

**Herstellung und Charakterisierung von
Halbleiterkatalysator-Systemen zur
Photo(elektro)katalytischen Wasserspaltung**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

**Diplom-Chemikerin
Anja Eberhardt**

Saarbrücken 2014

Tag des Kolloquiums: 11.07.2014

Dekan: Prof. Dr. V. Helms

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Hempelmann

Prof. Dr. W. F. Maier

Vorsitz: Prof. Dr. G. Wenz

Akad. Mitarbeiter: Dr.-Ing. Dr. rer. nat. A. Jung

Zusammenfassung

Aufgrund der immer knapper werdenden Energieressourcen der Erde und der Forderung nach einer Senkung der CO₂-Emissionen rücken regenerative Energiequellen wie Wasserkraft, Wind- und Solarenergie immer weiter in den Fokus des öffentlichen Interesses. Um aus Solarenergie chemische Energie zu gewinnen, ist die photokatalytische Wasserspaltung eine besonders interessante und erfolgsversprechende Technologie, die allerdings bisher noch nicht den Sprung zur Wirtschaftlichkeit geschafft hat. Um dem Ziel einer effizienten photokatalytischen Wasserspaltung einen Schritt näher zu kommen, wurden in dieser Arbeit Halbleiterkatalysator-Systeme, basierend auf einem bekannten im UV-Bereich des Lichtspektrums aktiven Photokatalysator (Natriumtantalat), hergestellt und charakterisiert. Dabei wurden der Einfluss verschiedener Synthesebedingungen und daraus resultierender Eigenschaften, sowie der Einfluss von der Zusammensetzung des Katalysatorsystems und von alternativen Oxidationsreaktionen auf die photokatalytische Aktivität untersucht. Zudem konnte eindeutig gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, die gute Aktivität von Natriumtantalat bezüglich der Photokatalyse auch auf die photoelektrochemische Wasserstoffspaltung zu übertragen.

Abstract

Due to the increasing scarcity of the earth's energy resources and the demand for a reduction of CO₂ emissions renewable energy sources such as hydropower, wind and solar energy are becoming more and more a matter of public interest. To gain chemical energy from solar energy photocatalytic water splitting is a particularly interesting and promising technology which has not yet made the leap to being economically viable. In order to get closer to efficient photocatalytic water splitting the present thesis evaluates photocatalytic semiconductor systems based on a familiar catalyst active in the UV region of the light spectrum (sodium tantalate). The influence of different synthesis conditions and the resulting properties, as well as the influence of the composition of the catalyst system and of alternative oxidation reactions were studied regarding photocatalytic activity. Furthermore, it was clearly shown that it is in principle possible to also use sodium tantalate as an efficient photoanode for photoelectrochemical water splitting.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND MOTIVATION.....	1
2	THEORETISCHER TEIL.....	3
2.1	Halbleiter.....	3
2.1.1	<i>Allgemeine Beschreibung.....</i>	3
2.1.2	<i>Halbleiterelektroden.....</i>	7
2.1.2.1	<i>Halbleiterelektroden bei Stromfluss.....</i>	9
2.1.2.2	<i>Photospannung.....</i>	11
2.2	Grundlagen der Photokatalyse.....	13
2.2.1	<i>Die photoelektrochemische Wasserspaltung.....</i>	13
2.2.2	<i>Photokatalytische Wasserspaltung an Partikeln.....</i>	15
2.2.3	<i>Verschiedene Katalysatorsysteme.....</i>	16
2.2.3.1	<i>Titandioxid und Titanate.....</i>	19
2.2.3.2	<i>Zinkoxid.....</i>	21
2.2.3.3	<i>Zirkoniumdioxid.....</i>	22
2.2.3.4	<i>Tantaloxid und Tantalate.....</i>	22
2.2.3.5	<i>Nioboxid und Niobate.....</i>	23
2.2.4	<i>Strategien zur Verbesserung der photokatalytischen Effizienz.....</i>	24
2.2.4.1	<i>Bandlücken-Engineering.....</i>	24
2.2.4.2	<i>Dotierung mit Anionen oder Kationen.....</i>	25
2.2.4.3	<i>Halbleitermischungen.....</i>	27
2.2.4.4	<i>Oberflächenmodifikation (Cokatalysatoren).....</i>	28
2.2.4.5	<i>Sensibilisierung von Halbleitern.....</i>	30
2.2.4.6	<i>Design von Katalysatoren.....</i>	31
2.2.4.7	<i>Multiphotonenwasserspaltung (Z-Schema).....</i>	33
2.2.4.8	<i>Spezielle Anforderungen für photoelektrochemische Anwendungen.....</i>	35
2.3	Chemische Sensoren.....	39

2.3.1	<i>Wasserstoffsensoren</i>	39
2.3.2	<i>Die Brennstoffzelle als Wasserstoffsensor</i>	42
3	EXPERIMENTELLER TEIL	44
3.1	Synthesen	44
3.1.1	<i>Festkörperreaktion</i>	44
3.1.2	<i>Hydrothermalsynthesen</i>	44
3.1.3	<i>Sol-Gel-Synthese</i>	45
3.1.3.1	<i>Sol-Gel-Synthese von Natriumtantalat-Partikeln</i>	45
3.1.3.2	<i>Sol-Gel-Synthese für die Beschichtung von Photoelektroden</i>	47
3.1.4	<i>Imprägniermethode</i>	47
3.1.5	<i>Photodeposition</i>	47
3.2	Herstellung der Brennstoffzelle	48
3.3	Charakterisierungsmethoden	48
3.3.1	<i>Röntgendiffraktometrie</i>	48
3.3.2	<i>Rietveld-Verfeinerungen</i>	49
3.3.3	<i>UV/Vis-Spektroskopie</i>	49
3.3.4	<i>Infrarotspektroskopie</i>	50
3.3.5	<i>Elektronenmikroskopie</i>	50
3.3.6	<i>Physisorptionsmessungen</i>	50
3.4	Photo(elektro)chemische Untersuchungen	50
3.4.1	<i>Photokatalytische Messungen mit Brennstoffzellensensor</i>	52
3.4.1.1	<i>Messaufbau</i>	52
3.4.1.2	<i>Kalibrierung</i>	52
3.4.2	<i>Photokatalytische Messungen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor</i>	55
3.4.2.1	<i>Überprüfung der Dichtigkeit</i>	55
3.4.2.2	<i>Einfluss von Alkohol auf den Sensor</i>	57
3.4.3	<i>Photoelektrochemische Messungen</i>	59
4	PHOTOKATALYSE AN HALBLEITERPARTIKELN	60
4.1	Untersuchung des Einflusses der Katalysatorsynthese	60
4.1.1	<i>Strukturelle Untersuchungen</i>	60
4.1.1.1	<i>Röntgendiffraktometrie (XRD)</i>	60

4.1.1.2	<i>Elektronenmikroskopie (REM/TEM)</i>	63
4.1.1.3	<i>Physisorptionsmessungen</i>	66
4.1.2	<i>Untersuchung der Absorptionseigenschaften</i>	67
4.1.3	<i>Untersuchung der photokatalytischen Aktivität</i>	69
4.1.4	<i>Untersuchung der Langzeitstabilität</i>	71
4.1.5	<i>Vergleich mit kommerziellem Photokatalysator</i>	72
4.1.6	<i>Fazit</i>	73
4.2	Untersuchung des Einflusses alternativer Oxidationsreaktionen	74
4.3	Untersuchung der Zugabe von Salzen zum Reaktionsgemisch	80
4.4	Untersuchung von Katalysator/Cokatalysator-Systemen	82
4.4.1	<i>Nickeloxid als Cokatalysator</i>	82
4.4.2	<i>Platin, Gold und Silber als Cokatalysatoren</i>	83
4.4.2.1	<i>Aktivitätsmessungen mit Brennstoffzellen-Sensor</i>	83
4.4.2.2	<i>Aktivitätsmessungen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor</i>	85
4.4.3	<i>Fazit</i>	90
4.5	Untersuchung von dotierten Photokatalysatoren	91
4.5.1	<i>Untersuchung des Absorptionsverhalten von dotiertem NaTaO₃</i>	91
4.5.2	<i>Untersuchung der Kristallstruktur von dotierten Katalysatoren</i>	97
4.5.2.1	<i>Untersuchung von amorphem Anteil und Kristallinität</i>	99
4.5.2.2	<i>Untersuchung von Reflexbreite und Kristallitgröße</i>	99
4.5.2.3	<i>Untersuchung des Volumens und des Einbaus in das Kristallgitter</i>	100
4.5.2.4	<i>Untersuchung der photokatalytischen Aktivität</i>	102
4.5.3	<i>Fazit</i>	109
4.6	Untersuchung alternativer Tantalate	109
5	PHOTOELEKTROCHEMISCHE WASSERSPALTUNG	114
5.1	Entwicklung der photoelektrochemischen Zelle (PEC)	114
5.2	Photoanoden	118
5.2.1	<i>Natriumtantalat/Titandioxid-Elektroden</i>	119
5.2.2	<i>Natriumtantalat-Elektroden</i>	123
5.2.3	<i>Fazit</i>	130
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	131

7	ANHANG.....	133
7.1	Literaturverzeichnis	133
7.2	Konferenzbeiträge.....	140
7.3	Danksagung.....	141

1 EINLEITUNG UND MOTIVATION

In den letzten Jahren spielt das Thema des Energiewandels, also des Ausbaus der Energiegewinnung über erneuerbare Energiequellen, eine immer größere Rolle. Dies beruht zum einen auf der begrenzten Verfügbarkeit von fossilen Rohstoffen und zum anderen auf der Einsicht, dass der Klimaerwärmung nur entgegengewirkt werden kann, wenn die CO₂-Emissionen innerhalb der nächsten Jahre drastisch gesenkt werden. Steigt die Erdtemperatur nämlich immer weiter an, so hat dies verheerende Auswirkungen, um nur einmal den Anstieg des Meeresspiegels und somit drohende Überflutungen von Küsten oder aus der Veränderung des Klimas resultierende extreme Wetterbedingungen als Beispiele zu nennen.

Von den regenerativen Energieträgern ist vor allem die Sonnenenergie besonders interessant, da die Sonneneinstrahlung auf der Erde bei weitem den Energiebedarf der Menschheit übertrifft. Um diese Sonnenenergie effektiv zu nutzen, gibt es verschiedene Ansätze. So kann über Solarzellen elektrischer Strom erzeugt werden. Diese Technik wird heute bereits in großem Maßstab technisch angewendet. Eine Alternative stellt die Speicherung der Sonnenenergie in Form von chemischer Energie, beispielsweise als Wasserstoff, dar. Dies hat den Vorteil, dass die Energie gut gespeichert und in mobilen Anwendungen wie Brennstoffzellen eingesetzt werden kann.

Zur Herstellung von Wasserstoff zieht die photokatalytische Spaltung von Wasser in den letzten Jahren ein enormes Interesse auf sich. Wie die nachfolgende Formel zeigt, entsteht dabei nur Wasserstoff und Sauerstoff:



Somit handelt es sich hier um einen äußerst umweltschonenden Prozess. Im Vergleich dazu wird bei der Methanreformierung, welche heute hauptsächlich zur Wasserstoffproduktion verwendet wird, pro vier Moleküle Wasserstoff ein Molekül Kohlenstoffdioxid gebildet.



Aufgrund des hohen Wasserstoffbedarfs bei der Herstellung von Treibstoff könnte durch eine Kohlendioxid-freie Produktion von Wasserstoff der CO₂-Ausstoß von Erdölraffinerien um 40% erniedrigt werden.^[1]

Leider ist die Technologie der photokatalytischen Wasserspaltung zur Zeit trotz der Vielzahl an entwickelten Photokatalysatoren noch weit von einer kommerziellen Anwendung entfernt. Man geht davon aus, dass die Effizienz der Umwandlung von Solarenergie zu Wasserstoff etwa 10% betragen müsste, damit diese Art der Energieumwandlung ökonomisch gesehen rentabel ist.^[2] Vor allem im Bereich des sichtbaren Lichts, welches den Großteil des Sonnenspektrums ausmacht, wurde bisher kein Katalysatorsystem entwickelt, welches diese Bedingung erfüllt.

Ein besseres Verständnis der Zusammenhänge und Abläufe bei der photokatalytischen Wasserspaltung ist daher von fundamentaler Bedeutung. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, indem Halbleiterkatalysator-Systeme auf ihre unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften und ihr Absorptionsverhalten untersucht und diese Eigenschaften in Zusammenhang mit der photokatalytischen Aktivität gesetzt werden. Es wird dabei von Natriumtantalat ausgegangen, welches als guter Photokatalysator bei Bestrahlung mit UV-Licht gilt. Durch die Untersuchung des Einflusses von Modifizierungen des Katalysators beziehungsweise des Einflusses von Hilfsreagenzien sollen Erkenntnisse über den Vorgang der Photokatalyse gewonnen werden.

Ein Problem der photokatalytischen Wasserspaltung an Partikeln ist die gleichzeitige Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff am Katalysator. Um eine Rekombination zu verhindern und eine spätere aufwendige Trennung der Gase zu vermeiden, soll in dieser Arbeit zusätzlich untersucht werden, ob die gute photokatalytische Aktivität des Natriumtantalats auf Photoelektroden übertragen werden kann, womit die Gasentwicklung räumlich getrennt ablaufen würde.

2 THEORETISCHER TEIL

2.1 Halbleiter

2.1.1 Allgemeine Beschreibung

Zur Beschreibung der elektronischen Energiezustände in einem Festkörper eignet sich das Bändermodell, das im Folgenden beschrieben werden soll. Während einzelne Atome Atomorbitale besitzen, bilden sich bei der Verbindung von Atomen energetisch aufgespaltene Molekülorbitale. Bei zwei Atomen entstehen somit jeweils ein antibindendes und ein bindendes Orbital, bei drei Atomen bereits 3 Molekülorbitale, ein antibindendes, ein nicht bindendes und ein bindendes. Erhöht man die Anzahl der wechselwirkenden Atome, nimmt entsprechend auch die Anzahl an Molekülorbitalen zu, welche letztendlich eine Art kontinuierliches Energieband bilden. Aus s-Orbitalen entstehen s-Energiebänder, aus p-Orbitalen p-Bänder, usw. Je nachdem wie stark sich die Atomorbitale in ihrer Energie unterscheiden und wie stark die Wechselwirkung der Atome im Kristallgitter ist, sind die einzelnen Energiebänder unterschiedlich breit und unterschiedlich weit voneinander entfernt. Zwischen den einzelnen Bändern kann, wie es in Abbildung 2.1 für einen Halbleiter gezeigt ist, ein Bereich existieren, der nicht von Elektronen besetzt werden kann. Dieser wird auch Bandlücke genannt.^[3-6]

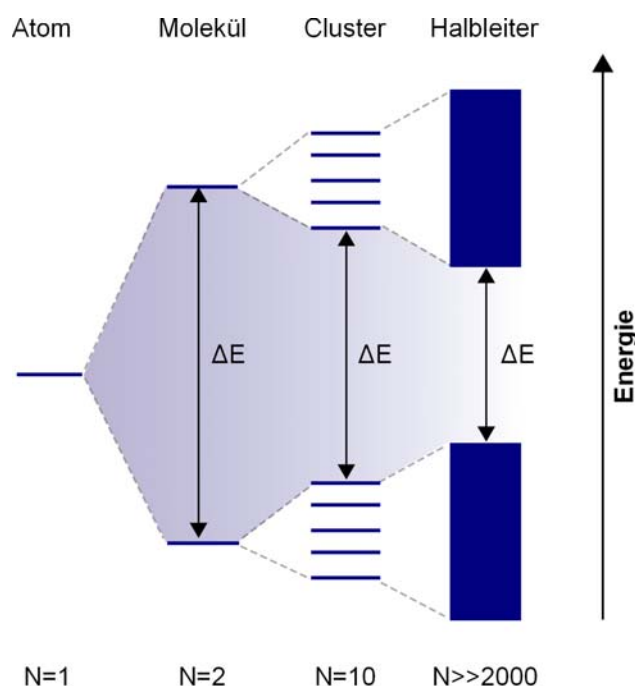


Abbildung 2.1: Entstehung der Bandstruktur eines Halbleiters, vgl.^[7,8]

Genauso wie bei der Besetzung von Atomorbitalen gilt auch für die Besetzung der Molekülorbitale mit Elektronen das Pauli-Prinzip, somit kann jedes Orbital maximal mit zwei Elektronen (unterschiedlichen Spins) gefüllt sein. Für die Verteilung der Elektronen auf die Orbitale gilt die Fermi-Statistik, eine abgewandelte Form der Boltzmann-Verteilung, welche das Pauli-Prinzip berücksichtigt:

$$f_F(E) = \{exp[(E - E_F)/kT] + 1\}^{-1} \quad (2.1)$$

Dabei ist E_F die Fermi-Grenzenergie, für welche $f_F(E)$ gerade $\frac{1}{2}$ beträgt. Am absoluten Nullpunkt beschreibt sie die Energie der höchsten energetischen Zustände, die noch mit Elektronen besetzt sind, auch HOMO (Highest Occupied Molecule Orbital) genannt.^[3,5]

Die niedrigsten energetischen Zustände, die nicht mit Elektronen besetzt sind, werden dementsprechend als LUMO (Lowest Unoccupied Molecule Orbital) bezeichnet.

Damit ein Festkörper leitend ist, müssen freie Molekülzustände verfügbar sein. Dies ist nur der Fall, wenn sich frei bewegliche Elektronen in einem nicht voll besetzten Energieband befinden. Bei elektrischen Leitern (Metallen) überlappen die Bänder und je weiter der Grenzbereich der Fermi-Verteilung in ein erlaubtes Band fällt, desto größer ist die Leitfähigkeit. Wenn das sogenannte Leitfähigkeitsband genau zur Hälfte gefüllt ist, wird die maximale Leitfähigkeit erreicht. Mit steigender Temperatur werden die höherenergetischen Bänder zwar immer stärker besetzt, allerdings nimmt durch die stärkere thermische Bewegung der Atome die Wahrscheinlichkeit von Kollisionen der Elektronen mit diesen Atomen zu. Infolgedessen sinkt die Leitfähigkeit von elektrischen Leitern mit zunehmender Temperatur.^[3-6,9,10]

Im Gegensatz zum Metall liegt die Fermi-Kante bei Halbleitern zwischen zwei erlaubten Bändern, innerhalb der Bandlücke. Das unterhalb der Fermi-Energie liegende Band ist voll mit Elektronen aufgefüllt und wird als Valenzband bezeichnet. Im Band oberhalb der Fermi-Energie (Leitungsband) befinden sich nur wenige Elektronen, da diese zunächst die energetische Lücke überwinden müssten. Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der Elektronen im Leitungsband zu, da die thermische Energie zum Überwinden der Bandlücke genutzt werden kann. Somit steigt, im Unterschied zum metallischen Leiter, die Leitfähigkeit eines Halbleiters mit der Temperatur.^[3-6,10]

Ist die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband so groß, dass kein Übergang von Elektronen mehr möglich ist, spricht man von Isolatoren.^[4,9]

Den Unterschied in der Bandstruktur von Metallen, Isolatoren und Halbleitern zeigt schematisch Abbildung 2.2.

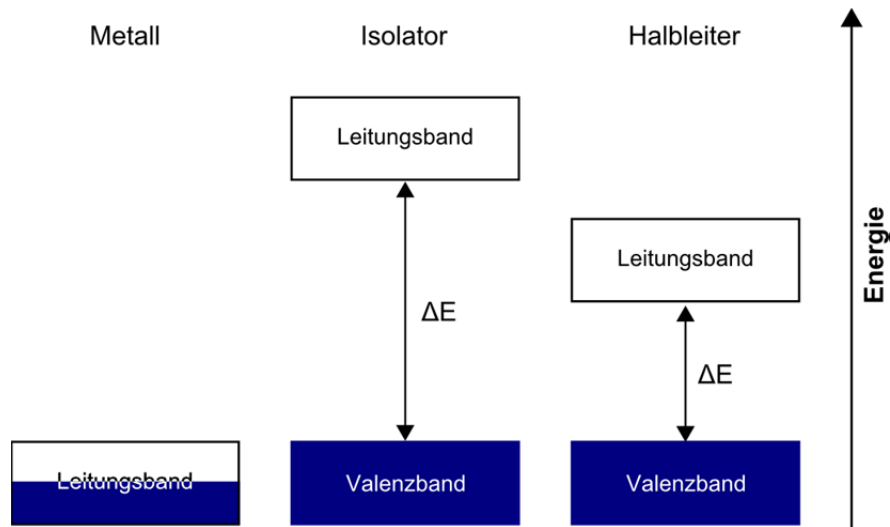


Abbildung 2.2: Allgemeine Bandstruktur von Metallen, Isolatoren und Halbleitern

Halbleiter können zudem nach der Art ihrer Bandlücke eingeteilt werden. Während die Oberkante des Valenzbandes und die Unterkante des Leitungsbandes beim direkten Halbleiter bei demselben Wellenvektor liegen (Abbildung 2.3 links), liegen sie beim indirekten Halbleiter an zwei verschiedenen Positionen bezüglich des Wellenvektors (Abbildung 2.3 rechts).^[10]

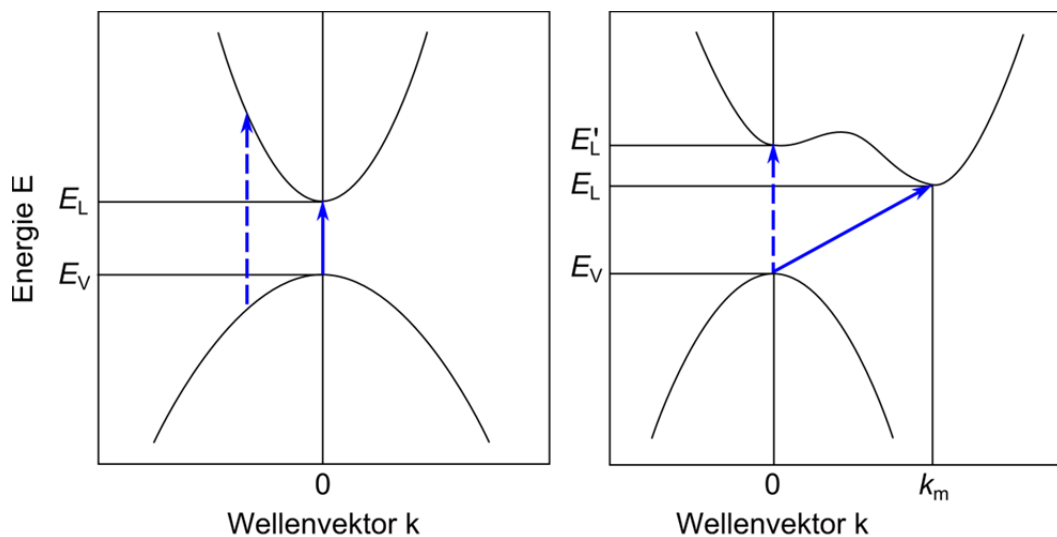


Abbildung 2.3: Optische Absorption bei direkter Bandlücke (links) und indirekter Bandlücke (rechts)^[11]

Zur Überwindung der Bandlücke im Fall einer direkten Bandlücke muss ein Photon absorbiert werden, welches mindestens die Energie der Bandlücke (also $E_L - E_V$) besitzt. Der Übergang mit der kleinstmöglichen Energie ist in Abbildung 2.3 durch einen durchgehenden Pfeil gekennzeichnet. Der gestrichelte Pfeil hingegen zeigt einen Übergang bei höheren Photonenenergien, in diesem Fall werden tiefer liegende Elektronen angeregt. Ein steiler Anstieg der Absorptionskante bei der Schwellenenergie, die durch die Bandlücke vorgegeben ist, ist charakteristisch für Halbleiter mit direkter Bandlücke.^[11]

Bei Vorliegen einer indirekten Bandlücke, wie in Abbildung 2.3 rechts gezeigt, ist für den Übergang mit der kleinstmöglichen Energie zusätzlich zum Photon ein Phonon notwendig, da der Übergang eine Änderung des Wellenvektors mit sich bringt (durchgehender Pfeil). Die Eintrittswahrscheinlichkeit für diese Art von Übergang ist dadurch geringer als für einen direkten Übergang. In der Absorptionskurve für solche Halbleiter kann man erkennen, dass die Absorption beim indirekten Bandübergang gering ist und bei Erreichen der Energie, die für den direkten Übergang notwendig ist (gestrichelter Pfeil), deutlich stärker wird.^[11]

Um die Leitfähigkeit von Halbleitern zu erhöhen, können sie mit geeigneten Fremdatomen dotiert werden. Man unterscheidet zwischen n- und p-Halbleitern (Abbildung 2.4). Die energetischen Zustände von Fremdatomen mit zusätzlichen Valenzelektronen liegen oberhalb des Valenzbandes und im Idealfall dicht unterhalb des Leitungsbandes. Durch dieses zusätzliche Energieniveau wird das Fermi-Niveau verschoben. Während es bei undotierten Halbleitern in der Mitte zwischen Leitungs- und Valenzband liegt, befindet es sich im oben beschriebenen Fall nun zwischen Donatorniveau und Leitungsband. Die Energielücke zwischen Donatorniveau und Leitungsband ist viel geringer als die Bandlücke des Halbleiters und somit können mehr Elektronen in das Leitungsband angeregt werden. Der entstandene sogenannte n-Halbleiter hat dementsprechend eine erhöhte Leitfähigkeit gegenüber dem undotierten Halbleiter. Es ist ebenfalls möglich die Leitfähigkeit durch Dotierung mit Fremdatomen zu erhöhen, die eine geringere Valenzelektronenzahl aufweisen. In diesem Fall liegen die zusätzlichen energetischen Zustände dicht über dem Valenzband. Die Fremdatome können leicht Elektronen aus dem Valenzband des Halbleiters aufnehmen, welcher damit mehr bewegliche Defektelektronen (positive Löcher) besitzt. Es handelt sich hierbei um p-Halbleitung.^[4,5,10]

