3 \text{ V/NHE}$ Photostromdichten von $+0,35 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ beobachtet (Interferenzfilter K45). Die in situ durchgeführte EMS-Messung belegte dabei die CO_2 -Entwicklung mit dem Massenspektrometer.

Die untersuchten Kohlenstoff-dotierten C-TiO_2 -Elektroden zeigten in den optischen Messungen ebenfalls eine Absenkung der Bandlückenenergie, diesmal jedoch in Kombination mit stark ausgeprägten Absorptionsausläufern. Die Energie für eine Band-Bandanregung einer 2,98 wt% ($\text{TiO}_2\text{-C1}$) und einer 0,42 wt% ($\text{TiO}_2\text{-C2}$) Kohlenstoff dotierten Probe verringerte sich um -0,39 bzw. um -0,12 eV gegenüber der Bandlückenenergie einer undotierten TiO_2 -Anatase-Elektrode von 3,2 eV. Unter UV-Vis-Licht Beleuchtung zeigten die C-TiO_2 -Elektroden jedoch eine um 1 Größenordnung kleinere Photostromdichten als $\text{TiO}_2\text{-P25}$ - und TiO_2 -Anatase-Elektroden ($0,26 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ bzw. $0,114 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$) vergleichbarer Schichtdicke. In Experimenten mit schwefelsauren Elektrolyten ohne Gegenwart eines organischen Elektronendonators konnte für die C-TiO_2 -Elektroden keine O_2 -Entwicklung mit dem MS-Spektrometer nachgewiesen werden. Eine Aktivität der Elektroden unter Weißlicht war ausschließlich in der Photooxidation von Methansäure gegeben. Die Photostromdichten waren jedoch mit $\approx 35 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$ vergleichsweise gering ($0,5 \text{ V/NHE}$). Aus den Ergebnissen der Photostrommessungen und den zeit- wie auch spektral aufgelösten Messungen der Oberflächenphotospannung zur Untersuchung der Ladungstrennung in den Proben wurde ein Modell vorgestellt, dass die veränderte Reaktivität der C-TiO_2 -Elektroden qualitativ beschreiben kann. Kernelement dieses Modells ist eine erhöhte Ladungsträgerrekombination und eine schnelle Relaxation von UV-Licht photogenerierten Defektelektronen im Valenzband in höher gelegene Zwischenbandzustände. Es wird postuliert, dass die Photooxidation von Wasser Defektelektronen in O-2p Zuständen bedarf (Valenzband TiO_2), um Sauerstoff-Radikale, wie z.B. $\text{Ti-O}\bullet$ und $\text{OH}\bullet$, erzeugen zu können, gleichwohl die Aktivität der Zwischenbandzustände in der Oxidation anderer Elektronendonatoren, wie z.B. Methansäure oder Jodidionen, noch immer gegeben ist. Problematisch an der Dotierung mit Kohlenstoff ist dessen unspezifischer Einbau anhand von großvolumigen organischen Molekülen, wie z.B. Tetrabutylammoniumhydroxid, und die Vielzahl an möglichen Oxidationszuständen während der Pyrolyse bzw. Sinterung der C-TiO_2 -Elektrode bei Temperaturen $>300^\circ\text{C}$. Dies wird als Hauptursache für die Ausbildung tiefer Defekte mit einer breiten energetischen Verteilung innerhalb der TiO_2 -Bandlücke, aber

auch innerhalb des TiO_2 -Leitungs- und Valenzbandes angesehen (Defektband, $E_{VB} - E_{Trap} \leq 1,4$ eV, Abb.: 5.18 u. 5.24).

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten mesoporösen Wolframtrioxid-Elektroden waren in der Lage sowohl Wasser als auch Methansäure unter UV-Vis-Licht, wie auch unter Weißlicht zu photooxidieren. Die gegenüber dem Halbleiter TiO_2 kleinere WO_3 -Bandlücke von 2,7 eV ermöglicht dem Wolframtrioxid eine bessere Ausnutzung des AM1.5-Spektrums. Hohe Photostromdichten wurden jedoch nur für Potentiale $\gg 0,5$ V/NHE erreicht (UV-Vis: $0,23 \frac{mA}{cm^2}$, $0,83$ V/NHE), was die Anwendung dieser Elektroden in der photoelektrochemischen Membran zunächst einschränkt. Einen Einfluss des Elektrolyten (H_2SO_4 bzw. $HClO_4$) auf den Photostrom wurde nur bei der Photooxidation von Methansäure beobachtet. In $0,5M H_2SO_4$ wurden hier die größeren Photoströme erreicht.