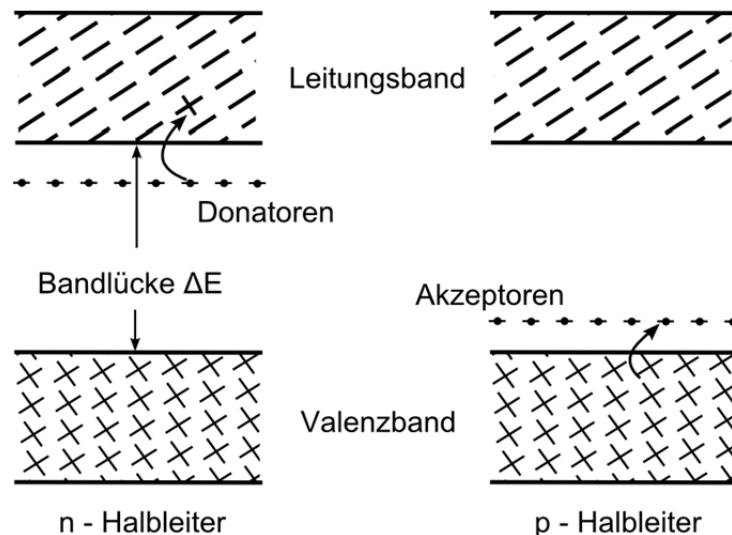


Abbildung 2.4: Bänderschema bei n- und p-dotierten Halbleitern^[5]

Stehen ein p-dotierter und ein n-dotierter Halbleiter miteinander in Kontakt, so spricht man von einem p-n-Übergang. Unter der Annahme, dass in beiden Halbleitern gleich viele Ladungsträger zu finden sind und von außen keine elektrische Spannung am Übergang vorliegt, werden Elektronen aus dem n-Gebiet und Löcher aus dem p-Gebiet aufgrund des Konzentrationsunterschiedes in den jeweils anderen Bereich diffundieren. Folglich verarmt das p-Gebiet an Löchern und es entsteht eine negative Raumladung. Das n-Gebiet hingegen verarmt an Elektronen, wodurch eine positive Raumladung entsteht. Sind diese Raumladungen groß genug, um gleich geladene Ladungsträger zurückhalten zu können, endet die Diffusion. Das Übergangsgebiet, in welchem nun eine geringe Ladungsträgerdichte vorliegt, weist einen hohen elektrischen Widerstand auf, man spricht von einem Sperrschicht Halbleiter. Durch Anlegen einer äußeren Spannung kann je nach Richtung die Sperrschicht verändert werden. Dieser Effekt wird beispielsweise für Dioden genutzt.^[12]

2.1.2 Halbleiterelektroden

Steht eine Halbleiterelektrode im Kontakt mit einem Elektrolyten und einem enthaltenen Redoxpaar, stellt sich wie auch bei Metallelektroden ein elektrochemisches Gleichgewicht ein. Bei Halbleitern ist die Leitfähigkeit im Elektrolyten allerdings größer als in der Halbleiterelektrode. Somit bildet sich hier nicht wie im Fall von Metallelektrode/Elektrolyt-Grenzschicht eine elektrolytische Doppelschicht in der Lösung aus, sondern die Ausgleichsreaktion findet in der Halbleiterelektrode statt. In Abbildung 2.5 ist diese für den Fall dargestellt, dass die Fermi-Energie des Redoxsystems unter der des

Halbleiters liegt. In der Grenzschicht des Halbleiters bilden sich positive Raumladungen, welche durch negative Überschuss-Ionen auf der Elektrolytseite ausgeglichen werden. Somit findet der Potentialausgleich vollständig auf der Seite des Halbleiters statt, man spricht von der sogenannten Bandaufwölbung. Liegt die Fermi-Energie des Redoxsystems oberhalb der des Halbleiters, findet dementsprechend eine Aufwölbung in die entgegengesetzte Richtung statt. Nur am sogenannten Flachbandpotential, das Potential, bei welchem kein Ladungsüberschuss existiert (Nullladungspotential), findet keine Bandaufwölbung statt, da in diesem Fall kein elektrisches Feld besteht.^[5]

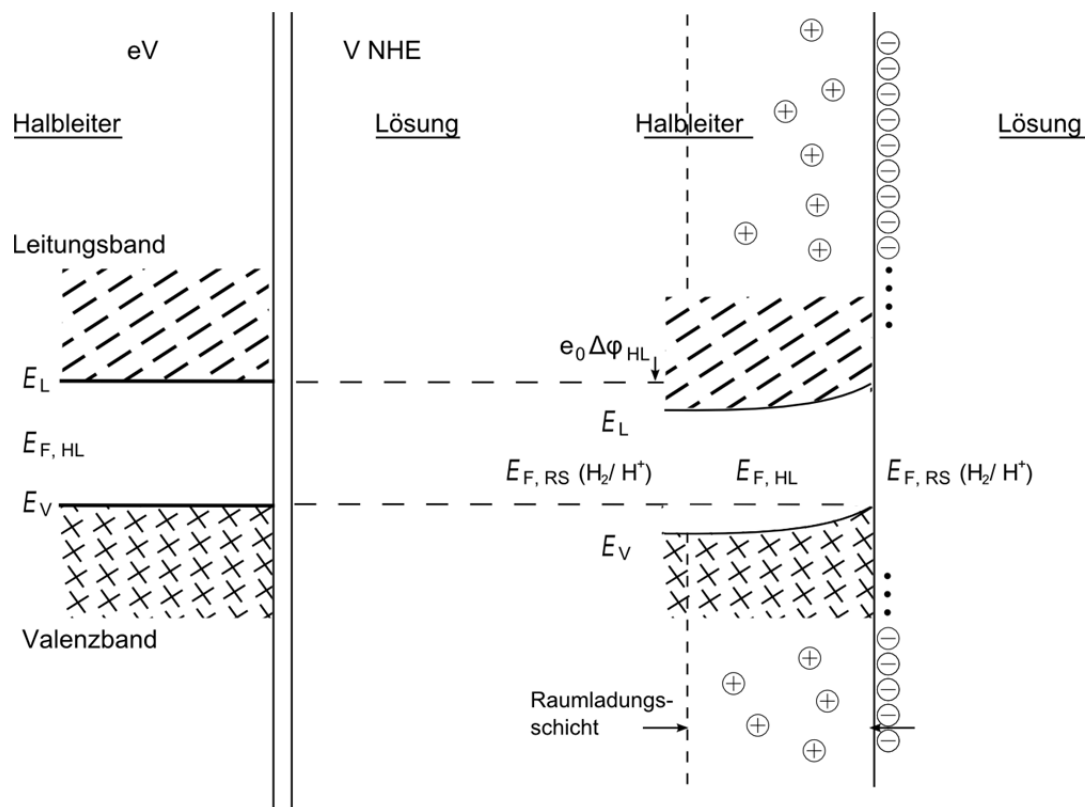


Abbildung 2.5: Bänderschema einer Halbleiterelektrode: links: Halbleiter- und Elektrolytphase unabhängig voneinander, rechts: Elektrode mit Elektrolytkontakt ($E_{F,HL}$: Fermi-Niveau des Halbleiter, $E_{F,RS}$: Fermi-Niveau des Redoxsystems, E_L und E_V : Bandkanten des Leitungs- bzw. Valenzbandes^[5])

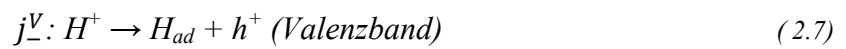
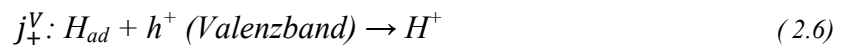
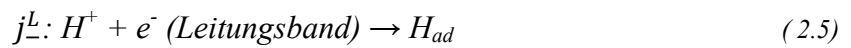
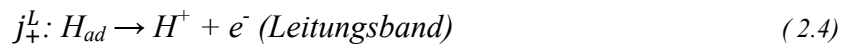
Über elektrochemische Methoden (Cyclovoltammetrie) kann ein Zusammenhang der elektrochemischen Skala mit den HOMO/LUMO-Energien eines Halbleiters hergestellt werden. Nach Cardona et. al.^[13] können die HOMO- bzw. LUMO-Energien folgendermaßen aus den entsprechenden Potentialen, die das Einsetzen der Oxidations- bzw. der Reduktionsreaktion kennzeichnen, berechnet werden:

$$E_{HOMO} = -(E_{[onset,ox\ vs.\ NHE]} + 4,75)(eV) \quad (2.2)$$

$$E_{LUMO} = -(E_{[onset,red\ vs.\ NHE]} + 4,75)(eV) \quad (2.3)$$

2.1.2.1 Halbleiterelektroden bei Stromfluss

Für die Durchtrittsreaktion an einer Halbleiterelektrode in einem Elektrolyten gibt es vier Teilstromdichten: j_+^L und j_-^L sind dabei die anodische und kathodische Teilstromdichte des Elektronenaustausches über das Leitungsband und j_+^V und j_-^V des Elektronenaustausches über das Valenzband. Betrachtet man eine Halbleiterelektrode im Kontakt mit dem Redoxsystem H_2/H^+ sind die zugehörigen Reaktionen folgende:



Entsprechend sind j_0^L und j_0^V die Austauschstromdichten im Gleichgewicht. Bei Anlegen einer Überspannung $\eta = \varphi - \varphi_0$ an die Halbleiterelektrode kommt es zu einer zusätzlichen Potentialverschiebung innerhalb der Grenzschicht der Halbleiterelektrode. Für eine anodische (positive) Überspannung verschieben sich das Fermi-Niveau $E_{F,HL}$ und die Bandkanten wie in Abbildung 2.6 gezeigt um den Betrag $e_0\eta$ nach unten, für eine kathodische (negative) Überspannung entsprechend nach oben.^[5]

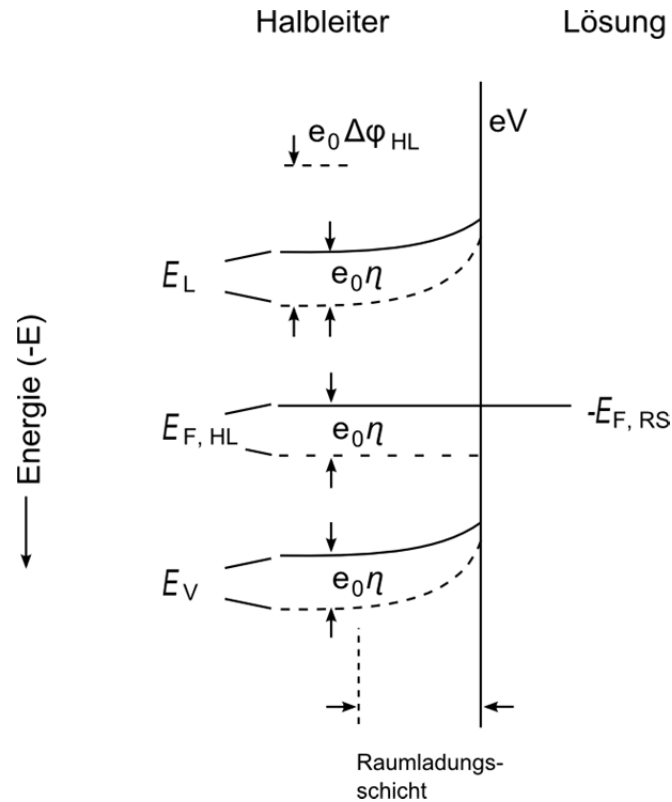


Abbildung 2.6: Verschiebung des Fermi-Niveaus eines Halbleiters in Kontakt mit einem Redoxsystem RS bei Anlegen einer (anodischen) Überspannung η (gestrichelt: mit Überspannung)^[5]

Dies bedeutet, dass sich die Fermi-Kante durch kathodische Überspannungen an das Leitungsband- und für anodische Überspannungen an das Valenzbandniveau annähert und somit im ersten Fall die Besetzungsdichte des Leitungsbandes mit Elektronen und im zweiten Fall die Besetzungsdichte des Valenzbandes mit Löchern exponentiell erhöht wird. Folglich fördert eine negative Überspannung die Teilstromdichte j_-^L und eine positive Überspannung entsprechend die Teilstromdichte j_+^V . j_+^L und j_-^V werden durch eine Überspannung nicht beeinflusst, da das Potential der Halbleiteroberfläche unverändert ist und somit der Übertritt von Elektronen oder Löchern aus dem Elektrolyten in die Bänder des Halbleiters unabhängig von der Überspannung ist. Es gilt also $j_+^L = j_0^L$ und $j_-^V = -j_0^V$.^[5]

Für die Teilstromdichten j_-^L und j_+^V gilt ein exponentieller Zusammenhang mit der Überspannung η :

$$j_-^L = -j_0^L \exp\left[-\frac{e_0 \eta}{kT}\right] \quad (2.8)$$

$$j_+^V = j_0^V \exp\left[\frac{e_0 \eta}{kT}\right] \quad (2.9)$$

Insgesamt ergibt sich folgende Formel für den Gesamtstrom:

$$j = j^L + j^V = \sum j_T = j_0^L \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{e_0 \eta}{kT} \right] \right\} + j_0^V \left\{ \exp \left[\frac{e_0 \eta}{kT} \right] - 1 \right\} \quad (2.10)$$

Diese Gleichung ähnelt stark der Butler-Volmer-Gleichung, allerdings geschieht bei anodischer Überspannung ein Ladungsaustausch vor allem über das Valenzband, wobei er bei kathodischer Überspannung eher über das Leitungsband stattfindet. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.7 gezeigt.^[5]

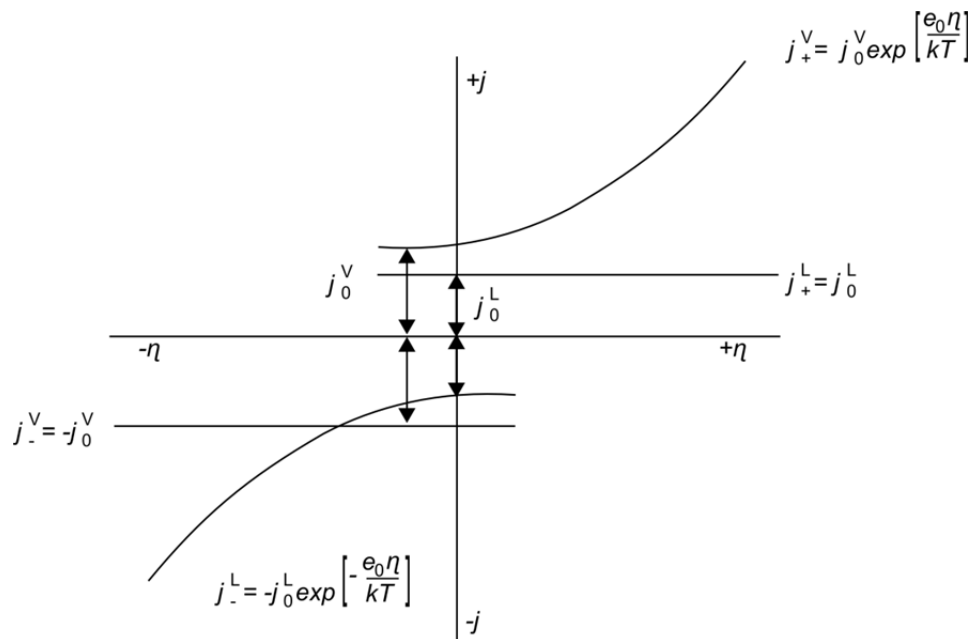


Abbildung 2.7: Anodischer und kathodischer Ast der Durchtritts-Strom-Spannungs-Kurve einer Halbleiterelektrode, wenn j_0^L und j_0^V in gleicher Größenordnung liegen^[5]

Für dotierte Halbleiter erhält man unter Umständen nicht beide in Abbildung 2.7 gezeigten Äste der Durchtritts-Strom-Spannungskurve. Betrachtet man beispielsweise den Fall eines p-dotierten Halbleiters, dessen Fermi-Energie in der Nähe des Valenzbandes liegt, so ist j_0^L deutlich kleiner als j_0^V . So kann es vorkommen dass j_-^L selbst für hohe kathodische Überspannungen sehr gering ist und man nur den anodischen Ast experimentell messen kann.^[5]

2.1.2.2 Photospannung

Eine Besonderheit von Halbleitern ist, dass sie bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge Elektronen-Loch-Paare bilden können. Das Licht muss dazu eine Energie besitzen, die mindestens genauso groß ist wie die Energie der Bandlücke. Dann können

Elektronen des Valenzbandes in das Leitungsband angehoben werden, wodurch ein positives Loch im Valenzband zurück bleibt. Durch Wanderung an die Oberfläche sind diese Elektronen und Löcher in der Lage Komponenten zu reduzieren bzw. oxidieren. Somit ist es möglich, Sonnenenergie sofort in Energieträger umzuwandeln, die als Energiespeicher dienen. Durch Vermeidung des Umwegs über elektrischen Strom wie beispielsweise bei der Kopplung von Solarzelle und Elektrolyse können die Effizienzverluste der einzelnen Schritte minimiert und somit die Effizienz erhöht werden. Häufig kommt es allerdings vorher zu einem Zusammentreffen von Elektronen und Löchern, worauf diese rekombinieren. Durch die zuvor beschriebene Bandaufwölbung im Halbleiter wird die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination allerdings verringert, da Elektronen und Löcher in unterschiedliche Richtungen wandern. Im Beispiel in Abbildung 2.8 sind die Bänder im Halbleiter zur Oberfläche hin nach oben verbogen, somit wandern Elektronen ins Innere der Elektrode und Löcher zur Grenzfläche mit dem Elektrolyten. Durch diese Bewegung der durch Licht erzeugten Ladungsträger wird die ursprüngliche Raumladung kompensiert, die Bänder sind weniger stark gebogen als bei der nicht bestrahlten Elektrode und die Fermi-Kante wird um den Betrag $e_0 U_{photo}$ erhöht (Abbildung 2.8).^[5]

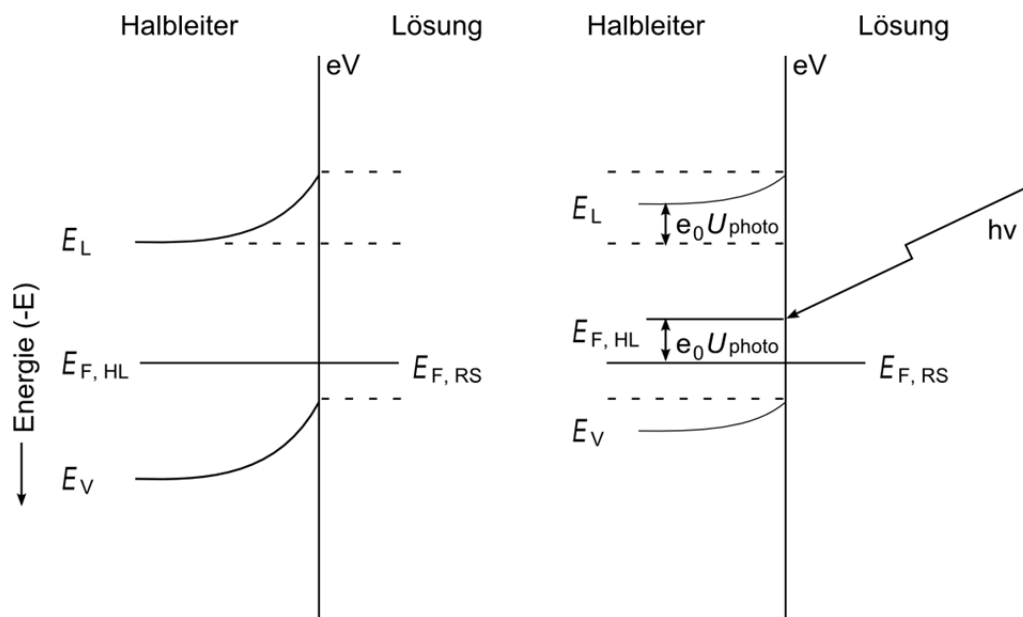


Abbildung 2.8: Entstehung einer Photospannung im Halbleiter^[5]

2.2 Grundlagen der Photokatalyse

2.2.1 Die photoelektrochemische Wasserspaltung

Die Geschichte der Photokatalyse an Halbleitern reicht zurück bis in die 60er Jahre^[14]. Bereits 1969 wurden in Japan erste Arbeiten zur photoelektrochemischen Wasserelektrolyse veröffentlicht^[15] und der in Nature erschienene Artikel von Fujishima und Honda^[16] aus dem Jahr 1972 dient bis heute als Meilenstein, der die Grundlage für zahlreiche weitergehende Forschungen darstellt. Insbesondere die Nutzung von Sonnenenergie steht dabei im Fokus der Untersuchungen, um dem Ziel einer vollkommen nachhaltigen Energiegewinnung näher zu kommen.

Grundsätzlich müssen für die Umsetzung von Solarenergie in Elektrizität und gegebenenfalls auch in Chemikalien zwei Kriterien erfüllt werden. Neben der effizienten Absorption der solaren Strahlung und der damit verbundenen Bildung von Elektronen und Löchern müssen diese Elektronen-Loch-Paare effektiv voneinander getrennt werden, bevor sie ihre Energie durch Rekombination wieder verlieren.

Durch ein elektrisches Feld am Ort der primären Photoanregung kann diese Ladungstrennung bewerkstelligt werden. In einer Solarzelle werden photoinduzierte Elektronen-Loch-Paare durch ein elektrisches Feld an der Grenze zwischen p- und n-Halbleiter in entgegengesetzte Richtungen getrieben. Ein Potentialgradient kann aber auch an der Grenzfläche zwischen einem Halbleiter und einem Elektrolyten erzeugt werden. Verbindet man diesen Halbleiter mit einer zweiten Elektrode, können die durch Bestrahlung an der Halbleiterelektrode gebildeten Elektronen über einen externen Stromkreis zur Gegenelektrode geleitet werden. Durch diesen Elektronenfluss, also den erzeugten Strom, können Verbraucher betrieben werden. Gleichzeitig laufen an der Oberfläche der beiden Elektroden chemische (Redox)Reaktionen ab^[17], die zur stofflichen Umsetzung und beispielsweise der Erzeugung von Wasserstoff genutzt werden können.

Im Fall der von Honda und Fujishima präsentierten photoelektrochemischen Zelle werden eine Titandioxid-Halbleiterelektrode und eine Platin-Gegenelektrode verwendet. Zur Trennung der beiden Elektrolyträume dient eine Membran, die für H^+ -Ionen durchlässig ist. Die entstehenden Gase Sauerstoff und Wasserstoff entstehen somit räumlich getrennt voneinander und es entfällt eine spätere aufwendige Trennung. Durch Bestrahlung der Halbleiterelektrode mit UV-Licht kommt es zur Bildung von Elektronen-Loch-Paaren und zur Umsetzung von Wasser zu Sauerstoff und H^+ . Während die gebildeten H^+ -Ionen durch den

Elektrolyten zur Gegenelektrode wandern, fließen Elektronen über den äußeren Stromkreis zur Pt-Elektrode. Dort kann also H^+ zu H_2 reduziert werden.^[16]

Eine schematische Abbildung der Fujishima-Honda-Zelle und die darin ablaufenden Reaktionen sind in Abbildung 2.9 gezeigt.

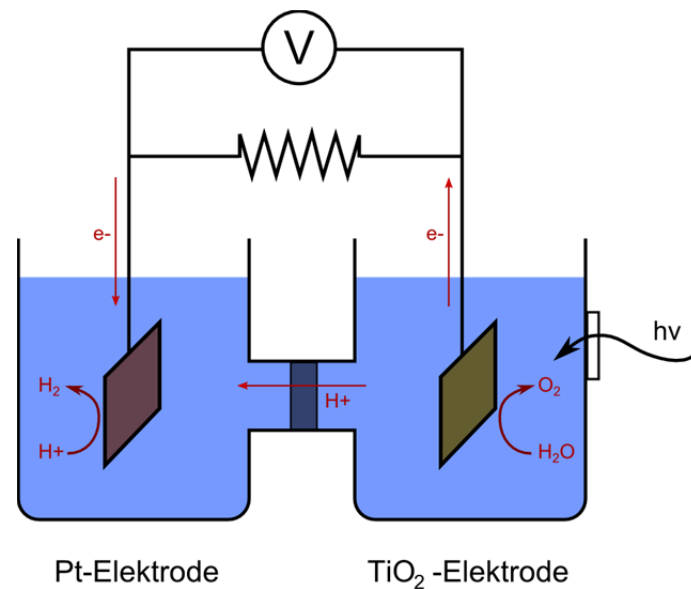
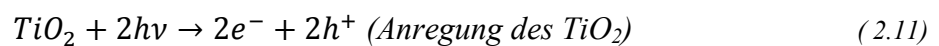


Abbildung 2.9: Fujishima-Honda-Zelle zur photoelektrochemischen Wasserspaltung^[16]

Die folgenden Gleichungen beschreiben die in der Zelle ablaufenden Reaktionen.



Damit ergibt sich folgende Gesamtreaktion:



Das Nernst-Potential (ohne Stromfluss), das zur Wasserelektrolyse ohne Bestrahlung benötigt wird, kann über folgende Gleichung berechnet werden

$$\Delta G^0 = -nF \cdot \Delta E^0 \quad (2.15)$$

und beträgt somit bei Standardbedingungen 1,23 Volt.

Aufgrund der langsamen Kinetik der Wasserspaltung, geht während des Transfer von Elektronen an der Grenzfläche von Photoanode und Elektrolyt Energie verloren und es wird im experimentellen Aufbau, vor allem durch die hohe Überspannung der Sauerstoff-Entwicklung, eine höhere Energie als die theoretisch berechnete (1,7-2,4 eV) benötigt.^[18] Durch eine Optimierung der Photoanode wird diese Teilreaktion (O₂-Bildung) der Wasserspaltung besser katalysiert. Besteht die Photoanode aus einem Halbleiter, der aufgrund seiner Bandstruktur nur eine der beiden Teilreaktionen der Wasserspaltung katalysieren kann, so kann eine zusätzlich extern angelegte Spannung helfen, die Reaktion zu betreiben.^[19] Diese ist in jedem Fall geringer als die Spannung, die ohne die Verwendung einer Photoanode zur Elektrolyse notwendig wäre.

2.2.2 Photokatalytische Wasserspaltung an Partikeln

Bei der Photokatalyse an Halbleiterpartikeln ist wie bei dem zuvor beschriebenen photoelektrochemischen Vorgang die Bildung von Elektronen/Loch-Paaren durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge der Initialschritt. Im Gegensatz zur Halbleiterelektrode, an der nur eine der beiden Teilreaktionen abläuft, laufen hier Reduktion und Oxidation in der Regel am gleichen Partikel ab. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination der Ladungsträger sehr wahrscheinlich, vor allem wenn deren mittlere freie Weglänge in der Größenordnung der Partikeldimensionen liegt. Daher wird in der Regel ein geeigneter Cokatalysator, z.B. Pt, auf den Partikel aufgebracht, an dem eine der Teilreaktionen abläuft.^[20-24]

Abbildung 2.10 zeigt die Reaktionen, die bei einer kompletten Wasserspaltung ablaufen im Detail.

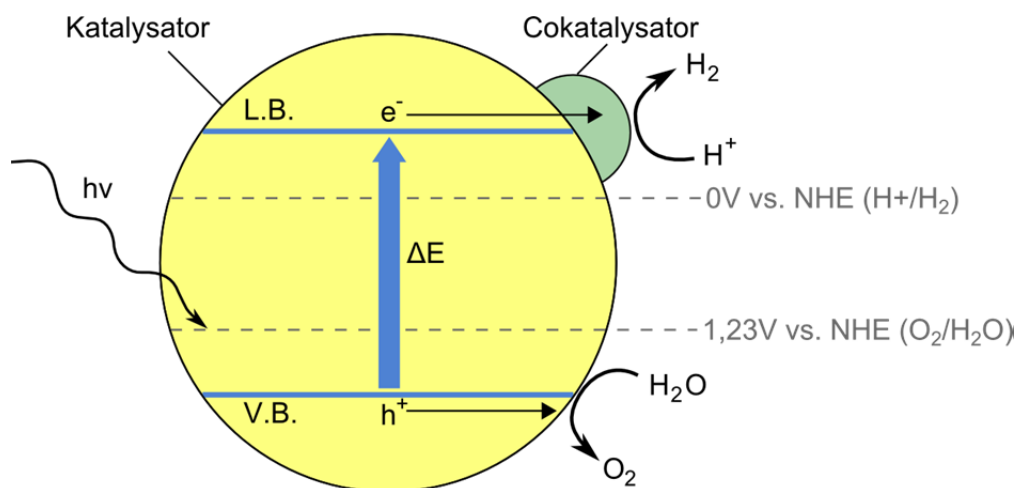


Abbildung 2.10: Schema der photokatalytischen Wasserspaltung am Partikel

Nach der Bildung von Elektronen/Loch-Paaren innerhalb des Halbleiterpartikels durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge müssen diese möglichst ohne Rekombination an die Oberfläche wandern. Im gezeigten Fall werden die Ladungsträger räumlich voneinander getrennt, indem Elektronen vom Cokatalysator aufgenommen werden, während die positiven Löcher an die Halbleiteroberfläche wandern. Ein effizienter Cokatalysator sollte dazu elektrophil sein, wie es zum Beispiel für Metalle und Metalloxide der Fall ist, und die H₂-Entwicklung gut katalysieren. In einem dritten Schritt können adsorbierte Moleküle mit Hilfe der Elektronen und Löcher reduziert bzw. oxidiert werden, wobei im Endeffekt Wasser gespalten und Wasserstoff und Sauerstoff gebildet werden.^[25]

Im Fall der kompletten Wasserspaltung entstehen in der Katalysatordispersion sowohl Wasserstoff als auch Sauerstoff und müssen in einem nachgeschalteten Schritt voneinander getrennt werden. Dieses Problem wird bei der photoelektrochemischen Wasserspaltung (siehe Kapitel 2.2.1) vermieden. Alternativ kann im Fall der photokatalytischen Wasserspaltung an Partikeln ein Redoxreagenz verwendet werden, welches entweder die Wasserreduktion oder die Wasseroxidation unterdrückt.^[26] Soll Wasserstoff gewonnen werden, werden Elektronendonatoren, insbesondere Alkohol wie Methanol oder Ethanol, verwendet, die anstelle des Wassers oxidiert werden. Kawai et. al. beschrieben, dass bei der Verwendung von Pt/TiO₂-Katalysatoren und Ethanol als Redoxreagenz nur Acetaldehyd und Wasserstoff als Produkte der Photokatalyse in der Gasphase zu finden waren.^[27]

2.2.3 Verschiedene Katalysatorsysteme

Für die Wahl des geeigneten Photokatalysators sind vor allem dessen Art und damit seine energetische Bänderstruktur, seine Beschaffenheit (z.B. Oberfläche), seine elektrischen Eigenschaften (für Photoelektrochemie) und seine Stabilität gegenüber Elektrolyten wichtig.

Je nach Größe der Bandlücke unterscheidet sich das Absorptionsverhalten des entsprechenden Halbleiters. Während das elektromagnetische Spektrum (Abbildung 2.11) einen sehr großen Wellenlängenbereich umfasst, ausgehend von hochenergetischen Gammastrahlen bis zu Radiowellen, die eine geringe Energie aufweisen, sind für die Photokatalyse speziell der UV-Bereich und der sichtbare Bereich von Bedeutung. Die UV-Strahlung kann man dabei in UV-A, UV-B und UV-C unterteilen, wobei UV-A direkt an das sichtbare Licht angrenzt, während UV-B und UV-C bei kleineren Wellenlängen liegen.^[4,28]

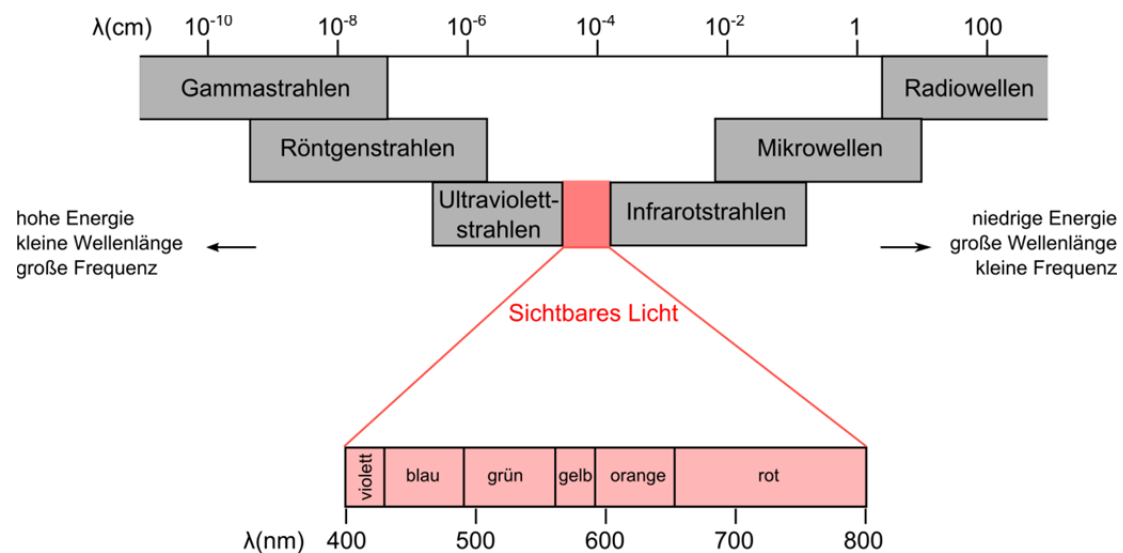


Abbildung 2.11: Spektrum elektromagnetischer Wellen^[4]

Für kommerzielle Anwendungen ist es wünschenswert Sonnenlicht zur Anregung zu nutzen. Ein großer Teil des Sonnenspektrums liegt im sichtbaren Bereich des Lichts, also bei Wellenlängen oberhalb von 400 nm. Um dieses sichtbare Licht für Photokatalyse nutzen zu können, muss die Bandlücke eines Halbleiters kleiner als etwa 3 eV sein.

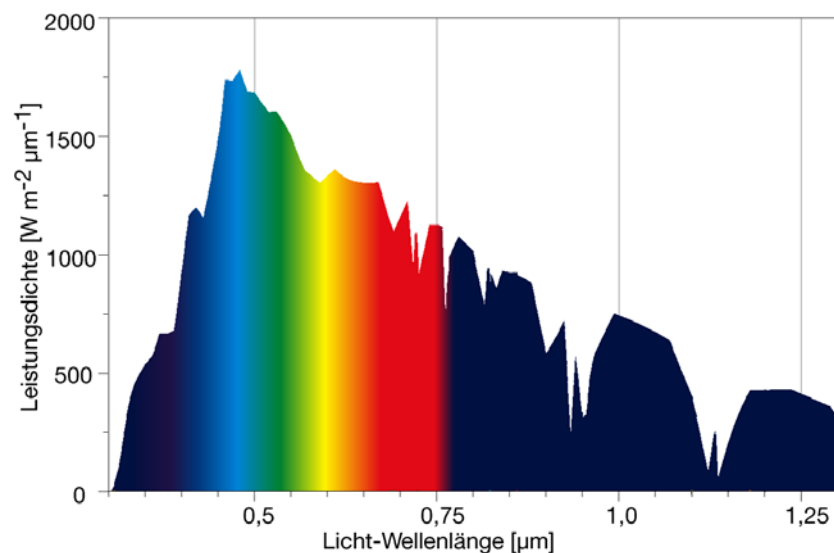


Abbildung 2.12: Sonnenspektrum^[29]

Man könnte also vermuten, dass Halbleiter mit einer geringen direkten Bandlücke, bei der das Minimum des Leitungsbandes unmittelbar über dem Maximum des Valenzbandes liegt, am besten für die photokatalytische Wasserspaltung unter sichtbarem Licht geeignet seien. Neben der Größe der Bandlücke ist jedoch auch die Lage der einzelnen Bänder von

entscheidender Bedeutung. So muss für eine komplette Wasserspaltung das Potential des Leitungsbandes negativer sein als das Redoxpotential von H^+/H_2 und das Potential des Valenzbandes positiver als das Redoxpotential von $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. (siehe Abbildung 2.13)

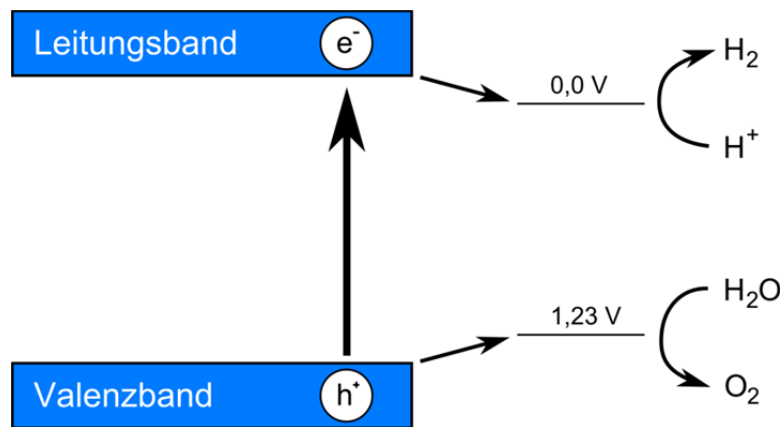


Abbildung 2.13: Grundprinzip der photokatalytischen Wasserspaltung

Viele Halbleiter mit geringer Bandlücke erfüllen diese Voraussetzungen nicht. Zudem ist bei Halbleitern mit geringer direkter Bandlücke die Rekombinationswahrscheinlichkeit für photogenerierte Ladungsträger hoch, was die Effizienz und die Quantenausnutzung verringert. Durch geeignete Strategien, die in Kapitel 2.2.4 behandelt werden, kann man die Rekombinationswahrscheinlichkeit verringern. Einige der bekannten Photokatalysatoren, wie z.B. TiO_2 oder WO_3 , besitzen eine indirekte Bandlücke, weisen jedoch wie Halbleiter mit direkten Bandlücken eine steile Absorptionskante auf.^[30]

Um Halbleiter mit zu großer Bandlücke oder nicht passender Bandstruktur zur Wasserspaltung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht verwenden zu können, gibt es die verschiedensten Möglichkeiten der Modifikation von Photokatalysatoren, wie zum Beispiel die Dotierung mit geeigneten Fremdatomen. Diese Strategien werden in Kapitel 2.2.4 eingehend beschrieben. In der Photoelektrochemie kann zudem die Verschiebung der Bänder, die in Kapitel 2.1.2 beschrieben wird, von Vorteil sein.

Im Allgemeinen haben nur Metallverbindungen, die d^0 - oder d^{10} -Ionen enthalten, Aktivität für die komplette photochemische Spaltung von Wasser. Für andere Verbindungen müssen der Reaktionsmischung Hilfsagenzien zugegeben werden, die entweder die Oxidations- oder die Reduktionsreaktion erleichtern. Möglich ist auch die Kombination von geeigneten Halbleiter-Katalysatoren zu Tandemsystemen. In der Regel zeigen Halbleiter mit Metallionen, deren Orbitale teilweise mit Elektronen gefüllt sind, eine verminderte oder gar keine

photokatalytische Aktivität, da diese Ionen Rekombinationszentren für Elektronen und Löcher darstellen. Ausnahmen sind zum Beispiel diamagnetische Ionen mit d^{10} -Konfiguration wie Zn^{2+} und Cu^+ oder Ionen mit s^2 -Konfiguration wie Pb^{2+} oder Bi^{3+} . [26,31–34]

Im Folgenden sollen ausgewählte Photokatalysatoren und deren Eigenschaften näher vorgestellt werden.

Der mit Abstand am häufigsten untersuchte Photokatalysator ist Titandioxid^[35–39], welches das erste Material war, das als photochemischer Wasserspaltungskatalysator beschrieben wurde.

Wie in Abbildung 2.14 links zu sehen ist, wächst die Anzahl an Publikationen zu diesem Thema trotz der recht langen Geschichte dieses Katalysators immer noch Jahr für Jahr an. Aber auch andere Photokatalysatoren erwecken immer mehr das Interesse der Forscher. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die Anzahl an Publikation pro Jahr seit 2002 für eine Auswahl an alternativen Photokatalysatoren nochmals dargestellt. Neben dem in dieser Arbeit hauptsächlich thematisierten Natriumtantalat wird wieder vermehrt an Zinkoxid, einem lange bekannten Photokatalysator, und an Sulfiden und Nitriden gearbeitet.

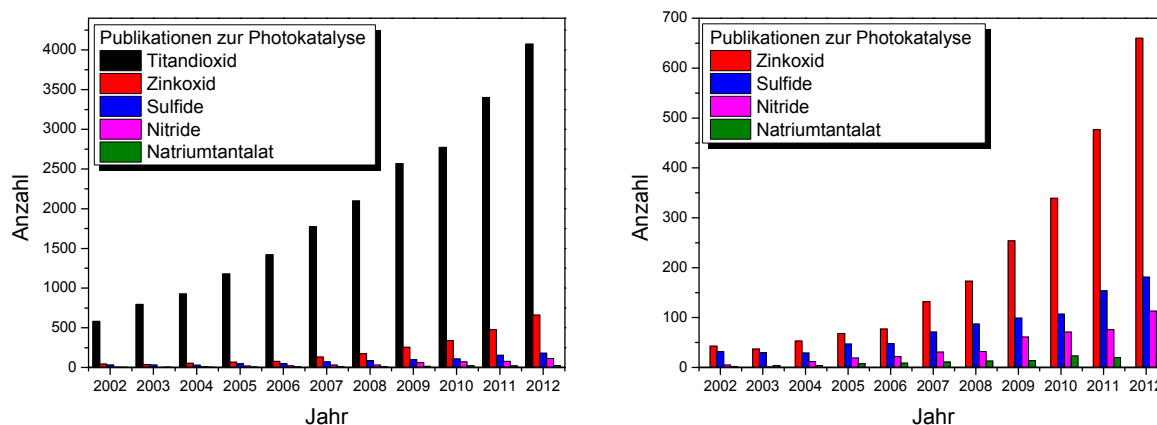


Abbildung 2.14: Anzahl an Publikationen zum Thema Photokatalyse (ausgewählte Katalysatoren); Daten entnommen aus Web of Knowledge

2.2.3.1 Titandioxid und Titanate

Titandioxid hat einige Vorteile für die photokatalytische Wasserspaltung. So liegen Valenz- und Leitungsband so, dass nicht nur eine der Teilreaktionen der Wasserspaltung möglich ist, sondern sowohl die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff als auch die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff. Zudem tritt bei Titandioxid keine Photokorrosion auf, da die

photochemische Wasseroxidation gegenüber der Bildung von molekularem Sauerstoff aus den Oxidationen thermodynamisch bevorzugt ist. Diese Stabilität ist über einen weiten pH-Bereich gegeben und qualifiziert das Oxid für zahlreiche Anwendungen in Lösungen.^[40] Neben diesen für die Photokatalyse förderlichen Eigenschaften ist Titandioxid kostengünstig und nicht toxisch.^[41]

Titandioxid kristallisiert in drei Strukturtypen: Rutil (tetragonal), Anatas (tetragonal) und Brookit (orthorhombisch), wovon für photokatalytische Anwendungen auf Grund der höheren Aktivität Rutil, Anatas oder deren Mischungen, wie der häufig als Maßstab herangezogene Katalysator P25 von Degussa^[38,42], verwendet werden. Die Strukturen dieser beiden Modifikationen können als Ketten von TiO_6 -Oktaedern beschrieben werden. Während das Oktaeder im Rutil eine leichte orthorhombische Verzerrung aufweist, ist es im Anatas stärker verzerrt, womit die Symmetrie im letzteren Fall geringer ist als im orthorhombischen. In der Rutil-Struktur ist jedes Oktaeder mit zwei Nachbar-Oktaedern über Kanten- und mit acht Nachbarn über Eck-Sauerstoffatome verbunden. Jeweils vier gemeinsame Kanten und Ecken mit Nachbarn hat jedes Oktaeder in der Anatas-Struktur^[43].

Generell handelt es sich bei Rutil um das stabilste Polymorph des TiO_2 , allerdings sind die Unterschiede in den freien Bildungsenergien zwischen Rutil und Anatas sehr klein ($< 15 \text{ kJ/mol}$), so dass Anatas leicht durch Synthese bei niedrigerer Temperatur hergestellt werden kann. Bei höheren Temperaturen (ab $400\text{-}600^\circ\text{C}$) tritt Rutil auf und wird durch Tempern bei höheren Temperaturen zur Hauptphase^[37,40,44,45]

Da im TiO_2 stets eine geringe Anzahl an Sauerstoffdefekten vorhanden ist, die durch Ti^{3+} -Zentren ausgeglichen werden, handelt es sich bei diesem Oxid um einen n-Halbleiter. Das Valenzband wird hauptsächlich aus 2p-Orbitalen des Sauerstoffs und das Leitungsband aus 3d-Orbitalen mit t_{2g} -Symmetrie der Ti^{4+} -Kationen gebildet. Die Bandlücken der verschiedenen Modifikationen des Titandioxids unterscheiden sich leicht und liegen bei etwa $3,0 \text{ eV}$ für Rutil und $3,2 \text{ eV}$ für Anatas^[8,37,40,43,44].

Durch diese große Bandlücke kann TiO_2 nicht das gesamte Sonnenspektrum, sondern nur Anteile aus dem UVA ($400\text{-}320 \text{ nm}$) und UVB ($320\text{-}290 \text{ nm}$) nutzen, was weniger als 6% der Solarenergie ausmacht, die auf die Erdoberfläche auftrifft.^[40,46,47] Um eine Aktivität des Titandioxids auch unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu erreichen, gibt es verschiedene Ansätze. So wurde zum Beispiel schon Anfang der 80er Jahre von Matsumoto et. al. untersucht, wie sich die Kristallinität und die Dotierung mit 3d-Übergangsmetallen auf die

Sensibilität des Titandioxids für sichtbares Licht auswirken.^[48,49] Strategien zur Optimierung von Halbleiter-Photokatalysatoren sollen jedoch in einem späteren Kapitel näher erläutert werden.

Bei der Verbindung von Titandioxid mit anderen Metalloxiden (z.B. Strontiumoxid, Bleioxid, etc.) entstehen Metalltitanate, die eine Bandlücke besitzen, die zwischen denen der Ausgangsverbindungen liegt.^[26]

Ein sehr bekannter Photokatalysator aus der Titanat-Familie ist das in der Perowskitstruktur kristallisierende Strontiumtitanat.^[50,51] Es weist eine ähnliche Bandstruktur wie Titandioxid auf und spricht mit einer Bandlücke von 3,2 eV ebenfalls nur auf UV-Licht an. Wie Titandioxid ist es stabil in wässriger Lösung. Durch Dotierung oder Substitution von anderen Metallkationen in SrTiO_3 kann durch das entstehende Störstellenband in der Nähe des Leitungsbandes ein Ansprechen auf sichtbares Licht erreicht werden (vgl. Kapitel 2.2.4.2).^[52]

In der Literatur werden zahlreiche andere Titanate beschrieben, die mit Hilfe von geeigneten Cokatalysatoren die Zersetzung von Wasser unter Bestrahlung mit Licht katalysieren. Als Beispiele seien hier (110)-geschichtete Perowskite $[\text{A}_m\text{B}_m\text{O}_{3m+2}]$ (wie $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ^[53-55]) und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ^[56,57] oder BaTi_4O_9 ^[58] genannt. Viele weitere photokatalytisch aktive Titanate finden sich in zahlreichen Artikeln, die in den letzten Jahrzehnten veröffentlicht wurden.^[26,59-71]

2.2.3.2 Zinkoxid

Ein weiterer oxidischer Halbleiter mit einem direkten Bandübergang und ähnlicher Bandlücke und Bandpositionen wie Titandioxid ist Zinkoxid. Zinkoxid wurde schon des Öfteren, vor allem wegen seiner elektrochemischen Stabilität, für photoelektrochemische Zellen als Photoanode verwendet.^[72-76] Durch die bis zu 100-fach höhere Elektronenmobilität des Zinkoxids^[77] im Vergleich zu TiO_2 wird der elektrische Widerstand in der Zelle erniedrigt und die Elektronentransfereffizienz durch den geringeren Spannungsabfall erhöht.^[74]

Ein Problem bei ZnO-Photoelektroden ist jedoch, dass die Stromeffizienz bei der photoelektrochemischen Wasserstoffentwicklung meist gering ist, da ZnO Licht relativ schlecht ausnutzt und die gebildeten Ladungsträger schnell rekombinieren.^[72] Zudem sind ZnO-Elektroden in Elektrolytlösungen thermodynamisch instabil und es kommt zu Photokorrosion.^[78] Kohlenstoffmaterialien wie C_{60} ^[79] und Graphen^[80] können eine Erhöhung

der Photoaktivität und der Stabilität von Zinkoxid bewirken, da sie eine geringere Austrittsarbeit besitzen und zudem stabil und korrosionsresistent sind. Durch eine Behandlung von ZnO-Nanoröhren-Arrays sowohl mit Kohlenstoff als auch mit Stickstoff konnten Xie et. al. die Aktivität sowie die Stabilität dieser Photoelektroden in einer photoelektrochemischen Zelle erhöhen.^[72]

2.2.3.3 Zirkoniumdioxid

Mit seiner großen Bandlücke von etwa 5,0 eV^[81,82] und einem sehr negativen Flachbandpotential (-1,0 V vs. NHE, pH = 0) ist Zirkoniumdioxid in der Lage reines Wasser photokatalytisch unter Bestrahlung mit UV-Licht zu spalten. Durch Zugabe von Alkalicarbonaten wie NaHCO₃ kann die Aktivität gesteigert werden, eine Beladung mit Metallen wie Platin, Gold oder Kupfer als Cokatalysatoren verringert allerdings die Effizienz. Dieser Effekt wird dadurch erklärt, dass in Folge der großen Bandlücke die Barrierenhöhe des ZrO₂-Metall-Überganges sehr groß ist.^[83]