Der Halbleiter Bismuth-Vanadiumoxid ($BiVO_4$) konnte erfolgreich in einer Festkörperreaktion hergestellt werden. Bisher wurde dieser Halbleiter nur in Form eines kolloidal dispergierten Pulvers und nicht in Form einer Dünnschicht-Photoelektrode untersucht. Die publizierte hohe Aktivität in der Photooxidation von Wasser in Gegenwart von Silber-Ionen, ließ auf hohe Photoströme als Photoelektrode hoffen. Die Rolle der als Elektronenakzeptor eingesetzten Silberionen sollte theoretisch auch das externe Potential erfüllen können. Die für die $BiVO_4$ -Photoelektroden erhaltenen Photostromdichten waren jedoch mit $0,012 \frac{mA}{cm^2}$ (H_2SO_4 , $+1,0$ V/NHE) äußerst gering. Zudem zeigten die Proben eine ausgeprägte Dunkel- und Photokorrosion im Potentialbereich $0,04-0,4$ V/NHE. Auch eine Einmischung von TiO_2 -P25-Kristallite in das $BiVO_4$ -Pulver (1:1) führte nur zu geringfügigen Verbesserungen in den Photostromdichten ($0,091 \frac{mA}{cm^2}$, $1,0$ V/NHE). Untersuchungen des Ladungsträgerseparationsprozesses mit spektral aufgelösten Oberflächenphotospannungsmessungen haben gezeigt, dass es bei den $BiVO_4$ -Kristalliten zu einer Akkumulation von photoangeregter Defektelektronen, bei TiO_2 -P25-Kristalliten jedoch zu einer Akkumulation photogenerierter Defektelektronen an der Oberfläche kommt. Für die Anwendung von $BiVO_4$ als Photooxidations-Katalysator ist es daher entscheidend, die Elektronen schnell zur Reaktion mit einem Elektronenakzeptor zu bringen oder aber schnell an den Rückkontakt zu führen (Photoelektrode). Obwohl die hohen Dunkelströme von $>0,4 \frac{mA}{cm^2}$ im Potentialbereich $0,1-0,4$ V/NHE für eine gute Leitfähigkeit innerhalb der $BiVO_4$ -Elektrode sprechen, scheint die Wanderung photoangeregter Elektronen an den Rückkontakt (Migration und/oder Diffusion) langsam zu sein, sodaß letztlich eine stark erhöhte Ladungsträgerrekombination für die geringen Photoströme der $BiVO_4$ -Photoelektroden verantwortlich gemacht wurde.

Desweiteren wurde in diesem Kapitel untersucht, inwieweit mit einer Nanostrukturierung der Photoelektrode Einfluss auf deren Kennlinienverhalten genommen werden kann. Wird die Mizellbildung selbstorganisierender Polymere als Templat für die Herstellung einer Photoelektrode ausgenutzt, kann durch die resultierende, wohlgeordnete Mesoporen-Struktur ($d_{Pore}: \approx 14$ nm) die Reaktionsoberfläche der Elektrode deutlich erhöht werden. Im Fall der m- TiO_2 -Elektroden auf über $200 \frac{m^2}{g}$. Durch die großvolumige Porenstruktur verbessert sich auch der Lichteinfall in die Elektrode und es kommt, im Gegensatz zu nanoporösen Systemen zu einer signifikanten

Verkürzung der Distanz zwischen Partikel-Innerem und Partikeloberfläche (E/S/E-Abstand). Anhand einer Testreihe mit templathaltigen und templatfrei hergestellten TiO_2 -Elektroden konnte gezeigt werden, dass die templathaltigen Elektroden um bis zu 40% höhere Photoströme in der Photooxidation von Wasser und Methansäure zeigen.

Ferner wurden in diesem Kapitel Arbeiten zu graphitisierten Mangan-Porphyrin-Elektroden (MnTTP-Elektroden) gezeigt, in denen eine Elektrooxidation von Wasser über Mangan-Zentren untersucht wurde. Vorbild ist der Sauerstoff-Bildungskomplex in der pflanzlichen Photosynthese. Die untersuchten MnTTP-Elektroden zeigten in schwefelsaurer Lösung zwar hohe kapazitive, aber keine faradayschen Ströme. Die Cyclovoltamogramme zeigten keine charakteristischen Strompeaksignale und glichen dem Verhalten nach eher „nichtidealen“ Kondensatoren als Elektroden mit Ladungsträgerdurchsatz. Erst für Potentiale $>1,1$ V/NHE (Glassy Carbon Rückkontakt) bzw. $1,4$ V/NHE (FTO-Rückkontakt) wurden signifikante anodische Ströme detektiert, die jedoch nachweisbar auf die Oxidation des Glassy-Carbon Rückkontaktes bzw. der Graphen-Matrix zu Kohlendioxid zurück geführt worden und die nicht auf eine Oxidation von Wasser beruhen. Eine Sauerstoffentwicklung konnte weder elektrochemisch- noch massenspektroskopisch beobachtet werden. Demnach müssen die für die graphitisierten Mn-Porphyrin-Elektroden detektierten Ströme aus internen Redoxreaktionen in der pyrolisierten Graphenschicht und am Manganzentrum sowie aus einer kapazitiven Aufladungen der verschiedenen Grenzflächen resultieren. Da für einen Mehrelektronentransfer¹⁸ mehr als 1 Manganzentrum beteiligt sein muss, sollte auch die Dichte an Mangan-Zentren in der Graphen-Matrix hoch sein. Bei den untersuchten Proben war die Mangan-Dichte mit 1-9 wt% scheinbar zu gering. Für zukünftige Experimente sollte der Mangan-Porphyrin-Komplex in eine Kohlenstoff-freie, aber leitende Matrix überführt werden bei gleichzeitiger Erhöhung der Dichte an Mangan-Atomen. Dies wäre z.B. durch eine nachträgliche Interkalation oder aber durch eine im vorhinein erhöhte Ausgangsmenge an Mangan möglich.

¹⁸Bei Annahme der Reaktion: $2H_2O + 2Mn^{4+} \rightarrow O_2 + 2Mn^{2+} + 4H^+$ ist die Kopplung von mindestens 2 Mn-Porphyrin-Zentren notwendig.