2.2.3.4 Tantaloxid und Tantalate

Auch für Tantaloxid und Tantalate gilt, dass ihre Bandlücke in der Regel zu groß ist, um eine photokatalytische Wasserspaltung unter sichtbarem Licht zu katalysieren. Allerdings wurden ihre Qualitäten als Wasserspaltungskatalysatoren unter UV-Licht gründlich untersucht. Im Gegensatz zu Titanaten und Niobaten liegt das Leitungsbandpotential der Tantalate höher, was ihre höhere Aktivität für die komplette photokatalytische Wasserspaltung, das heißt ohne Zusatz von Hilfsagentien, erklärt.^[84] Auch Ta₂O₅ ist mit einer Bandlücke von 3,9 eV^[85] in Kombination mit Cokatalysatoren wie NiO, Pt oder RuO₂ ein geeigneter Photokatalysator für die photokatalytische Wasserspaltung.^[33,86]

Besonders interessant sind Tantalate der Zusammensetzung MTaO₃ (M = Li, Na, K), die bereits 1998 von Kato und Kudo auf ihre Effizienz hinsichtlich der photokatalytischen Wasserspaltung untersucht wurden.^[33] Sie kristallisieren in der Perowskit-Struktur und sind aus TaO₆-Oktaedern aufgebaut, die über Ecken verknüpft sind (Abbildung 2.15). Die Bandlücke dieser Tantalate beträgt 4,7 eV für LiTaO₃, 4,0 eV für NaTaO₃ und 3,6 eV für KTaO₃.^[87]

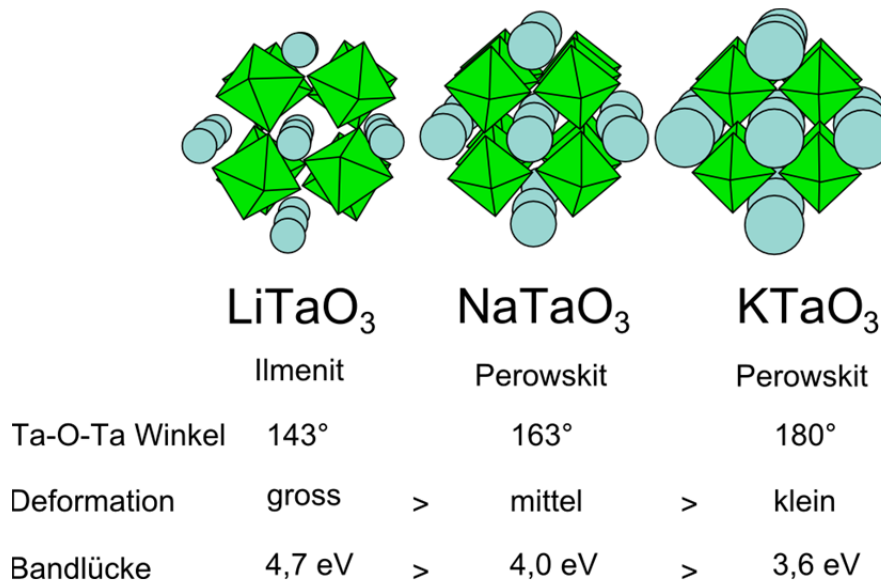


Abbildung 2.15: Kristallstrukturen und Eigenschaften von $ATaO_3$ -Halbleitern^[88]

Ohne Cokatalysator erwies sich LiTaO₃ als aktivster Photokatalysator.^[89] Zudem wurde festgestellt, dass sich ein NiO-Cokatalysator besonders förderlich auf die Aktivität der Tantalate auswirkt.^[90] Mit 56% erreichten die Forscher die größte Quantenausbeute für NaTaO₃, welches mit 2 mol-% Lanthan dotiert und mit 0,2 Gew.-% NiO modifiziert wurde.^[91]

Für die Wasserspaltung mit sichtbarem Licht eignet sich Ni-dotiertes InTaO₄, welches mit RuO₂ oder NiO als Cokatalysator modifiziert ist und eine Quantenausbeute von etwa 0,66% erreicht.^[92,93]

Zahlreiche weitere aktive Tantalverbindungen wurden bis jetzt beschrieben, wie beispielsweise Erdalkalimetalltantalate^[33,87,94], Nickeltantalate^[33] oder Zinntantalate.^[95]

2.2.3.5 Nioboxid und Niobate

Ähnlich wie bei Tantalverbindungen wurden auch Nb₂O₅^[20,96–102] und Niobate^[59,60,94,95,103–107] eingehend auf ihre photokatalytischen Eigenschaften untersucht. Im Generellen finden sich ähnliche Verbindungen wie auch bei den Titanaten oder den Tantalaten, wobei K₄Nb₆O₁₇, welches 1986 von Domen et. al. erstmals als Photokatalysator beschrieben wurde^[103], einer der am besten untersuchten Katalysatoren ist.

2.2.4 Strategien zur Verbesserung der photokatalytischen Effizienz

Um einen Photokatalysator zu verbessern, gibt es zahlreiche Strategien. Dabei ist das Ziel eine erhöhte Aktivität und Stabilität des Photokatalysators. Die photokatalytische Aktivität hängt von vielen Faktoren ab, wie zum Beispiel von der Partikelgröße, der Kristallinität und den Oberflächeneigenschaften. Beeinflussen lassen sich diese Eigenschaften durch die Herstellungsmethode des Katalysators oder auch durch Modifizierung mit Cokatalysatoren oder Fremdatomen.^[108] Um die photokatalytische Wasserspaltung auch für reale Anwendungen interessant zu machen, konzentriert sich eine Vielzahl der Forscher darauf, die photokatalytische Wasserspaltung unter sichtbarem Licht zu ermöglichen, da dieses einen großen Anteil unseres Sonnenspektrums ausmacht. Dies kann durch Modifikation bekannter Katalysatoren geschehen oder durch die Entwicklung von neuen Photokatalysatoren. Bei der Suche nach neuen Katalysatoren sind kombinatorische Methoden^[109–111] hilfreich, mit denen in relativ kurzer Zeit viele potentiell aktive Materialien getestet werden können.^[112,113]

Im Folgenden sollen anhand ausgewählter Beispiele einige Ansätze erläutert werden, die zum einen auf eine bessere Ausnutzung des Sonnenlichtspektrums abzielen^[88,114,115], zum anderen aber auch die Eigenschaften eines Photokatalysators, wie zum Beispiel die Stabilität in Elektrolyten oder Eigenschaften wie die Leitfähigkeit, verbessern sollen.

2.2.4.1 Bandlücken-Engineering

Beim sogenannten Bandlücken-Engineering werden bekannte Photokatalysatoren verwendet, deren Bandlücke zu groß ist, um auf sichtbares Licht anzusprechen. So haben die Valenzbänder von Metalloxid-Photokatalysatoren mit d^0 - oder d^{10} -Konfiguration ein im Vergleich zum Redox-Potential für O_2/H_2O (1,23 V vs. NHE) zu hohes Potential (ca. 3 V vs. NHE), so dass eine Anregung mit Wellenlängen > 400 nm nicht möglich ist. Abhilfe können neue Valenzbänder oder Elektronendonorebenen schaffen, die oberhalb des Valenzbandes, welches durch O_{2p} -Orbitale gebildet wird, aber unterhalb des von den Orbitalen des Metallatoms gebildeten Leitungsbandes liegen.^[108,114] Diese Idee kann ebenfalls für andere nichtoxidische Photokatalysatoren angewendet werden, welche nur im UV-Bereich des Lichtspektrums aktiv sind (z.B. ZnS).^[116–118]

2.2.4.2 Dotierung mit Anionen oder Kationen

Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass wenn im folgenden Text von Dotierung die Rede ist, in diesem Zusammenhang ein Austausch von Atomen im Kristallgitter des Ausgangskatalysators durch Fremdatome gemeint ist, der in der Größenordnung von einigen mol-% liegen kann.

Durch Dotierung mit Fremdkationen können im Photokatalysator Störstellenniveaus oberhalb des Valenzbandes erzeugt werden, was die Absorption von sichtbarem Licht ermöglicht (Abbildung 2.16). So kann beispielsweise SrTiO_3 im reinen Zustand aufgrund der mit 3,2 eV großen Bandlücke kein sichtbares Licht absorbieren. Dotiert mit Rh, Ir Ru oder Mn treten allerdings Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich auf und unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht kann in Anwesenheit von Hilfsagentien Wasserstoff gebildet werden.^[119]

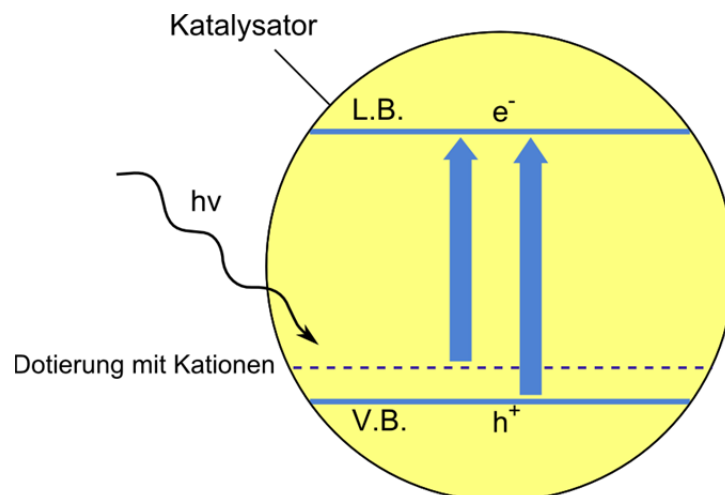


Abbildung 2.16: Bandstruktur eines mit Kationen dotierten Halbleiters

Leider hat diese Modifikation der Photokatalysatoren häufig den Nachteil, dass die Aktivität des Photokatalysators trotz verbesserter Lichtabsorption verschlechtert wird, da die Störstellen Zentren für die Elektronen-Loch-Rekombination darstellen. Zudem liegen diese Störstellenniveaus gewöhnlich diskret vor, was sich auf die Mobilität der photogenerierten Löcher negativ auswirkt.^[114]

Neben dem Austausch der Kationen, kann bei Oxiden mit großer Bandlücke auch ein Anionenaustausch zu verbesserter Lichtabsorption führen. So wurden zum Beispiel des Öfteren O-Atome im Gitter gegen N-Atome ausgetauscht.^[120,121] Die obere Kante des Valenzbandes wird dann nicht nur noch aus O_{2p} -Orbitalen gebildet, sondern wird aus den p-Zuständen des entsprechenden Fremdanions und den O_{2p} -Orbitalen zusammengesetzt.

Damit verschiebt sich das Valenzband des Halbleiters im Gegensatz zum reinen Oxid nach oben (weniger positiv) und die Bandlücke verkleinert sich entsprechend (Abbildung 2.17). Ebenso verhält es sich bei einem Austausch der Sauerstoff- durch Schwefelanionen, wodurch S_{3p} -Orbitale in den oberen Teil des Valenzbandes eingebracht werden. Gerade in Hinblick auf die Wasserspaltung bei sichtbarem Licht sind solche Oxynitride oder Oxysulfide also sehr interessant. Beispiele sind TaON mit einer Bandlücke von 2,5 eV oder $LaTiO_2N$ mit 2,1 eV.^[121–126] Schon geringe Mengen an Fremdatomen können zu einer Verschiebung der Absorptionskante führen, wie es bereits für einige Oxide wie TiO_2 , In_2O_3 , ZnO oder $NaTaO_3$ gezeigt wurde.^[127,128,74,129–132]

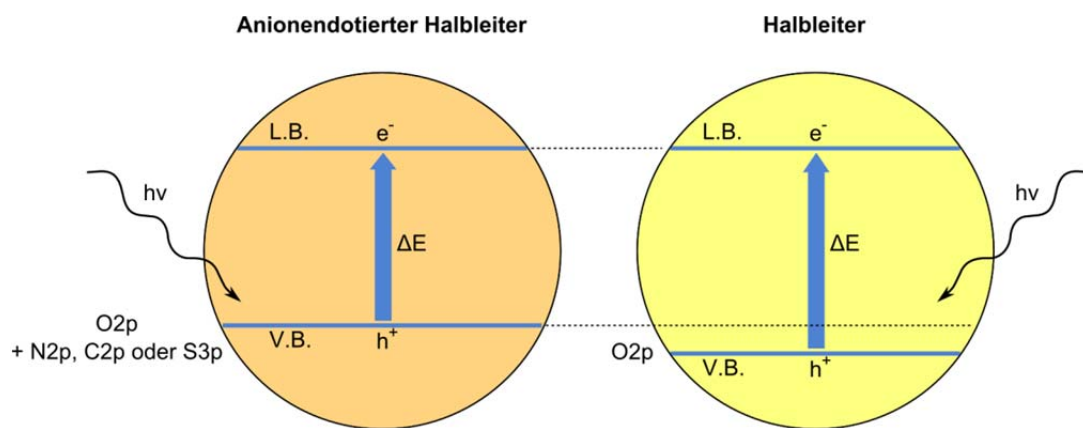


Abbildung 2.17: Bandstruktur eines mit Anionen dotierten Halbleiters (links) und eines undotierten Halbleiters (rechts)

Im Gegensatz zum Kationenaustausch werden bei der Dotierung mit Anionen weniger Rekombinationszentren gebildet und dadurch die photokatalytische Aktivität besser gefördert. Allerdings kann es durch unterschiedliche formale Oxidationszahlen von Sauerstoff und Fremdanionen zu Sauerstoffdefekten kommen, welche wiederum als Rekombinationszentren wirken können.^[114]

Weitere Beispiele für Photokatalysatoren, bei denen die Absorptionskante durch Dotierung in Richtung längerer Wellenlängen verschoben wurde, sind Kohlenstoff-dotiertes TiO_2 ^[120] oder auch N-dotiertes ZnO. Im Fall von ZnO-Elektroden führt zudem die Kombination von C- und N-Dotierung dazu, dass durch bessere Lichtnutzung, reduzierte Anzahl von Oberflächendefekten und erhöhte Donordichte sowohl der Photostrom als auch die Photostabilität deutlich verbessert werden.^[74]

Wie zuvor erwähnt führt eine Dotierung allerdings häufig nicht zur gewünschten Aktivitätserhöhung. In manchen Fällen kann jedoch eine Kombination von verschiedenen Fremdatomen Abhilfe schaffen. So werden bei einem Austausch von Ti-Kationen im TiO_2 -Gitter durch Rh zunächst Rh^{4+} -Spezies gebildet, die als Rekombinationsstellen wirken, wodurch die photokatalytische Aktivität verloren geht. Erst durch eine zusätzliche Dotierung mit Sb^{5+} , kann eine Aktivitätssteigerung erreicht werden, da nun Rh zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität im Kristall immer mehr als Rh^{3+} und nicht als Rh^{4+} vorliegt. Durch das durch Rh^{3+} gebildete zusätzliche Elektronendonorelevel wird die Bildung von Elektronen/Loch-Paaren bei sichtbarem Licht ermöglicht. Ein solch positiver Effekt durch Codotierung von Metallkationen mit hoher Oxidationszahl wie Sb^{5+} , Nb^{5+} und Ta^{5+} wird auch für SrTiO_3 - oder TiO_2 -Photokatalysatoren, die mit Cr oder Ni dotiert sind, beobachtet.^[108,133-135]

2.2.4.3 Halbleitermischungen

Kristallisieren zwei Halbleiter mit unterschiedlichen Bandlücken in der gleichen Gitterstruktur können diese zu festen Lösungen (Mischkristallen) kombiniert werden. Es handelt sich hierbei um eine atomare Mischung zweier Halbleiter. So ist es möglich Halbleiter mit großer Bandlücke, die nicht auf sichtbares Licht ansprechen, aber gute Photokatalysatoren sind, mit Halbleitern zu verbinden, die eine Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums aufweisen. Durch eine Änderung der Zusammensetzung der festen Lösung kann dann die Bandlücke angepasst werden.^[114] So berichten Maeda et. al., dass Galliumnitrid und Zinkoxid in einer festen Lösung $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ kristallisiert, welche eine Absorptionskante von etwa 510 nm aufweist. In Kombination mit einem geeigneten Cokatalysator (gemischtes Rhodium-Chrom-Oxid) funktioniert dieses System als Photokatalysator für die Wasserstoffbildung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht.^[136-138]

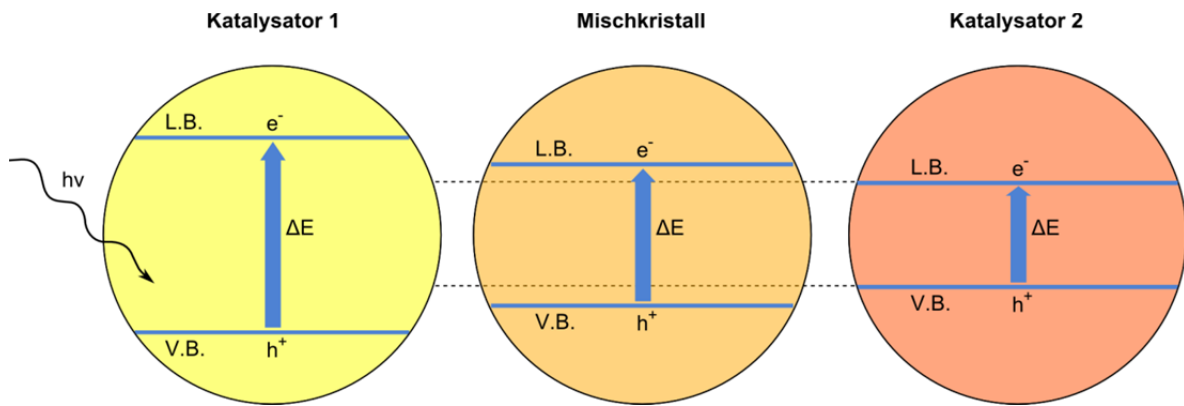


Abbildung 2.18: Erklärung der Bandstruktur eines Halbleiter-Mischkristalls

Ein weiteres Beispiel für solch eine Mischkristallbildung ist die Kombination von Ta_2O_5 und NaBiO_3 . Im Gegensatz zu NaTaO_3 , welches aufgrund der großen Bandlücke von 4 eV nur UV-Licht absorbiert, ist dieser $\text{Na}(\text{Bi}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_3$ -Katalysator in der Lage sichtbares Licht zu absorbieren.^[139]

2.2.4.4 Oberflächenmodifikation (Cokatalysatoren)

Obwohl bereits einige Katalysatoren existieren, die eine komplette Wasserspaltung unter Bestrahlung mit Licht katalysieren können (wie z.B. NaTaO_3), sind häufig auf der Oberfläche der Halbleiter nicht genügend aktive Stellen für die Wasserstoffbildungsreaktion vorhanden. In diesen Fällen kann ein geeigneter Cokatalysator helfen, wodurch zudem eine bessere Elektronen-Loch-Trennung bewirkt wird. Im Fall des Natriumtantalats hat sich die Aufbringung von NiO zur photokatalytischen Aktivitätssteigerung bewährt. Schaut man sich die Bandstruktur der Materialien, wie in Abbildung 2.19 gezeigt, genauer an, wird der Grund für diese Verbesserung ersichtlich. Das Leitungsband des NiO liegt nur etwas niedriger (-0,96 V) als das des NaTaO_3 (-1,06 V), somit können photogenerierte Elektronen leicht auf den Cokatalysator übergehen. Folglich findet dann die Wasserstoffbildung am Cokatalysator NiO statt, während Sauerstoff am NaTaO_3 entsteht.^[89–91,140]

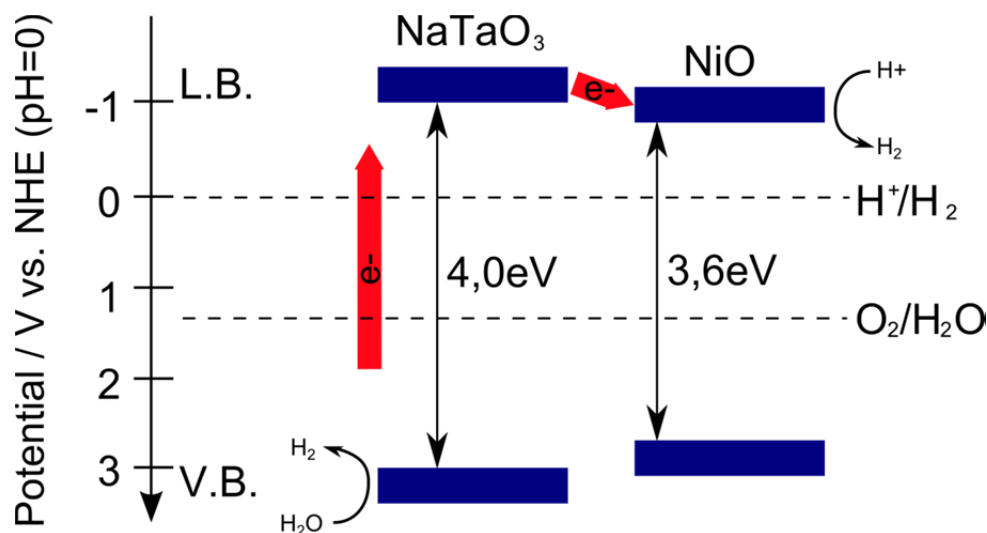


Abbildung 2.19: Bandstrukturen von NaTaO_3 und NiO ^[88]

Es wird weiterhin beschrieben, dass diese Aktivitätssteigerung bei der Kombination von NaTaO_3 und NiO zusätzlich dadurch begünstigt wird, dass an der Grenzfläche zwischen den beiden Oxiden ein guter p/n-Übergang geschaffen werden kann. Während NaTaO_3 wie die meisten Metalloxide n-leitend ist, weist NiO aufgrund von chemisorbierten Sauerstoff-Atomen Ni^{3+} -Ionen und kationische Leerstellen auf und ist somit ein p-Leiter. Na^+ -Ionen des NaTaO_3 können die generell schlechte Leitfähigkeit des NiO erhöhen. Durch Aufbringung von NiO auf die NaTaO_3 -Partikel bilden sich Mischkristallzonen und der zuvor erwähnte effektive p/n-Übergang.^[141]

Weitere häufig untersuchte Cokatalysatoren, entweder für die Wasserstoff- oder die Sauerstoffbildungsreaktion, sind zum Beispiel Pt ^[86], Au , Rh , RuO_2 oder IrO_2 .^[142] Es ist allerdings zu beachten, dass nicht nur die Hinreaktion katalysiert werden kann, sondern auch die Rückreaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser. So beschreiben Iwase et. al. am Beispiel von einigen Titanaten, Niobaten und Tantalaten, dass ein Au -Cokatalysator genauso wie NiO die photokatalytische Aktivität dieser Oxide für die Wasserstoffbildung erhöhen kann, im Gegensatz zum Pt die Rückreaktion zu Wasser aber vernachlässigbar ist.^[21]

Wie bei Dotierungen gilt auch hier, dass manchmal erst eine Kombination von einzelnen Cokatalysatoren die gewünschte Aktivitätserhöhung bringt. So erhöht eine Oberflächenmodifizierung von $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ mit Rhodium die Rückreaktion zu Wasser, durch eine Cr_2O_3 -Hülle um den Rh -Cokatalysator kann dies verhindert und die photokatalytische Aktivität für die Wasserspaltung erhöht werden.^[143] Eine weitere Steigerung kann durch zusätzliche Beladung mit Mn_3O_4 -Nanopartikeln erreicht werden. Es

wurde gezeigt, dass an dem optimierten Katalysator die Wasserstoffbildung durch den Kern-Schale-Cokatalysator Rh/Cr₂O₃ und die Sauerstoffbildung durch Mn₃O₄ begünstigt wird.^[23]

2.2.4.5 Sensibilisierung von Halbleitern

Bei Halbleitern, die eine zu große Bandlücke haben, um durch Anregung mit sichtbarem Licht ein Elektronen/Loch-Paar auszubilden, kann die Kombination mit Chromophoren, wie zum Beispiel einem organischen Farbstoff helfen. Dieses Prinzip wird häufig in den sogenannten Farbstoff-Solarzellen angewendet, von denen die Grätzel-Zelle die bekannteste ist.^[144]

Doch auch die photokatalytische bzw. photoelektrochemische Wasserspaltung kann sich diese Strategie zu Eigen machen. So wurde bereits 1981 beschrieben, dass die Wasserspaltung mit sichtbarem Licht in einem kolloidalen TiO₂-System möglich ist, wenn Rhodamin B oder Ru(bpy)₃²⁺ als Sensibilisatoren zugegeben werden. Die TiO₂-Partikel im Sol sind in diesem Fall mit Pt und RuO₂ beladen und die Aktivität kann durch Dotierung mit Nb⁵⁺ zusätzlich verbessert werden. Weiterhin erhöht eine Zugabe von Methylviologen die Wasserstoffausbeute merklich. Durch Optimierung des Sensibilisators kann die Ausbeute drastisch gesteigert werden, so erwies sich die Einführung von langen Alkylketten als förderlich. Da der Photoredox-Prozess über adsorbierte Spezies abläuft, kann eine Sensibilisierung durch den Farbstoff nur stattfinden, wenn dieser an der Partikeloberfläche haftet oder sich innerhalb einer Diffusionsschicht befindet. Der Anregung des Sensibilisators folgt eine Ladungsübertragung in das Leitungsband von TiO₂ und das Elektron kann dann leicht zu den Pt-Partikeln auf der Oberfläche des Halbleiters übertragen werden, wo letztendlich die Wasserstoffbildung stattfindet. Die Regeneration des oxidierten Sensibilisators ist an die Sauerstoffbildung gekoppelt, die am RuO₂ stattfindet.^[145–147]

Allerdings haben organisch-sensibilisierte Systeme das Problem, dass der Rücktransport der Elektronen vom Halbleiterpartikel zum oxidierten Sensibilisator um einige Größenordnungen langsamer ist als die vorherige Injektion in das Valenzband des Halbleiters.^[114]

Die Sensibilisierung eines Halbleiters mit großer Bandlücke kann auch anorganisch geschehen, indem dieser mit einem weiteren Halbleiter mit kleinerer Bandlücke passender Bandstruktur kombiniert wird (siehe Abbildung 2.20). Im Gegensatz zu Mischkristallen (siehe

Kapitel 2.2.4.3) befinden sich die beiden Halbleiter bei diesen Kompositen allerdings nur im elektronischen Kontakt miteinander und sind nicht auf molekularer Ebene gemischt. Es ist zu beachten, dass das Leitungsbandniveau des Halbleiters mit der geringeren Bandlücke negativer sein muss als das des Halbleiters mit der größeren Bandlücke. Nur so können Elektronen, die am Halbleiter mit der kleinen Bandlücke gebildet werden, auf den anderen Halbleiter übertragen werden. Neben der Erhöhung der Absorptionskapazität des Halbleiters ist die Verminderung der Ladungsrekombination ein weiterer positiver Effekt.^[114]

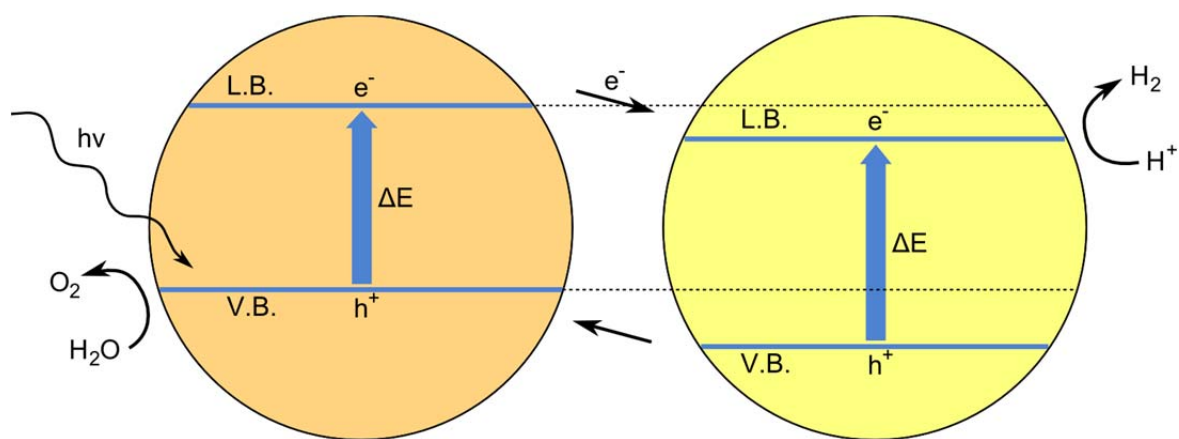


Abbildung 2.20: Anorganische Sensibilisierung von Halbleitern

Ein Beispiel für diese Art der Sensibilisierung ist CdS, welches in der Lage ist, Leitungsbandleitern auf beispielsweise TiO_2 ^[148] oder $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ^[149] zu übertragen und somit photokatalytische Reaktionen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu ermöglichen.

2.2.4.6 Design von Katalysatoren

Ein Photokatalysator sollte in der Lage sein bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge genügend angeregte Ladung zu erzeugen, welche möglichst getrennt vorliegen sollte, um eine Rekombination zu verhindern.

Neben den zuvor illustrierten Strategien einen Photokatalysator zu optimieren, welche vor allem auf eine Veränderung der Zusammensetzung eines Katalysatorsystems abzielen, können manche Eigenschaften des Halbleiters auch direkt verändert werden, z.B. durch Veränderung der Synthesebedingungen.

So ist der Transport der photogenerierten Ladungen von der Kristallitgröße, der Kristallitstruktur, der Art und Menge der strukturellen Defekte und den Oberflächeneigenschaften des Katalysators abhängig. Die Diffusionslänge der Ladungsträger

sollte dabei länger sein als die Partikelgröße, damit die Wahrscheinlichkeit hoch ist, dass Elektronen und Löcher an die Halbleiteroberfläche gelangen, wo sie Reduktions- und Oxidationsreaktionen auslösen können.^[114]

In diesem Abschnitt sollen am Beispiel des Natriumtantalats einige Methoden bzw. Eigenschaften besprochen werden, die einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben.

Wie bereits erwähnt spielen die Herstellungsmethode und die dadurch bestimmten strukturellen Eigenschaften eines Halbleiters eine große Rolle bei der Photokatalyse. Für Natriumtantalat sind sich allerdings die Forscher nicht einig, welche Synthesart den aktivsten Katalysator ergibt. So berichtet die Gruppe um Teng, dass Natriumtantalat, welches über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt wird, wird im Gegensatz zum konventionell über Festphasenreaktion synthetisierten NaTaO_3 , eine indirekte Bandlücke besitzt und demnach die Rekombinationsrate geringer sein sollte als im Halbleiter mit direkter Bandlücke. Durch ihre Sol-Gel-Synthese erhalten sie kleinere Partikel mit größerer Oberfläche und somit einer höheren Anzahl an aktiven Zentren für die katalytische Umsetzung, und eine erhöhte Photoaktivität.^[150,151]

Im Gegensatz dazu schätzen Kudo et.al. eine höhere Kristallinität und eine geringere Anzahl an Fehlstellen im Gitter als wichtiger ein als eine große Oberfläche, da Defekte in der Kristallstruktur genauso wie Fremdatome (verglichen 2.2.4.2) Rekombinationszentren für Elektronen und Löcher sind. Bei einer Festphasenreaktion ist durch die hohe Synthesetemperatur die Kristallinität besonders hoch und somit die Defektrate gering, was sich positiv auf die photokatalytische Aktivität auswirken soll.^[115]

Neben der Wahl der Herstellungsmethode können auch die Synthesebedingungen optimiert werden. So ist bei der konventionellen Festphasensynthese von NaTaO_3 ein Überschuss von Natrium vorteilhaft, da bei lediglich stöchiometrischem Einsatz durch Auswaschung von Oberflächen-Natriumatomen mehr Oberflächendefekte entstehen und der Katalysator damit deaktiviert wird. Ein weiterer Effekt des überschüssigen Natriums ist, dass es während der Synthese als Schmelze wirken kann, was in einer erhöhten Kristallinität resultiert.^[89,90]

In Kapitel 2.2.4.2 wurde bereits beschrieben, dass Dotierungen eine Veränderung der Bandstruktur bewirken können und somit den Photokatalysator verbessern können. Sie können jedoch auch die Oberflächenstruktur des Halbleiters verändern wie es für NaTaO_3 bereits gezeigt wurde. Tauscht man einen Teil der Na-Ionen durch La-, Ca-, Sr- oder

Ba-Ionen aus, so werden deutlich kleinere Partikel als ohne Dotierung erhalten. Zudem verändert sich die Oberflächenstruktur von glatt zu stufig. Dies erhöht zum einen die aktive Oberfläche, bietet aber auch die Möglichkeit Wasserstoff- und Sauerstoffbildung räumlich voneinander zu trennen. Dabei findet die Oxidationsreaktion in den Furchen der Nanostufen statt (wurde durch Photodeposition von PbO_2 nachgewiesen) und die Reduktionsreaktion auf den mit NiO beladenen Spitzen und Kanten der Stufen.^[91,108,152]

Neben dem beschriebenen Katalysatordesign für NaTaO_3 gibt es zahlreiche andere Beispiele, wobei die Nanotechnologie heute eine sehr große Rolle spielt. Durch Nanostrukturierung bzw. Nanodesign in Form von Nanoröhren und anderen Nanoformen wird vor allem die aktive Oberfläche erhöht. Doch auch andere Eigenschaften können verändert werden. Besonders interessant ist eine Verringerung der Partikelgröße in den Bereich des Bohr-Radius, da dann Quantisierungseffekte auftreten. Durch die geringe Partikelgröße stehen weniger Atome miteinander in Wechselwirkung und es gibt somit weniger Energiezustände in jedem Band. Bei genügend kleiner Partikelgröße liegen ähnlich wie bei Molekülen voneinander unterscheidbare Energiezustände vor. Dazu vergrößert sich die Bandlücke, wodurch die Absorptionseigenschaften des Materials verändert werden.^[153]

2.2.4.7 Multiphotonenwasserspaltung (Z-Schema)

Zur kompletten Wasserspaltung kann man statt eines einzelnen Photokatalysators auch zwei Halbleiter mit passenden Bandlücken miteinander kombinieren. In Abbildung 2.21 ist dies schematisch dargestellt. Vorbild für diese Art der Wasserspaltung ist die aus der Natur bekannte Photosynthese, man spricht von dem Z-Schema.

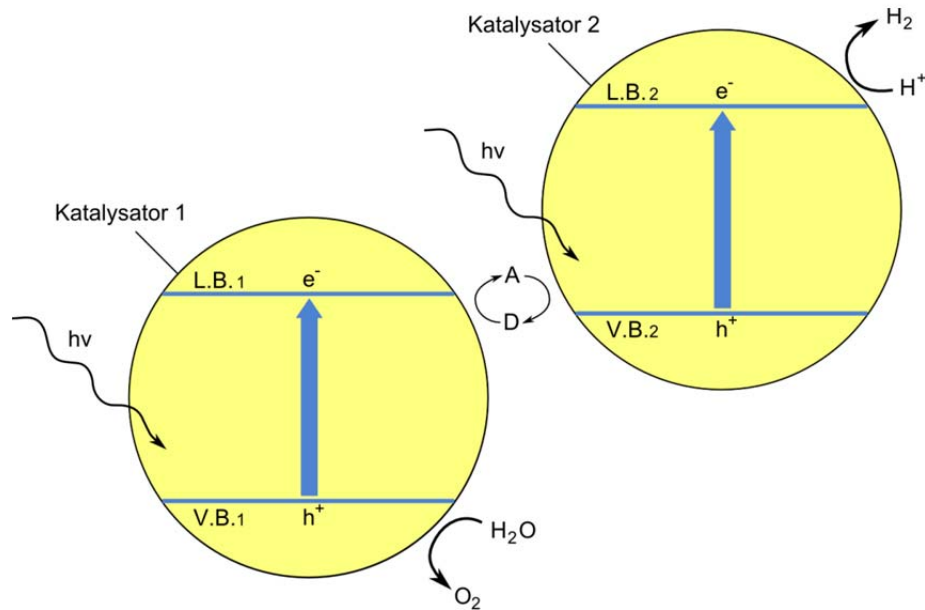


Abbildung 2.21: Photokatalytische Wasserspaltung nach dem Z-Schema

Beim Z-Schema handelt es sich um einen Multiphotonenprozess. Wasseroxidation und -reduktion laufen getrennt an zwei verschiedenen Katalysatoren ab. Ein geeignetes Redoxpaar agiert in seiner reduzierten Form als Elektronendonator (D) für die Wasserstoffbildungsreaktion und in seiner oxidierten Form als Elektronenakzeptor (A) für die Sauerstoffbildungsreaktion.^[154,155]

Ein Vorteil der Kombination von zwei Halbleitern in dieser Weise ist, dass Halbleiter verwendet werden können, deren Bandlücke zu klein für die vollständige Wasserspaltung ist, die aber besser sichtbares Licht absorbieren können. Es muss lediglich gewährleistet sein, dass das Valenzband des einen Halbleiters positiv genug für die Wasserreduktion und das Leitungsband des anderen negativ genug für die Wasserreduktion ist. Der Redoxmediator muss dementsprechend ein Redoxpotential zwischen dem Leitungsband des Katalysators für die Sauerstoffbildung und dem Valenzband des Katalysators für die Wasserstoffbildung aufweisen.^[114,155–157]

Ein Beispiel für die photokatalytische komplette Wasserspaltung unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht nach dem Z-Schema lieferten Sayama et. al., die Pt-WO₃ für die Sauerstoffbildung, Pt-SrTiO₃ (dotiert mit Cr-Ta) für die Wasserstoffbildung und IO₃⁻/I⁻ als Redoxmediator verwendeten.^[158] Bei Verwendung des Oxynitrids Pt-TaON statt Pt-SrTiO₃ konnte die Quantenausbeute weiter verbessert werden.^[159]

Das erste System zur photokatalytischen Wasserspaltung bei Wellenlängen größer als 600 nm wurde von Higashi et. al. entwickelt. Dazu wurden Pt-CaTaO₂N oder Pt-BaTaO₂N mit Pt-WO₃ kombiniert. Auch in diesem Fall fungiert IO₃⁻/I⁻ als Redoxvermittler.^[160]

Statt über einen Redoxmediator kann der Ladungstransfer bei geeigneter Wahl von Halbleitern und Cokatalysatoren auch direkt von einem Photokatalysator auf den anderen erfolgen, wie es zum Beispiel von Sasaki et. al.^[161] und Ma et. al.^[162] untersucht wurde.

Wie bei einzelnen Katalysatoren, die die komplette Wasserspaltung katalysieren, finden Sauerstoff- und Wasserstoffbildung gleichzeitig statt und die beiden Gase können somit an den Katalysatoren schnell wieder rekombinieren. Dies kann in photoelektrochemischen Zellen umgangen werden, in denen Wasserstoff- und Sauerstoffbildung an unterschiedlichen Elektroden stattfinden. Ein Modell analog zur biologischen Photosynthese mit zwei n-Typ-Halbleiterelektroden wurde bereits 1979 von Bard vorgeschlagen.^[163] Durch geeignete Kombination von Halbleiterelektroden und Redoxpaaren kann eine photoelektrochemische Wasserspaltung ohne zusätzliche äußere Spannung ablaufen, wobei die Umsetzung der Photonenenergie allerdings noch recht gering ist und viel Potential für eine Steigerung der Aktivität durch Entwicklung von effizienteren Anodenmaterialien lässt.^[164]

2.2.4.8 Spezielle Anforderungen für photoelektrochemische Anwendungen

Im Allgemeinen sollten die Halbleitermaterialien für photoelektrochemische Zellen einen schnellen Ladungstransport zur Oberfläche gewährleisten, im Elektrolyten stabil sein und in der Lage sein, einen möglichst großen Teil des Lichtspektrums zu absorbieren. Wie auch bei partikulären Halbleitern sollten an einer Photoelektrode Ladungen effizient getrennt werden und die gebildeten Elektronen und Löcher sollten lange genug existieren, um zur Wasserstoff- bzw. Sauerstoffbildung beitragen zu können. Da Elektronen und Löcher vor allem an Fehlstellen rekombinieren, ist auch bei der photoelektrochemischen Wasserspaltung eine hohe Kristallinität mit wenigen Fehlstellen des Halbleiters von Vorteil.^[19]

Bei der photoelektrochemischen Wasserspaltung gelten im Generellen sehr ähnliche Überlegungen wie für die photokatalytische Wasserspaltung an Partikeln, daher finden die zuvor beschriebenen Strategien zur Verbesserung der Aktivität auch hier Anwendung. So finden sich auch für Photoelektroden zahlreiche Beispiele für eine Dotierung der Halbleiter, wobei dies nicht unbedingt nur zur Veränderung der Bandstruktur oder der Morphologie

genutzt wird, sondern auch zu einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit führen kann.^[72,165–169]

Die Modifikation mit Cokatalysatoren (wie auch in Kapitel 2.2.4.4 beschrieben) kann die Kinetik des Ladungstransports in einer photoelektrochemischen Zelle verbessern und so die auftretenden Überspannungen reduzieren. Infolge dessen kann die Bänderverbiegung aufrechterhalten und so die Rekombinationsrate von Elektronen und Löchern reduziert werden.^[19,24,123]

Für die Stabilität von Photoelektroden während der Photolyse von Wasser ist insbesondere die Sauerstoffbildungsreaktion an der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Photokorrosion von Bedeutung. Halbleiteroxide wie TiO_2 ^[170], Fe_2O_3 ^[167,168,171,172], WO_3 ^[2,173,174] und SrTiO_3 ^[175], Tantalate und Niobate sind die einzige Klasse von Materialien, die eine hohe Korrosionsbeständigkeit unter Bestrahlung aufweisen.^[176] Im Allgemeinen ist die elektrochemische Stabilität von photoaktiven Materialien abhängig vom pH-Wert des Elektrolyten. So sind TiO_2 und SnO_2 innerhalb eines großen pH-Bereichs in wässriger Lösung sehr stabil, die Stabilität von Hämatit (Fe_2O_3) jedoch hängt von den Dotierungen, dem pH-Wert und auch der Sauerstoffstöchiometrie ab. Bei vielen nicht-oxidischen Halbleitermaterialien wird der Ladungstransport durch die Grenzfläche durch Passivierung des Katalysators auf der Oberfläche verhindert. Ein weiteres Problem ist die Auflösung der Halbleiter während der photoelektrochemischen Reaktion. Um diese unerwünschten Effekte zu verhindern ist es notwendig, dass der Ladungstransport durch die Grenzfläche für die Oxidation des Wassers schneller verläuft als für alle konkurrierenden Reaktionen an der Oberfläche.^[19]

Damit Sauerstoff von der Elektrode entweichen kann, muss die Konzentration an Gasmolekülen erst so hoch sein, dass sich kleine Hochdruck-Blasen ausbilden können, deren Druck p durch die Laplace-Gleichung beschrieben wird (γ : Oberflächenspannung, r : Radius).

$$p = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.16)$$

Durch diese benötigte Konzentration an Gasmolekülen kommt es zu einem Überpotential an der Elektrode und einer sehr reaktiven Umgebung, die die Stabilität vieler Katalysatoren beeinflusst. Um die gebildeten Gase direkt von der Elektrolytlösung zu trennen, entwickelten Winther-Jensen et. al. eine atmungsaktive Elektrodenstruktur. An der Dreiphasen-Grenzfläche

kann sich Sauerstoff ohne Blasenbildung bilden und über eine poröse Membran von der anodischen Reaktion weg und aus der Zelle raus diffundieren.^[177]

Der pH-Wert spielt nicht nur eine Rolle, wenn es um die Stabilität der Photoelektroden geht, er verändert auch das Redoxpotential für die Wasserspaltung, da sich die Bänder im Halbleiter verschieben. Generell führt ein höherer pH-Wert, wie auch aus der Nernst-Gleichung zu entnehmen, zu einer Verschiebung der einzelnen Potentiale zu kleineren Werten.^[19]

Oftmals ist das Ziel der Forschungen auch, die Lichtabsorption eines Photokatalysators zu verbessern, wofür es unterschiedliche Ansatzmöglichkeiten gibt.^[178–180] So kann beispielsweise die Oberflächenstruktur eines Katalysators speziell für die entsprechende Anwendung designt werden. Zhou et. al. zeigten dies am Beispiel von Bi_2WO_6 -Elektroden. Statt einer glatten Oberfläche wurde hier eine Nanowand hergestellt, die aus gleichen aufrecht stehenden Nanosheets besteht. Jedes Nanosheet besteht wiederum abwechselnd aus Nanoflakes von aktivem Material und Luftschichten. Durch die unterschiedlich großen Brechungsindices von Luft und aktivem Material kommt es zu zahlreichen Reflexionen und zu Lichtstreuung und damit zu einer Verlängerung der effektiven optischen Weglänge. Zudem wird die Reichweite der Photon-Materie-Wechselwirkung vergrößert und das Licht nach dem Lambert-Beer Gesetz somit besser ausgenutzt. Ein weiterer Vorteil der präsentierten Struktur ist, dass jedes Nanoflake im Kontakt mit dem Stromabnehmer steht und somit der Elektronenfluss durch die Elektrode sowie die Ladungsseparation verbessert wird. Durch das vergrößerte Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis ist zudem die Kontaktfläche mit dem Elektrolyten vergrößert, an der die Oberflächen-Reaktion ablaufen kann.^[181]

Ein Nanodesign kann auch helfen, die Diffusionsdistanz für photogenerierte Ladungsträger zu verkürzen. Zu diesem Zweck wurden häufig Nanowires, z.B. aus TiO_2 , hergestellt.^[165,182–184] Diese weisen eine große Oberfläche auf und garantieren einen schnellen Ladungstransport. Das photoelektrochemische Verhalten von TiO_2 -Nanoröhren unterschiedlicher Struktur bei Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen wurde beispielsweise von Palmas et. al. untersucht.^[185]

Zur Optimierung von Photoelektroden versuchen viele Forscher verschiedene Materialien zu kombinieren. So entwickelten Liao et. al. eine Doppelschichtstruktur aus Titandioxid und Wolframoxid, um sowohl eine Ansprechbarkeit auf UV-Licht als auch auf sichtbares Licht zu erhalten.^[186] Cobaltoxid-Nanopartikel verhelfen Ta_3N_5 -Photoanoden zu einer deutlich

erhöhten Photostabilität.^[187] Ein weiteres Beispiel ist die Kombination von LaTiO_2N und In_2O_3 . Hier führt die auf die Photoelektrode aufgebrachte Indiumoxidschicht zu einer zwei- bis dreifachen Erhöhung des Photostroms.^[188]

2.3 Chemische Sensoren

Generell versteht man unter einem chemischen Sensor eine Vorrichtung, die chemische Größen in ein analytisch nutzbares Signal umwandelt. Er besteht hauptsächlich aus zwei Funktionseinheiten, Rezeptor und Wandler. Am Rezeptor führt eine spezifische Interaktion mit dem Analyten zu dessen quantitativer Erkennung. Die Aufgabe des nachfolgenden Wandlers ist es das erhaltene spezifische Signal in ein dazu proportionales elektrisches Signal umzuwandeln. Oft wird hinter den Wandler noch eine weitere elektronische Einheit geschaltet (z.B. Vorverstärker oder Analog-Digital-Wandler), die beispielsweise externe Störungen durch wechselwirkende elektrische oder magnetische Felder vermindern soll.^[189,190]

Die Erkennung des Analyten am Rezeptor kann chemisch, physikalisch oder biochemisch geschehen. Während beim chemischen Prinzip am Rezeptor eine chemische Reaktion stattfindet, an der der Analyt teilnimmt, erfolgt die Erkennung des Analyten beim physikalischen Prinzip ohne eine solche Reaktion. Typische Beispiele sind die Messung von Brechungsindex, Leitfähigkeit oder Temperatur. In manchen Fällen, wie zum Beispiel bei Adsorptionsprozessen, ist es allerdings schwierig, klar zwischen chemischer und physikalischer Funktionsweise zu unterscheiden. Bei einer biochemischen Erkennung des Analyten spricht man auch von Biosensoren, welche eine Unterklasse der chemischen Sensoren darstellen. Das analytische Signal wird hier aus einer biochemischen Reaktion gewonnen.^[190]

2.3.1 Wasserstoffsensoren

Wasserstoff hat einige interessante Eigenschaften, wie eine besonders geringe Dichte ($0,0899 \text{ kg/m}^3$), einen niedrigen Siedepunkt ($20,39 \text{ K}$) und hohen Diffusionskoeffizienten ($0,61 \text{ cm}^2/\text{s}$ in Luft). Da das Gas farb-, geruchs- und geschmackslos ist, ist es mit menschlichen Sinnen nicht bemerkbar. Häufig werden Analysemethoden wie die Gaschromatographie, zum Beispiel gekoppelt mit Massenspektrometrie, zur Bestimmung von Wasserstoff verwendet. Die dafür benötigten Instrumente sind allerdings in der Regel groß, teuer, langsam im Ansprechverhalten und bedürfen eines fachkundigen Bedieners. Wasserstoffsensoren sind weitaus einfacher in der Handhabung. Wie zuvor für allgemeine Sensoren beschrieben erzeugen sie ein elektrisches Signal, das abhängig von der Wasserstoffkonzentration ist.^[191]

Es gibt zahlreiche verschiedene Arten von Wasserstoffsensoren, viele Methoden sind dabei seit Jahrzehnten bekannt und werden in kommerziellen Sensoren verwendet. Trotzdem wird weiterhin intensiv auf diesem Gebiet geforscht, um die Ansprüche der Anwender immer besser zu erfüllen. So sollten Wasserstoffsensoren beispielsweise exakte und zuverlässige Werte liefern, ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweisen, schnell reagieren, eine geringe Querempfindlichkeit besitzen, kostengünstig und langlebig sein. Für viele Anwendungen sind zudem eine geringe Größe und die Integrierbarkeit in bestehende Systeme wichtig.^[191–193] Eine große Herausforderung ist auch die Detektion von Wasserstoff in feuchten Gasen, da die Feuchte viele Sensoren korrodiert und das zu untersuchende Gas zunächst getrocknet werden muss. Im Gegenteil dazu kann man feuchtes, Wasserstoff-haltiges Gas direkt in eine als Sensor verwendete Brennstoffzelle, wie es in Kapitel 2.3.2 beschrieben ist, einleiten

Einen Überblick über die verschiedenen Technologien, die in Wasserstoffsensoren angewendet werden, liefern Hübert et. al.^[191], die diese in acht verschiedene Kategorien einteilen (katalytisch, elektrochemisch, Widerstand, Austrittsarbeit, mechanisch, optisch, akustisch und thermische Leitfähigkeit). Im Folgenden soll lediglich kurz auf die einzelnen Techniken eingegangen werden. Der thermische Leitfähigkeitssensor wird etwas ausführlicher diskutiert, da er in dieser Arbeit verwendet wurde.

Katalytische Sensoren detektieren die Hitze, die bei der Reaktion eines brennbaren Gases mit Sauerstoff an einer katalytischen Oberfläche entsteht. Somit handelt es sich hier um eine kalorimetrische Messmethode zur direkten Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in einer Analytgasmischung.

Bei elektrochemischen Sensoren wird die Änderung des Ladungstransportes oder der elektrischen Eigenschaften durch elektrochemische Reaktionen an einer Elektrode erfasst. Dieses Prinzip wurde bereits 1953 zum ersten Mal in der Clark-Elektrode zur Bestimmung von Sauerstoff angewendet^[194], die erste elektrochemische Zelle zur Wasserstoffbestimmung wurde 1970 beschrieben.^[195]

Die Tatsache, dass sich die elektrischen Eigenschaften eines Metalloxids beim Kontakt mit reduzierenden Gasen ändern, wird ebenfalls zur Wasserstoffdetektion eingesetzt. Typischerweise wird dazu ein Metalloxidfilm zwischen zwei Elektroden auf ein isolierendes Substrat aufgebracht und der Widerstand des Sensorelements gemessen. Dieser ist abhängig

von der Konzentration des reduzierenden Gases, da hierbei Ionen entstehen, die den Widerstand des Metalloxidfilms reduzieren.^[196]

Sensoren, die auf der Messung der Austrittsarbeit von Elektronen basieren, bestehen in der Regel aus drei Schichten: Metall, Oxid und Halbleiter. In diesen Strukturen diffundieren Wasserstoffatome durch das Metall und absorbieren an der Grenzfläche zwischen Metall und Oxidschicht. Die Wasserstoffatome werden polarisiert und ändern dadurch die elektrische Austrittsarbeit des Metalls.^[191,197]

Bei mechanischen Wasserstoffsensoren wird ausgenutzt, dass Wasserstoff, der von einem Metall (zum Beispiel Palladium) absorbiert wird, das Metallgitter aufweitet und sich somit die physikalischen Eigenschaften des Metalls ändern.^[198] Auch optische Eigenschaften können durch diesen Vorgang beeinflusst werden, was zum Beispiel durch Interferometrie detektiert werden kann.^[199]

Die Messung von Änderungen der Eigenschaften akustischer Wellen, die durch adsorbierte Moleküle auf der Oberfläche oder innerhalb eines piezoelektrischen Materials entstehen, wird ebenfalls seit langem zur Detektion von Wasserstoff verwendet. Der erste Artikel über einen akustischen Gassensor wurde bereits 1964 von King veröffentlicht.^[200]

In dieser Arbeit wurde zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts im Gasstrom ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet. Solche Sensoren werden seit Jahrzehnten verwendet, ihren ersten Einsatz erfuhren sie 1913 bei der Betankung von Zeppelinen. Da Wasserstoff (0,174 W/mK bei 20°C) im Vergleich zu Luft (0,026 W/mK bei 20°C) eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt, sind sie sehr gut zur Bestimmung von Wasserstoff in Luft geeignet.^[191]

Prinzipiell wird der Wärmeverlust eines heißen Körpers an das umgebende Gas gemessen, wobei es zwei Arten von Sensoren gibt. Beim ersten Typ, dem Pellistor-artigen Sensor (in dieser Arbeit verwendet) werden zwei Kammern mit je einem temperaturabhängigen Widerstand benötigt. Nur eine der beiden Kammern wird dabei vom Messgas durchströmt, die andere ist verschlossen und mit einem Referenzgas (in der Regel Luft) gefüllt, bzw. wird vom Trägergas durchspült. Der Aufbau eines solchen Sensors ist in Abbildung 2.22 gezeigt. Entspricht das Messgas dem Gas in der Referenzkammer geht Wärme an beiden Widerständen gleich schnell verloren. Bei sich unterscheidenden Gasen verliert der detektierende Widerstand je nach Wärmeleitfähigkeit des Messgases die Wärme schneller

oder langsamer. Dieser Unterschied in den beiden Kammern wird generell über eine Wheatstone'sche Brückenschaltung erfasst.

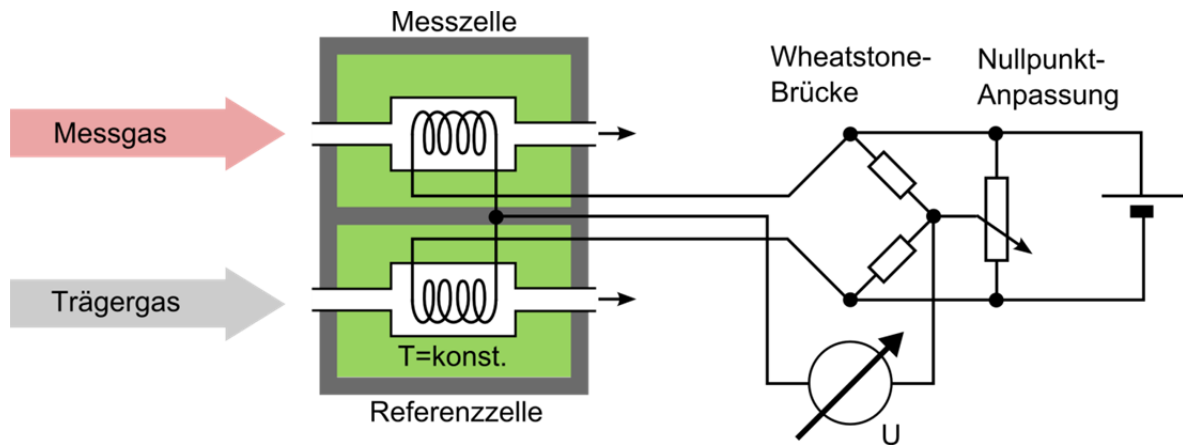


Abbildung 2.22: Aufbau eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (Pellistor-Typ)^[191]

Die zweite Variante des Wärmeleitfähigkeitsdetektors kommt ohne Referenzkammer aus. Stattdessen enthält er zwei Elemente unterschiedlicher Temperatur. Die Temperaturdifferenz ist dabei genau vorgegeben und wird konstant gehalten. Durch das Messgas wird Wärme vom warmen zum kalten Element übertragen. Durch die Energie, die nötig ist, um das wärmere Element auf einer konstanten Temperatur zu halten, kann dann bei bekannter Wärmeleitfähigkeit auf die Gaskonzentration geschlossen werden.^[191]

2.3.2 Die Brennstoffzelle als Wasserstoffsensoren

Generell handelt es sich bei einer Brennstoffzelle um ein galvanisches Element, bei dem im Gegensatz zu Primär- oder Sekundärelementen die umzusetzenden Stoffe kontinuierlich von außen zugeführt werden. Somit kann so lange elektrische Energie entnommen werden wie Brennstoff eingeleitet wird.^[5]

Eine allgemeine Darstellung des Funktionsprinzips der Brennstoffzelle wird in Abbildung 2.23 verdeutlicht.

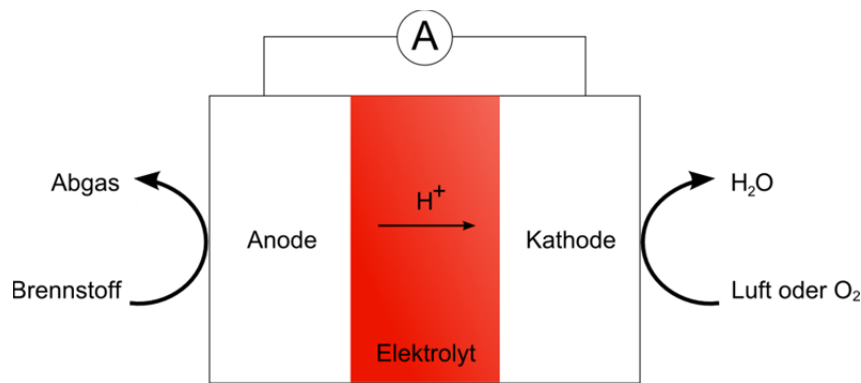
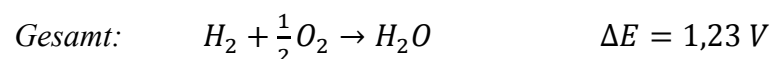
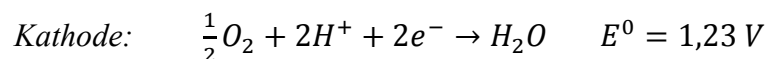
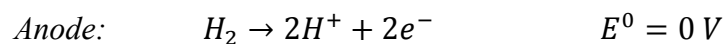


Abbildung 2.23: Schema einer Brennstoffzelle

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Brennstoffzelle (Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle bzw. polymer electrolyte membrane fuel cell PEMFC) ist Wasserstoff der Brennstoff, welcher an der Anode zu H^+ oxidiert wird. Durch eine protonenleitende Nafion-Membran wandern diese zur Kathode. Die bei der Oxidation von Wasserstoff gebildeten Elektronen gelangen über den äußeren Stromkreis an die Kathode, wo sie Sauerstoff reduzieren. Folglich entsteht auf der Kathodenseite durch Reaktion von Sauerstoff mit den Protonen Wasser.^[201,202] Die stattfindenden Reaktionen sind somit die folgenden:



Es handelt sich also bei der Brennstoffzelle um einen amperometrischen Wasserstoffsensoren. Vorteilhaft ist, dass der Sensor bei Raumtemperatur betrieben werden kann. Zudem ergibt sich im Gegensatz zu potentiometrischen Sensoren ein linearer Zusammenhang von Messgröße und Signal.^[203–205] Um die Brennstoffzelle als Sensor für den Wasserstoffgehalt in einem Gasgemisch verwenden zu können, sollten möglichst alle Gasmoleküle umgesetzt werden. Von Vorteil sind daher kurze Wege und eine hohe Anzahl an katalytisch aktiven Zentren. Dies erreicht man durch hohe Beladung der verwendeten Elektroden mit einem hochoberflächigen, geträgerten Katalysator.^[202]

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Synthesen

Für die Herstellung von Natriumtantalat wurden drei verschiedene Synthesemethoden verwendet: die Festkörperreaktion, die Sol-Gel-Synthese und die Hydrothermalsynthese.

3.1.1 Festkörperreaktion

Bei der Festkörperreaktion werden allgemein pulverförmige Ausgangsstoffe gemischt, gemörsert und verpresst, und anschließend für einen längeren Zeitraum auf hohe Temperaturen erhitzt.^[206] Dieser Prozess ist ein sehr langsamer, da selbst bei guter Mischung der Partikel diese auf atomarem Level noch inhomogen vorliegen. Die Reaktion der Ausgangsstoffe miteinander kann nur an den Phasengrenzen stattfinden und eine gute Durchmischung ist nötig, entweder durch Festphasendiffusion oder Flüssig- bzw. Gasphasentransport. In der Regel wird die Mischung daher während der Reaktion immer wieder gemörsert, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Wegen der Einfachheit dieser alt bekannten Methode wird sie noch immer häufig verwendet und ist sehr effektiv.^[9] Die erhaltenen Festkörper zeichnen sich durch die hohen Synthesetemperaturen vor allem durch eine hohe Kristallinität mit wenigen Fehlstellen aus.^[9]

In dieser Arbeit wurde zur Herstellung von Natriumtantalat eine Vorschrift von Kato et. al.^[89,90] verwendet. Dazu wurden Na_2CO_3 und Ta_2O_5 stöchiometrisch eingewogen, mit einem 5%-igen Überschuss an Na_2CO_3 zum Ausgleich des Volumenverlustes. Die Ausgangsmaterialien wurden gemörsert und anschließend bei 1100°C getempert. Zwischen den einzelnen Tempervorgängen, bei denen die Temperatur jeweils eine, und anschließend zwei mal vier Stunden bei 1100°C gehalten wurde, wurde wiederum gemörsert. Die Abkühlung der Katalysatormischung erfolgte dabei jedes Mal über Nacht im ausgeschalteten Ofen.

3.1.2 Hydrothermalsynthesen

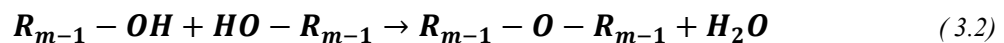
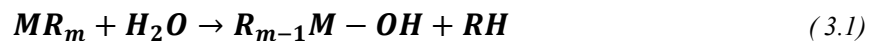
Als Hydrothermalsynthesen werden allgemein heterogene Reaktionen bezeichnet, die in einem wässrigen Medium oberhalb von 100°C und 1 bar ablaufen. Bei solchen Bedingungen, die in Autoklaven hergestellt werden, können ansonsten schwer lösliche Stoffe als Komplexe in Lösung gehen. Das Prinzip ähnelt dabei denen chemischer Transportreaktionen, bei denen eine chemische Reaktion mit einem Transportvorgang gekoppelt ist.^[202,207]

Die Hydrothermalsynthese von Natriumtantalat-Katalysatoren wurde nach der Vorschrift von He et. al.^[208] in einem Berghof Autoklaven des Typs DAH 904 durchgeführt. Die Teflon-beschichteten Probenbehälter hatten dabei ein Volumen von 250 mL. Es wurden 0,60 g (15 mmol) NaOH und 0,442 g Ta₂O₅ (1 mmol) zusammen mit 30 mL destilliertem Wasser in den Teflon-beschichteten Probenbehälter gegeben. Bei einer Temperatur von 120°C wurde die Reaktion über Nacht (etwa 17 Stunden) durchgeführt. Das entstandene weiße pulverförmige Produkt wurde mehrere Male in destilliertem Wasser gewaschen und durch Zentrifugation getrennt. Die Trocknung erfolgte bei 60°C im Trockenschrank.

3.1.3 Sol-Gel-Synthese

Allgemein ist ein Sol eine stabilisierte kolloidale Lösung mit nur geringen Wechselwirkungen zwischen den dispergierten Partikeln. Ein Gel besteht aus einer festen Phase, die ein Netzwerk bildet, dessen Zwischenräume durch Flüssigkeit oder Gas gefüllt sind.^[209]

Im Allgemeinen laufen beim Sol-Gel-Verfahren folgende Reaktionen ab:



Im ersten Schritt, der Hydrolyse, wird durch Abspaltung eines Rests am Precursor, ein Metallhydroxid gebildet. Dieses kann im zweiten Schritt, der Kondensation, mit einem weiteren Metallhydroxid unter Abspaltung von Wasser zu einem Dimer reagieren. Es kommt durch die Verknüpfung von Precursoren zu einer Netzwerkbildung, wobei die Viskosität ansteigt und ein Gel entsteht. Um das gewünschte Metalloxid zu erhalten, werden die organischen Reste über einen Tempersschritt entfernt. Der besondere Vorteil der Sol-Gel-Synthese liegt in den niedrigen Prozesstemperaturen, der Reinheit der Produkte und der guten Kontrolle von Porengröße, Porosität und Partikelgröße durch geeignete Prozessparameter.^[210]

3.1.3.1 Sol-Gel-Synthese von Natriumtantalat-Partikeln

Für die Synthese von Natriumtantalat wurde eine modifizierte Sol-Gel-Synthese von Lin et. al. und Hu et. al.^[150,151] verwendet. Wegen der schlechten Löslichkeit von

Tantalchlorid, welches von den Autoren verwendet wurde, wurde dieses durch Tantaethoxid ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) ausgetauscht.

Generell wurde einer 0,8-molaren Lösung von Tantaethoxid in wasserfreiem Ethanol unter Rühren tropfenweise zunächst eine 4,6-molare wässrige Lösung von Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und anschließend eine 0,9-molare wässrige Lösung von Natriumacetat (CH_3COONa) zugegeben. Das molare Verhältnis Na:Ta:Zitronensäure betrug dabei 1:1:5. Unter weiterem Rühren wurde diese Mischung im Wasserbad auf etwa 80-90°C erhitzt bis sich durch das Verdampfen des Lösungsmittels ein Gel gebildet hatte. Dieses wurde zunächst eine Stunde bei 350°C und anschließend drei Stunden bei 500°C getempert.

Zur Herstellung von dotierten Natriumtantalat-Pulvern wurde entsprechend der gewünschten Menge an Fremdatomen der Anteil an Tantaethoxid erniedrigt und das entsprechende Salz in wässriger Lösung zugegeben. Tabelle 3.1 zeigt die verwendeten Ausgangsmaterialien.

Tabelle 3.1: *Verwendete Materialien für die Dotierung von Natriumtantalat*

Dotierelement	Verwendetes Material
Lanthan	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mangan	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Strontium	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
Kupfer	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Chrom	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nickel	$\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Wolfram	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cobalt	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Eisen	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Bismut	BiCl_3
Antimon	$\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

Lithiumtantalat und Kaliumtantalat wurden entsprechend der Synthese von Natriumtantalat hergestellt, wobei Natriumacetat durch Lithiumacetatdihydrat respektive Kaliumacetat ersetzt wurde.

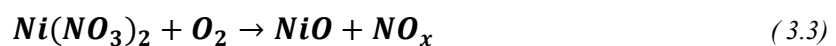
3.1.3.2 Sol-Gel-Synthese für die Beschichtung von Photoelektroden

Eine analoge Sol-Gel-Synthese wie in Kapitel 3.1.3.1 beschrieben, wurde ebenfalls zur Herstellung von Photoelektroden verwendet. Dabei wurde teilweise Wasser als Lösungsmittel gegen Ethanol ersetzt und die Konzentration des Sols variiert, was in Kapitel 5.2.1 genauer beschrieben wird. Als Elektroden wurden runde Titanplättchen mit einer Fläche von 1,77 cm² verwendet. Diese wurden vor der Beschichtung mit Sol durch Sandstrahlen und chemisches Ätzen in 10 Gew.-% Oxalsäure (2 Stunden bei 80°C) vorbehandelt, um vorhandenes Titandioxid an der Trägeroberfläche zu entfernen, und mit Isopropanol gewaschen. Der Auftrag des Sols erfolgte mit einer Eppendorf-Pipette und betrug pro Schicht 50 µL. Nach Trocknung an Luft wurden die beschichteten Photoelektroden im Ofen bei zunächst 250°C und anschließend 450 bis 500°C getempert.

Alternativ wurden zuvor präparierte Natriumtantalat-Partikel einem Titansol beigemischt und diese Mischung als Elektrodenbeschichtung verwendet. Dabei wurde das Titansol ähnlich der Beschreibung der Herstellung von Mischoxidschichten von Chen^[211] hergestellt. 0,561 mL 4-Hydroxy-4-Methyl-2-Pentanon wurden mit 6 mL Isopropanol und 260 µL Ti(i-OPr)₄ 30 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 13 µL Essigsäure und 27 µL Wasser wurde das Sol über Nacht gerührt und anschließend mit Isopropanol auf 30 mL aufgefüllt.

3.1.4 Imprägniermethode

Nickeloxid wurde über eine Imprägniermethode nach Kato et. al.^[91] auf Photokatalysatoren aufgebracht. Dazu wurde dem Photokatalysator in einem Porzellantiegel eine entsprechende Menge an Ni(NO₃)₂ gelöst in wenig destilliertem Wasser (2-3 mL) zugegeben. Unter Rühren mit einem Glasstab wurde die Flüssigkeit über einem 90°C heißen Wasserbad verdampft. Das Pulver wurde anschließend eine Stunde lang bei 267°C kalziniert. Dabei wird Nickelnitrat zu NiO reduziert:



3.1.5 Photodeposition

Durch Bestrahlung mit UV-Licht können Metalle wie Platin, Gold oder Silber auf Partikeln abgeschieden werden. In dieser Arbeit wurde dazu eine entsprechende Menge an Platinnitrat, Silbernitrat beziehungsweise Goldsäure in destilliertem Wasser gelöst und über

die Zugabe-Öffnung des Photoreaktors unter UV-Bestrahlung der Katalysatordispersion zugegeben, in dem dann die eigentliche Photodeposition realisiert wurde.

3.2 Herstellung der Brennstoffzelle

Für die Verwendung als Wasserstoffsensoren wurde eine Brennstoffzelle mit einer Elektrodenfläche von 10 cm² hergestellt.^[202] Die Katalysatorlösung wurde aus 75 mg Pt-black, 400 mg destilliertem Wasser, 1 g Isopropanol und 0,5 g 20%iger organischer Nafionlösung hergestellt. Diese Paste wurde etwa eine halbe Stunde ins Ultraschallbad gestellt und anschließend auf eine Gasdiffusionsschicht aufgerakelt. Die Beladung einer solchen Schicht beträgt etwa 1 mg Platin/cm². Nach Trocknung wurden zwei dieser Gasdiffusionsschichten mit einer zwischen beide Schichten gelegten Nafion[®]-Membran verpresst. Zur Verteilung des Gasstroms und gleichzeitigen Herstellung des elektrischen Kontakts nach außen wurden in der Brennstoffzelle Lochbleche verwendet.

3.3 Charakterisierungsmethoden

3.3.1 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktogramme wurden an einem X'Pert Pro MPD von PANalytical B.V. mit Bragg-Brentano-Geometrie und X'Celerator-Detektor aufgenommen (Cu K_{α1,2}-Strahlung, λ_{Kα1} = 1,5406 Å, λ_{Kα2} = 1,5444 Å). Dabei wurde in einem 2θ-Bereich von 20-70° bzw. von 10-120° gemessen.

Zur Abschätzung der Kristallitgröße wurde das Verfahren nach Scherrer^[212] verwendet, welches die Reflexverbreiterung mit abnehmender Partikelgröße ausnutzt. Über

$$FWHM = \frac{K_{Scherrer} \cdot \lambda}{L_{volume} \cdot \cos\theta} \quad (3.4)$$

wird dabei die Halbwertsbreite eines Reflex (FWHM: full width at half maximum) mit der volumengewichteten Säulenlänge (L_{volume}) in Zusammenhang gebracht. Dabei ist K_{Scherrer} die Scherrerkonstante (0,9394 für kubische Systeme). Unter der Annahme von kugelförmigen Kristalliten kann der volumengewichtete Kristallitdurchmesser (D_{volume}) über

$$D_{volume} = \frac{4}{3} \cdot L_{volume} \quad (3.5)$$

berechnet werden. Es sei dabei erwähnt, dass diese volumengewichtete Kristallitgröße Gitterfehler wie Mikroverspannungen und Stapelfehler nicht berücksichtigt und somit nur eine grobe Schätzung darstellt.

3.3.2 Rietveld-Verfeinerungen

Rietveld-Verfeinerungen aus XRD-Daten wurden von Herrn Dr. Oliver Clemens durchgeführt. Es wurde dazu das Programm TOPAS 4.2 verwendet^[213,214] und der gesamte aufgezeichnete 2θ -Bereich von 10 bis 120° genutzt. Mit Hilfe eines Referenz-Scans an LaB_6 wurden die instrumentelle Intensitätsverteilung und Reflexformparameter nach dem Fundamentalparameter-Ansatz bestimmt.^[215] Es wurden Gitter- und Mikrostruktur-Parameter verfeinert, wobei die Atomlagen aus der Referenz von Mitchell und Liferovich^[216] übernommen und nicht weiter angepasst wurden. Das Programm verwendet zur Verfeinerung von Mikrostrukturparametern ein doppeltes Voigt-Modell aus Kristallitgröße und Verzerrung, welche eine unterschiedliche Winkelabhängigkeit besitzen ($\sim 1/\cos(\theta)$ bzw. $\sim \tan(\theta)$). Zur Berücksichtigung winkelabhängiger Intensitätsveränderungen durch Oberflächenrauigkeit und Absorption und zur Vermeidung von Quantifizierungsfehlern wurde für alle Atome aller Phasen ein gemeinsamer thermischer Parameter B_{overall} angepasst. Für die Bestimmung des amorphen Anteils wurde die entsprechende Ur-Probe mit 50 Gew.-% gut kristallinem Al_2O_3 versetzt und die Phasenanteile der entsprechenden kristallinen Phasen aus den Skalierungsfaktoren bestimmt. Der amorphe Anteil kann dann über

$$\text{Gew. -\%}(\text{amorph}) = \frac{2(\text{Gew. -\%}(\text{Al}_2\text{O}_3) - 50)}{100 - \text{Gew. -\%}(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2(\text{Gew. -\%}(\text{Al}_2\text{O}_3) - 50)} \quad (3.6)$$

bestimmt werden, wobei die Anteile der kristallinen Phasen außer Al_2O_3 den kristallinen Anteil in der Ur-Probe $100 - \text{Gew. -\%}(\text{amorph})$ wiedergeben.

3.3.3 UV/Vis-Spektroskopie

Zur Untersuchung des Absorptionsverhaltens der Photokatalysatoren wurden UV/Vis-Messungen an einem MultiSpec Desktop/USB der Firma tec5 AG mit einem MCF-CCD-Sensor und Xenon-Blitzlichtlampe durchgeführt. Es wurde jeweils über zehn Messungen, die mit 40 Blitzen und einer Messzeit von 600 Millisekunden aufgenommen wurden, gemittelt.

3.3.4 Infrarotspektroskopie

Für Infrarot-spektroskopische Untersuchungen wurde ein FT-IR-Spektrometer Frontier von Perkin Elmer verwendet. Zu untersuchende Gase wurden dabei in der Regel am Ausgang des Wärmeleitfähigkeitsdetektor hinter dem Photoreaktor in einer Gaszelle gesammelt, die zuvor mit Stickstoff gespült wurde. Zur Aufnahme von Alkohol-Vergleichsspektren wurde die Gaszelle evakuiert und über einem geöffneten Gefäß mit dem zu vermessenden Alkohol geöffnet, so dass das Gas oberhalb des Gefäßes eingesogen wurde.

3.3.5 Elektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden von Frau Sylvia Kuhn am Institut für Neue Materialien an einem JEOL JEM 2010 (Transmissionselektronenmikroskop) und einem JEOL JxA-840A (Rasterelektronenmikroskop) durchgeführt.

3.3.6 Physisorptionsmessungen

Physisorptionsmessungen wurden von Herrn Fränk Wagener durchgeführt. Dabei wurde ein Sorptomatic 1990 von Carlo Erba Instruments verwendet und die Messungen mit Stickstoff in flüssigem Stickstoff durchgeführt. Nach einer Probenvorbereitung durch Evakuierung wurde die Probe zunächst ausgehend von Raumtemperatur mit einer Rate von 5°C pro Minute auf 200°C erhitzt, dann zwei Stunden auf dieser Temperatur gehalten und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Oberfläche der Probe wurde dann aus den Messdaten über die BET-Theorie berechnet.^[217]

3.4 Photo(elektro)chemische Untersuchungen

Für photokatalytische Aktivitätsmessungen an Partikeln wurde ein UV-Reaktorsystem 1 mit einem UV-Tauchstrahler TQ 150 (Quecksilber-Mitteldruckstrahler) von UV-Consulting Peschl verwendet, welcher in Abbildung 3.1 gezeigt ist.

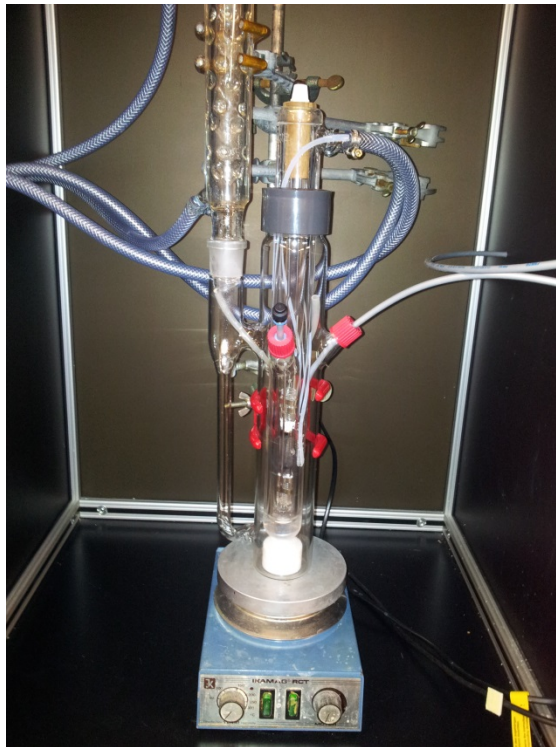


Abbildung 3.1: Photoreaktor

Der äußere Körper ist aus Glas gefertigt. Über ein seitlich angebrachtes Rohr kann eingefüllte Flüssigkeit mit Hilfe einer Magnetumlaufpumpe im Kreis geführt werden. Dieses Rohr stellt gleichzeitig den Ausgang für Gase dar. Die UV-Lampe befindet sich in einem doppelwandigen Quarz-Rohr innerhalb des Reaktors, welches während der Messungen ständig mit 10°C kaltem Wasser durchspült wurde, um die verwendete UV-Lampe zu kühlen. Zudem befinden sich am Reaktor zwei Einlässe, welche für Gaszufuhr und Zugabe von Reagenzien genutzt wurden.

Da Wasserstoff einen sehr hohen Diffusionskoeffizienten aufweist, ist die Dichtigkeit des Reaktors für die photokatalytischen Aktivitätsmessungen von enormer Bedeutung. Daher wurde der standardmäßig verwendete Teflonkonus, der der Längenzentrierung des Kühlrohres dient, gegen eine Silikondichtung ausgetauscht. Zudem wurde zum Druckausgleich ein flexibler Schlauch so in den Reaktor eingebracht, dass er die Gasphase des Hauptteils des Reaktors mit der Gasphase des seitlich angebrachten Rohr verband.

3.4.1 Photokatalytische Messungen mit Brennstoffzellensensor

3.4.1.1 Messaufbau

Der Messaufbau für photokatalytische Messungen an Partikeln mit Hilfe des Brennstoffzellensensors ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Der Katalysator wurde dazu in etwa 400 mL Wasser dispergiert und in den Reaktor eingefüllt. Über einen Massendurchflussregler (Multi Gas Controller 647B von MKS Instruments) wurde ein definierter Stickstoffstrom zum Austreiben des bei der photokatalytischen Reaktion gebildeten Gases in den Photoreaktor eingeleitet. Es wurde dabei darauf geachtet, das Trägergas unten im Reaktor (nah am Magnetrührer) einzuleiten, damit vor allem der gebildete Wasserstoff möglichst zügig aus dem Reaktor hinausgeleitet wurde. Zur Absorption von gebildetem Sauerstoff wurde dem Photoreaktor eine Oxysorb-Patrone nachgeschaltet und das gereinigte Gasgemisch anschließend auf der Anodenseite in die Brennstoffzelle geleitet. Die Kathodenseite wurde mit Hilfe einer Linearpumpe mit Luft durchspült. Mit Hilfe eines hochpräzisen Keithley 2000 Multimeters wurden die Kurzschlussströme an der Brennstoffzelle gemessen und anschließend über eine serielle Schnittstelle mittels eines LabVIEW-Programmes aufgezeichnet.

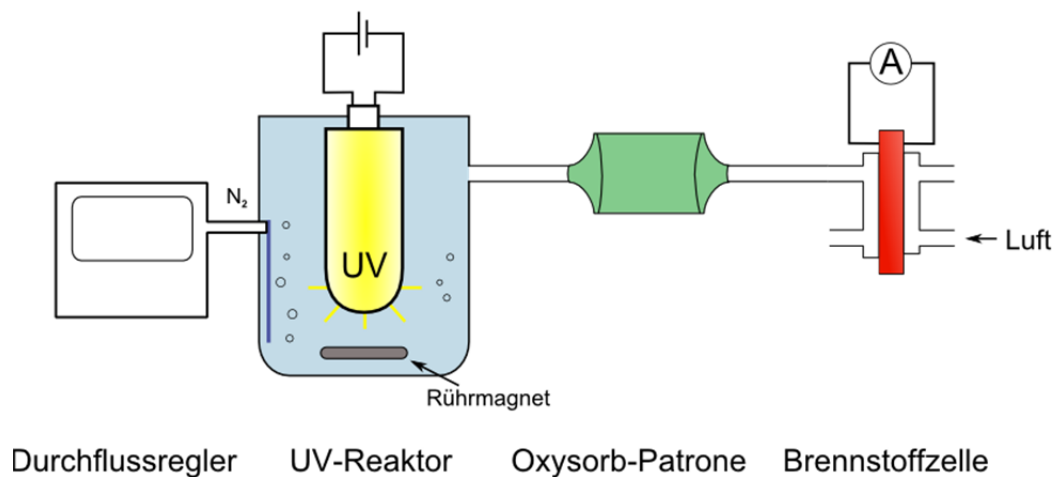


Abbildung 3.2: Messaufbau für photokatalytische Messungen mit Brennstoffzellensensor

3.4.1.2 Kalibrierung

Um quantitative Werte für den gebildeten Wasserstoff zu erhalten, wurden vor und nach den photokatalytischen Messungen Kalibrierkurven mit der Brennstoffzelle aufgenommen. Dazu wurde Wasserstoff in einer mit 1-molarer Schwefelsäure gefüllten Elektrolysezelle mit

platinieren Elektroden produziert und über einen geregelten Stickstoffstrom in die Brennstoffzelle (Anodenseite) geleitet. Die Elektrolyse wurde dabei über einen Stromgeber gesteuert, somit konnte der Wasserstoffgehalt im Stickstoffstrom berechnet werden. Dazu wurde zunächst aus dem angelegten Elektrolysestrom (I) und der Zeit (t) die Ladungsmenge (Q) berechnet.

$$Q = I \cdot t \quad (3.7)$$

Nach dem Gesetz von Faraday ist die gebildete Stoffmenge (n) proportional zur Ladung, und kann folglich über

$$n = \frac{Q}{2F} \quad (3.8)$$

berechnet werden, wobei F die Faraday-Konstante (96485 C/mol) ist. Das Volumen an gebildetem Wasserstoff kann dann nach dem idealen Gasgesetz mit dem Druck (p), der Temperatur (T) und der allgemeinen Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$) berechnet werden:

$$V = n \cdot \frac{RT}{p} \quad (3.9)$$

Bei bekanntem Stickstoffstrom kann letztendlich bei Vernachlässigung der Volumenzunahme der Wasserstoffgehalt aus dem Quotienten aus Wasserstoffvolumen und Stickstoffvolumen bestimmt werden:

$$H_2 - \text{Gehalt} = \frac{V(H_2)}{V(N_2)} \quad (3.10)$$

Der eingestellte Strom wurde über ein in Reihe geschaltetes Multimeter ständig überprüft. Genauso wie für die eigentlichen photokatalytischen Aktivitätsmessungen wurde auch hier der Kurzschlussstrom der Brennstoffzelle aufgezeichnet (Abbildung 3.3).

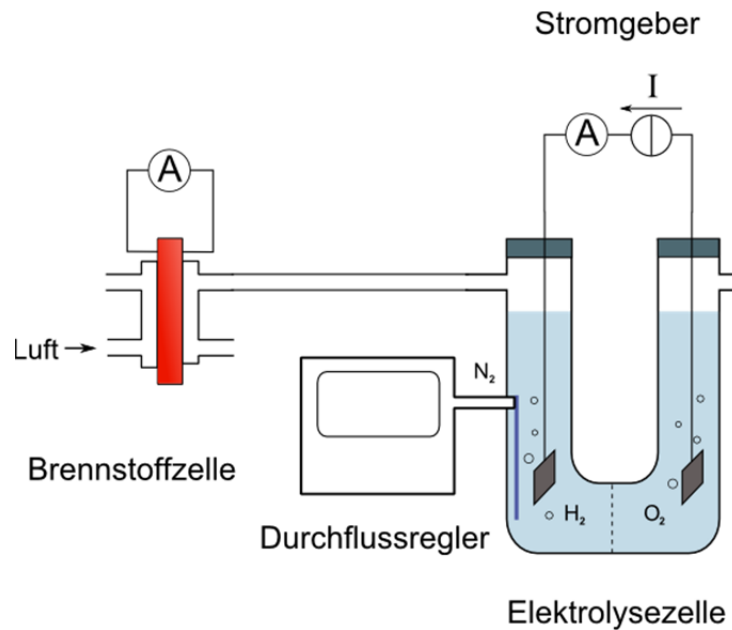


Abbildung 3.3: Aufbau für Kalibrierung des Brennstoffzellensensors

Abbildung 3.4 zeigt eine beispielhafte Kalibriermessung, bei der Wasserstoff elektrochemisch entwickelt und am Brennstoffzellen-Sensor detektiert wurde.

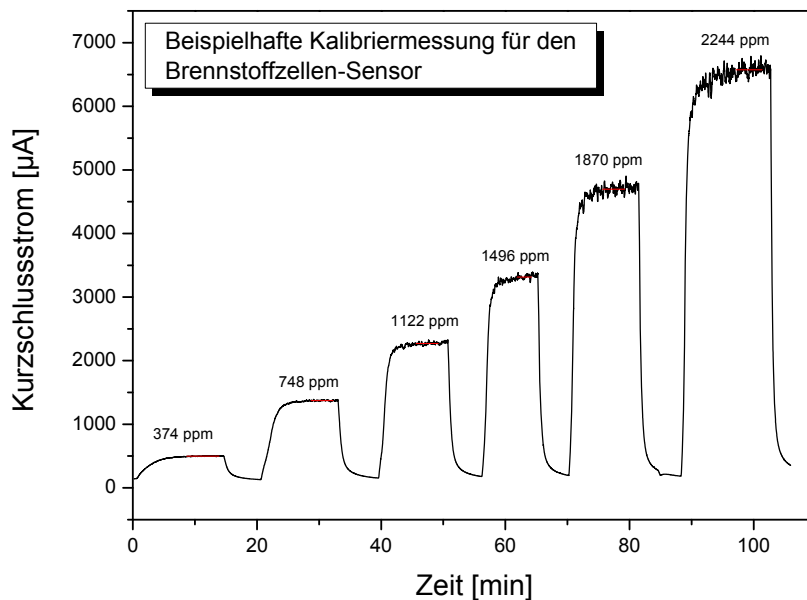


Abbildung 3.4: Beispielhafte Kalibriermessung für den Brennstoffzellen-Sensor

Die zugehörige Kalibrierkurve ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Diese diente einer ersten qualitativen Einordnung der Wasserstoffbildungsrate. Allerdings stellte sich heraus, dass die Methode, den gebildeten Wasserstoff über eine Brennstoffzelle zu bestimmen, unzuverlässig

ist, da offensichtlich der entwickelte Wasserstoff weder vollständig noch zeitlich konstant in der Brennstoffzelle umgesetzt wurde.^[202] Es wird daher in der vorliegenden Arbeit darauf verzichtet quantitative Werte für die Wasserstoffbildung anzugeben.

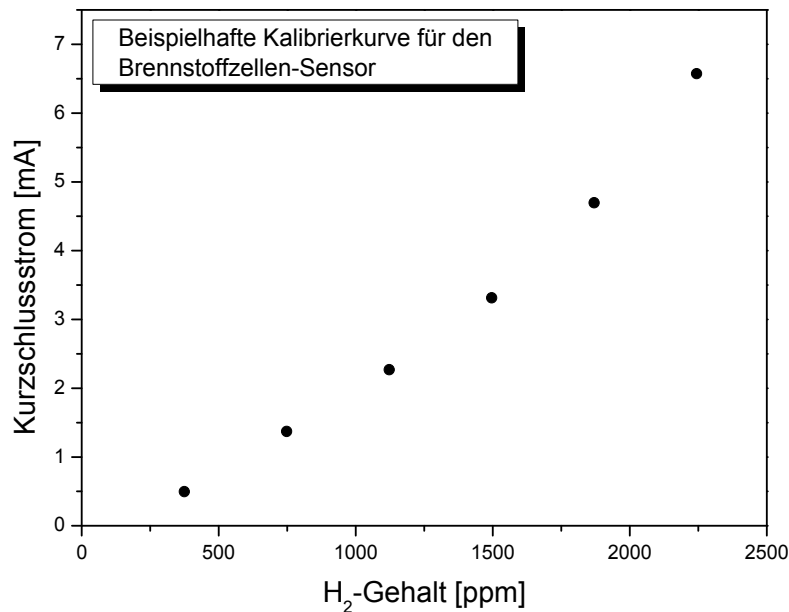


Abbildung 3.5: Beispielhafte Kalibrierkurve für den Brennstoffzellensensor

3.4.2 Photokatalytische Messungen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Für photokatalytische Aktivitätsmessungen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor wurde ein ähnlicher Aufbau wie zuvor mit Brennstoffzellensensor verwendet. Allerdings war für Verwendung des Wärmeleitfähigkeitsdetektors wichtig, dass möglichst wenig Feuchtigkeit im Gas verbleibt. Daher wurde auf das äußere Umlaufrohr des Photoreaktors ein Rückflusskühler aufgesetzt, der mit Wasser auf etwa 2°C gekühlt wurde. Somit war gewährleistet, dass der Detektor nicht durch auskondensierendes Wasser beschädigt werden konnte. Allerdings führte die für den Sensor unkritische Restfeuchte des Gases dennoch zu einem erhöhten Messwert am Sensor, welcher daher bei jeder Messung als Untergrund abgezogen wurde.

Da Sauerstoff keinen störenden Einfluss auf die Messung des Wasserstoffgehalts mit Hilfe des Wärmeleitfähigkeitsdetektors hat, wurde die Oxysorb-Patrone hier nicht mehr benötigt.

3.4.2.1 Überprüfung der Dichtigkeit

Ein großes Problem bei der Handhabung von Wasserstoff ist, wie zuvor erwähnt, dass dieser sehr leicht durch kleinste Undichtigkeiten diffundieren kann. Daher war es besonders

kritisch, die gesamte Apparatur regelmäßig auf Dichtheit zu überprüfen. Dazu wurden verschiedene Prüfgase von Wasserstoff in Stickstoff verwendet. Diese wurden genau wie bei den photokatalytischen Aktivitätsmessungen mit gleicher Flussrate (280 mL/min) durch den gesamten Aufbau in den Detektor geleitet. Zum Vergleich wurden sie ebenfalls direkt über den Massendurchflussregler (MFC) in den Wasserstoffdetektor geleitet. Entsprechende Testmessungen für ein 250 ppm-Testgas (Abbildung 3.6 oben) und für ein 7000 ppm-Testgas (Abbildung 3.6 unten) sind nachfolgend gezeigt.

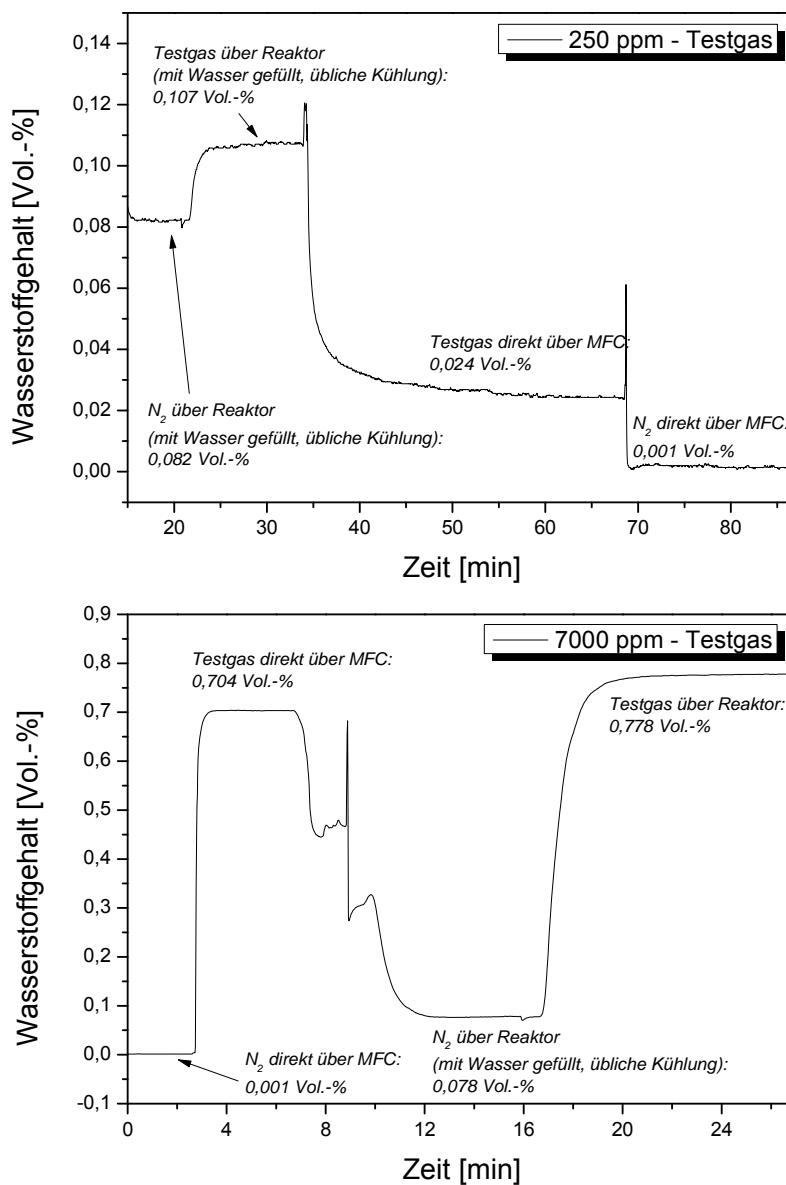


Abbildung 3.6: Testmessung mit 250 ppm-Testgas (oben) und 7000 ppm-Testgas (unten)

In diesen Testmessungen ist ebenfalls gut der Einfluss der Restfeuchte im Gas zu erkennen, da der Messwert für reinen Stickstoff, der durch den mit Wasser gefüllten Reaktor geleitet wird, nicht null ist.

Für die direkte Messung des Wasserstoffgehalts ohne Durchleiten des Gases durch den Photoreaktor ergibt sich beim 250 ppm-Prüfgas ein Messwert von 0,023 Vol.-% (dieser ergibt sich aus der Differenz der gemessenen Werte für das Prüfgas und für reinen Stickstoff). Nach Durchleiten des Reaktors ergibt sich ein Messwert von 0,025 Vol.-%. Diese Abweichung liegt im Bereich des Messfehlers des Sensors.

Für das 7000 ppm-Testgas ergibt sich bei direkter Messung eine Differenz von 0,703 Vol. % und nach dem Reaktor von 0,700 Vol.-%. Auch hier liegt die Dichtigkeit in einem sehr guten Bereich.

Für photokatalytische Aktivitätsmessungen wurden die zu testenden Katalysatoren mit Hilfe eines Ultra Turrax-Stabs in etwa 400 mL dispergiert. Wenn nicht anders erwähnt, betrug die Menge an Photokatalysator 0,1 g.

3.4.2.2 Einfluss von Alkohol auf den Sensor

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich Ethanol als ungiftiges Hilfsreagens verwendet. Bei Messungen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor wurde, wie bereits in Kapitel 3.4.2 beschrieben, stets ein Untergrundwert abgezogen, der durch die Restfeuchte im Messgas bedingt war. Ein weiterer Störfaktor ist Alkohol, welcher vom Trägergas (Stickstoff) mit in den Sensor transportiert wird. Abbildung 3.7 zeigt eine Testmessung in reinem Wasser ohne Bestrahlung. Nach Zugaben von je 5 mL Ethanol verringert sich der Messwert am Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

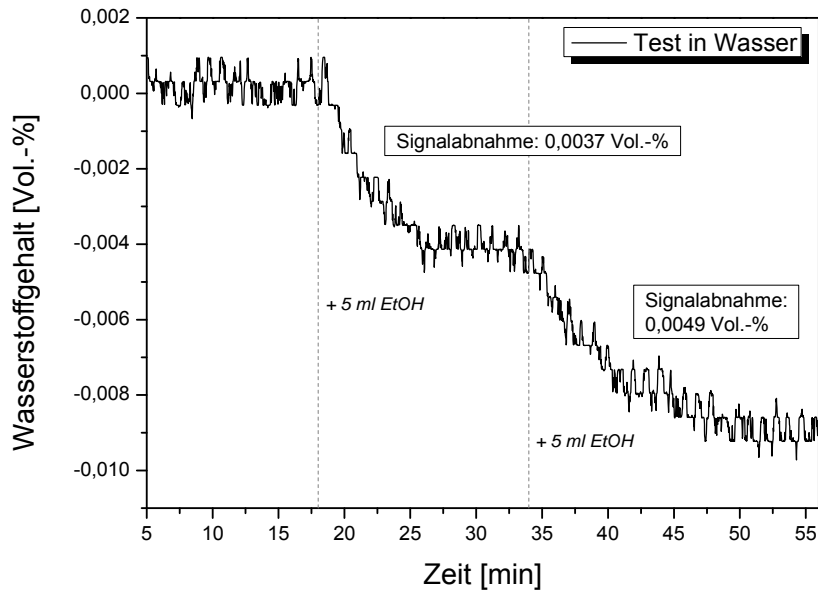


Abbildung 3.7: Testmessung in reinem Wasser mit Zugaben von Ethanol

Um den möglichen Einfluss auf photokatalytische Aktivitätsmessungen zu untersuchen wurde eine weitere Testmessung in reinem Wasser ohne Katalysator durchgeführt, dieses Mal analog zu den geplanten Messungen mit Katalysator.

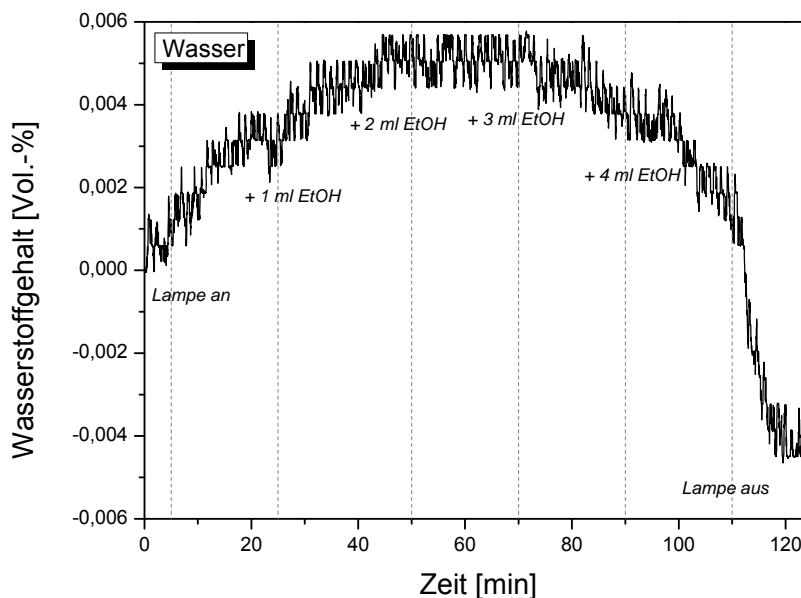


Abbildung 3.8: Testmessung mit identischen Bedingungen wie bei photokatalytischen Aktivitätsmessungen

Durch die einzelnen Ethanol-Zugaben steigt der Messwert am Sensor zunächst leicht an, bei größeren Mengen an Ethanol nimmt er wieder ab. Besonders auffällig ist, dass der Wert nach Ausschalten der UV-Lampe steil abfällt bis unterhalb des Anfangswerts. Daher kann

darauf geschlossen werden, dass neben dem Einfluss des Alkohols selbst, zusätzlich seine Abbauprodukte, die durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Spaltung einer C-C-Bindung entstehen, nämlich CO₂ und Acetaldehyd (eventuell auch Essigsäure), störend auf den Messwert einwirken. Im Vergleich zu aussagekräftigen photokatalytischen Aktivitätsmessungen sind die Änderungen des Messwerts durch die reine Ethanolzugabe allerdings recht gering. In Anbetracht der Tatsache, dass die tatsächlichen Messungen durch die analog erfolgenden Alkoholzugaben gut vergleichbar sind, wurde darauf verzichtet, eine Korrektur aller erhaltenen Messkurven durchzuführen.

3.4.3 Photoelektrochemische Messungen

Photoelektrochemische Messungen wurden in der eigens für diesen Zweck entwickelten photoelektrochemischen Zelle, die in Kapitel 5.1 genauer beschrieben ist, mit Hilfe eines Potentiostats SP-150 von Biologic durchgeführt. Der verwendete Elektrolyt war eine 2-molare Kalilauge, welche mit Hilfe einer Schlauchpumpe im Durchfluss durch die beiden Elektrodenräume geleitet wurde. Als Strahlungsquelle diente eine 300 W Xenon-Kurzbogenlampe mit Wasserfilter von L.O.T.-Oriel.

Innerhalb einer Messreihe wurde dabei immer ein gleiches Messprotokoll verwendet, welches über die Software EC-Lab gesteuert wurde. Dabei wurde zunächst das Ruhepotential gemessen, dann die Elektrode bei einem bestimmten Stromfluss vorkonditioniert und die Impedanz gemessen. Im letzten Schritt wurde die photoelektrochemische Messung (Chronoamperometrie) durchgeführt. Dabei wurde in Schritten von je 0,1 V das Potential von 0 V auf 1,0 V vs. Ag/AgCl erhöht. Während jeder Potentialstufe wurde zunächst das Licht des Sonnensimulators mit Hilfe eines Blechs abgeschirmt, welches nach der Hälfte der Messzeit einer Potentialstufe entfernt wurde.

4 PHOTOKATALYSE AN HALBLEITERPARTIKELN

In der vorliegenden Arbeit wurde die photokatalytische Aktivität von Halbleitern, vor allem Natriumtantalat, bezüglich der photokatalytischen Wasserspaltung untersucht. Hierzu wurden generell zwei verschiedene Ansätze verfolgt, die photochemische Spaltung an Photokatalysator-Partikeln sowie die photoelektrochemische Wasserspaltung mit Hilfe von Photoelektroden. Im Folgenden soll zunächst die photokatalytische Wasserspaltung an Halbleiterpartikeln behandelt werden. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die Effizienz bezüglich der Wasserstoffbildung gerichtet. Hierbei wurden sowohl die Struktur als auch die Aktivität verschiedener Katalysatorsysteme sowie deren Herstellung und Modifikation näher untersucht. Dabei werden aufgrund der zuvor beschriebenen Probleme (Kapitel 3.4.1) mit dem Brennstoffzellen-Sensor vorwiegend photokatalytische Aktivitätsmessungen mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors diskutiert. Einige Beispielmessungen an Katalysator/Cokatalysator-Systemen mit Brennstoffzellen-Sensor finden sich in Kapitel 4.4.2.1.

4.1 Untersuchung des Einflusses der Katalysatorsynthese

Wie bereits in Kapitel 2.2.4.6 beschrieben, können Synthesebedingungen einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur und die Eigenschaften des entstehenden Photokatalysators haben. So wurde in dieser Arbeit Natriumtantalat auf drei verschiedene Weisen hergestellt: über Festkörperreaktion, Sol-Gel-Synthese und Hydrothermalsynthese (siehe Kapitel 3.1).

4.1.1 Strukturelle Untersuchungen

4.1.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die folgenden Graphen zeigen die Diffraktogramme von Proben, die über diese drei Verfahren synthetisiert wurden. Für jede Herstellungsmethode konnte eindeutig in der Perowskit-Struktur vorliegendes NaTaO_3 als dominierende Phase identifiziert werden. Im Fall des hydrothermal hergestellten Natriumtantalats ist zusätzlich noch Edukt (Tantaloxid) vorzufinden. Der in der Abbildung unerklärte Reflex bei ungefähr 28° kommt durch die Beimischung von Kaliumchlorid zustande, welches für eine Korrektur der relativen Intensität genutzt werden konnte.

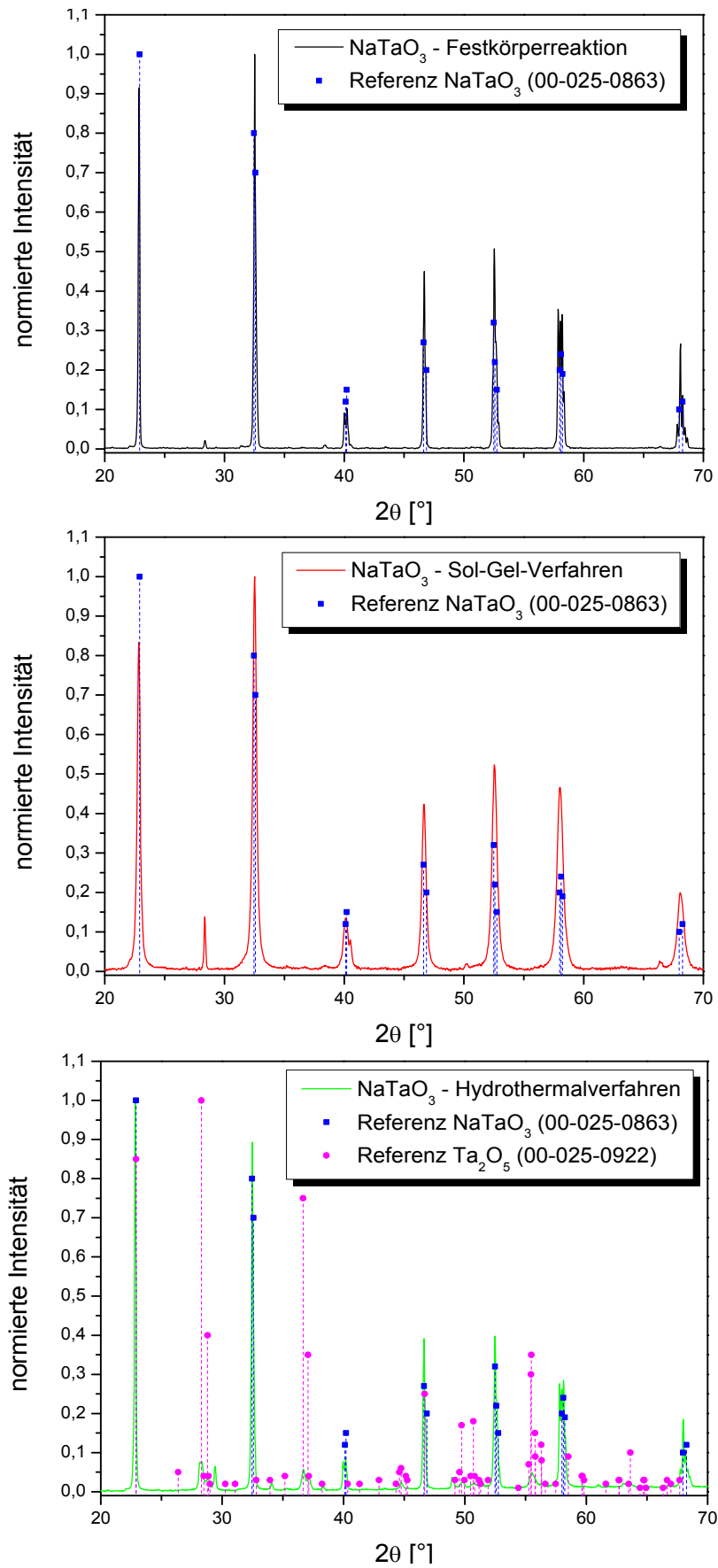


Abbildung 4.1: Diffraktogramme von NaTaO_3 , synthetisiert über Festkörper- (oben), Sol-Gel- (Mitte) und Hydrothermalsynthese (unten)

Beim direkten Vergleich der einzelnen Diffraktogramme ist auffallend, dass die Reflexbreite für über Festphasenreaktion und Hydrothermalsynthese synthetisiertes Natriumtantalat vergleichbar ist. Beim Oxid, das über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde, fallen die Reflexe jedoch deutlich breiter aus, was auf kleinere Kristallite und bei Nanopartikeln auch auf kleinere Partikel schließen lässt. In Abbildung 4.2 ist dies am Beispiel eines einzelnen Reflexes gezeigt. Die vergrößerte Reflexbreite ist ein Hinweis darauf, dass die Partikel, die bei der Sol-Gel-Synthese entstanden sind, deutlich kleiner sind als diese, die über die beiden anderen Synthesarten synthetisiert wurden. Ein weiterer Effekt der verbreiterten Reflexe ist, dass im gezeigten Peak für die Sol-Gel-Synthese die Unterscheidung zwischen den einzelnen Reflexen nicht mehr möglich ist.

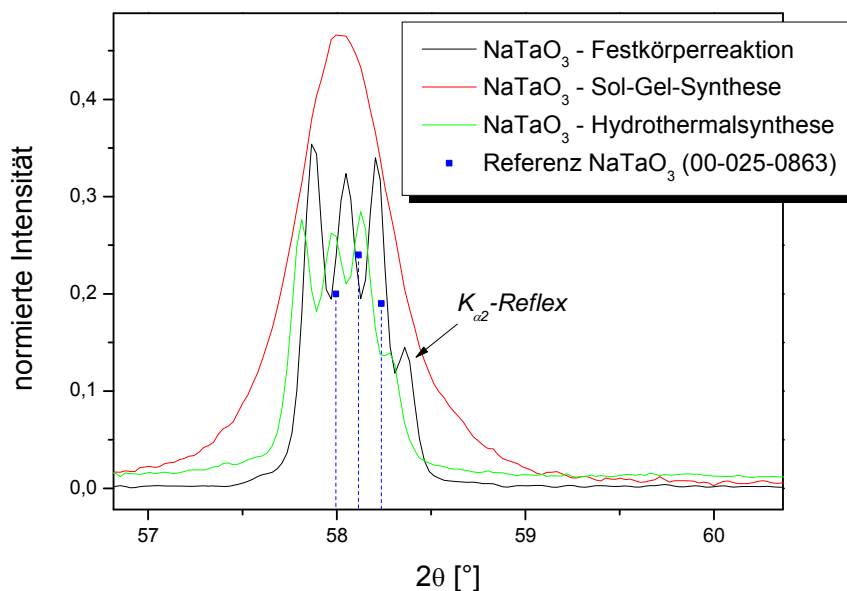


Abbildung 4.2: Vergleich der Reflexbreite der über drei verschiedene Methoden synthetisierten Katalysatoren

Der nicht von der Referenzkarte erfasste Reflex stellt den $K_{\alpha 2}$ -Reflex dar.

Aus der Reflexbreite können über die Scherrer-Gleichung, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, die volumengewichteten Kristallitgrößen bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Volumengewichtete Kristallitgrößen der NaTaO_3 -Katalysatoren nach dem Scherrer-Verfahren

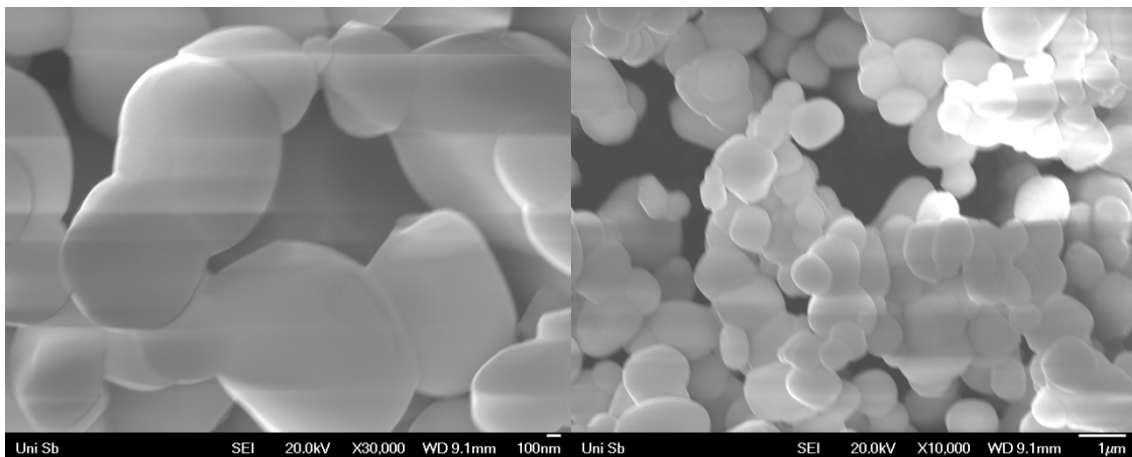
Synthese	D_{volume} [nm]
Festkörperreaktion	92
Sol-Gel-Synthese	41
Hydrothermalsynthese	85

Es kann also festgestellt werden, dass mit Hilfe der Sol-Gel-Synthese die geringste Kristallitgröße erzielt werden kann, was sich generell positiv auf die spätere katalytische Aktivität auswirkt.

4.1.1.2 Elektronenmikroskopie (REM/TEM)

Um die Beschaffenheit der Photokatalysatoren zu untersuchen wurden sowohl Rasterelektronenmikroskopie- als auch Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen angefertigt.

Aufgrund der Größe der über Festkörperreaktion hergestellten Partikel sind in diesem Fall die TEM-Bilder wenig aussagekräftig, daher sind hier nur REM-Aufnahmen gezeigt.

**Abbildung 4.3:** REM-Bilder des über Festkörpersynthese hergestellten NaTaO_3

Die Partikelgröße ist nicht einheitlich und liegt etwa im Bereich zwischen 0,5 und 2 μm . Im Vergleich zu den zuvor über das Scherrer-Verfahren abgeschätzten Kristallitgrößen fällt auf, dass die Partikel deutlich größer sind, als dies zu erwarten war. Es entstehen also keine Nanopartikel, sondern Partikel im μm -Maßstab mit einer Vielzahl an Kristalliten. Die zu

erwartende Oberfläche ist somit gering, was für den Einsatz in der Photokatalyse von Nachteil ist.

Von der Form her sind die Teilchen weder rund noch eckig und, manche ähneln der Form eines Würfels, jedoch mit stark abgerundeten Kanten. Die Partikel sind stark miteinander verwachsen, so dass unterschiedliche Formen entstehen.

Bei der Sol-Gel-Synthese hingegen entstehen deutlich kleinere Partikel, die ebenfalls agglomeriert vorliegen, was allerdings durch die Probenpräparation für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen bedingt sein könnte (Abbildung 4.4).

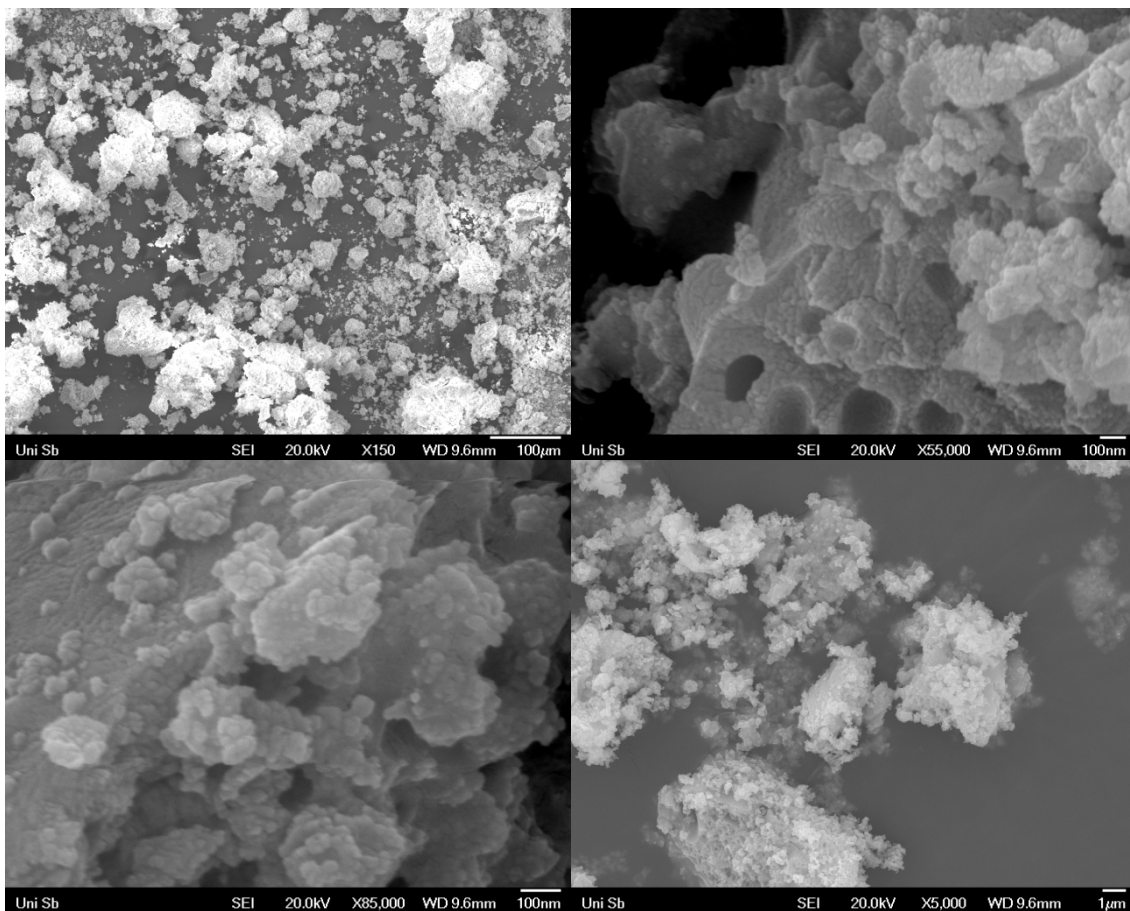


Abbildung 4.4: REM-Bild des über Sol-Gel-Synthese hergestellten NaTaO₃

Erst unter dem Transmissionselektronenmikroskop erkennt man, dass die Partikelgröße tatsächlich im Nanometerbereich liegt. Die Größe der einzelnen Partikel unterscheidet sich stark und liegt teilweise im Bereich von nur wenigen Nanometern. Es ist also mit einer deutlich größeren Oberfläche zu rechnen, die sich förderlich auf die photokatalytische Aktivität auswirken sollte. Von der Form her unterscheiden sich die einzelnen Partikel stark,

wobei man auch hier die würfelförmige Struktur erkennen kann, dieses Mal jedoch mit weniger abgerundeten Kanten.

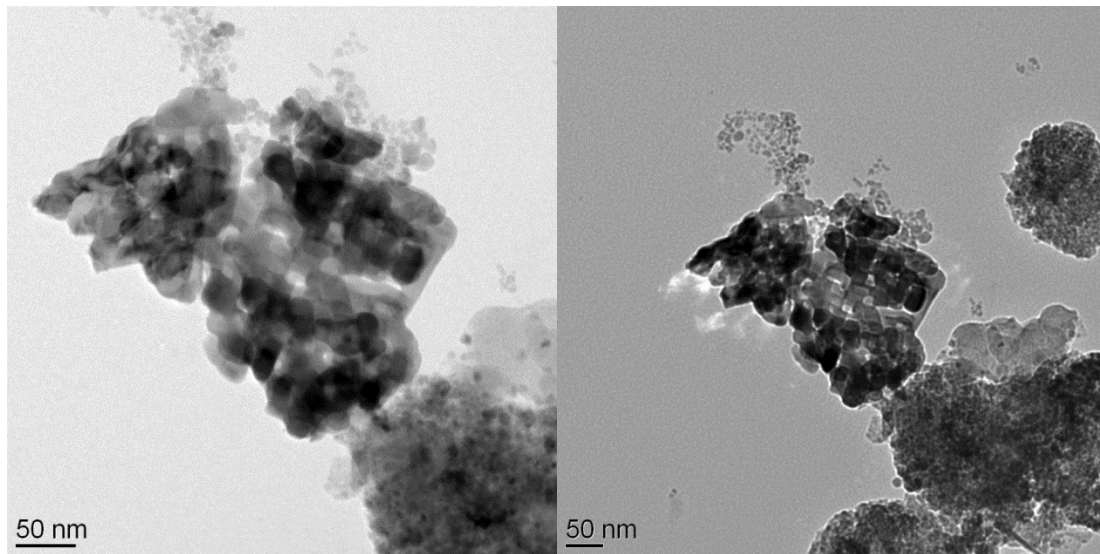


Abbildung 4.5: TEM-Bilder des über Sol-Gel-Synthese hergestellten NaTaO_3

Abschließend sind in Abbildung 4.6 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (links) und eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (rechts) von Partikeln, die über die Hydrothermalsynthese hergestellt wurden, gezeigt. Die kubische Struktur ist dabei viel deutlicher zu erkennen als bei Festkörper- und Sol-Gel-Synthese.

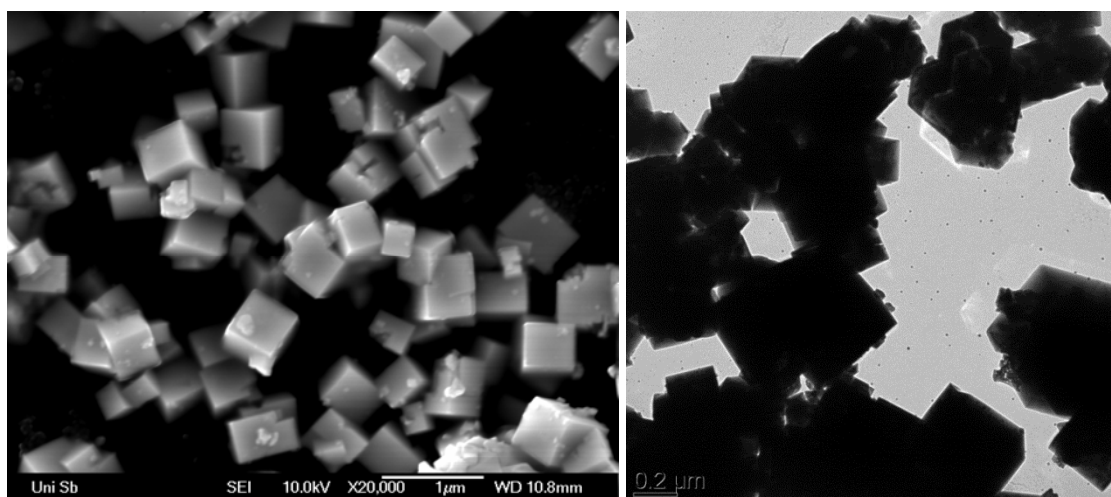


Abbildung 4.6: REM-Bild (links) und TEM-Bild (rechts) des über Hydrothermalsynthese hergestellten NaTaO_3

Die Partikelgröße liegt zwischen derer der Hydrothermal- und der Festkörperpartikel im Bereich von einigen Hundert Nanometern. Die resultierende geringe Oberfläche wirkt sich auch hier negativ auf die zu erwartende photokatalytische Aktivität aus.

Im Gesamten können durch die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen die Ergebnisse aus den XRD-Messungen bestätigt werden. Zudem hat sich gezeigt, dass sich bei Hydrothermal- und Festphasensynthese große, kubische Strukturen ausbilden und somit die photokatalytisch aktive Oberfläche im Gegensatz zur Sol-Gel-Synthese deutlich verringert ist.

4.1.1.3 Physisorptionsmessungen

Aus den Physisorptionsmessungen der über die Festphasen- bzw. Hydrothermalsynthese hergestellten Photokatalysatoren (Abbildung 4.7) kann man ableiten, dass diese nicht porös sind und eine sehr geringe Oberfläche von 5 respektive 3 m^2/g besitzen, was die Vermutungen nach Betrachtung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigt.

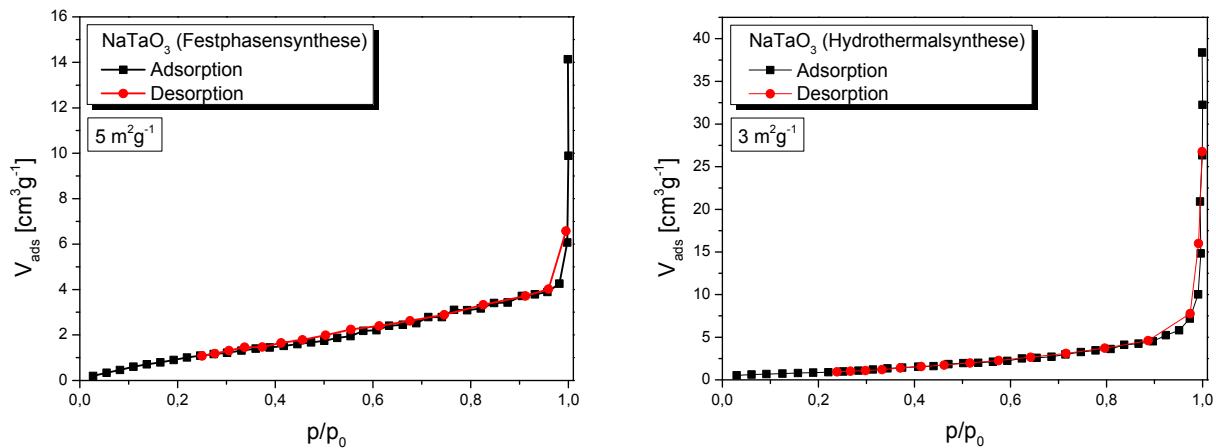


Abbildung 4.7: Physisorptionsmessungen an NaTaO_3 (links: Festphasen-, rechts: Hydrothermalsynthese)

Lediglich für das über Sol-Gel-Synthese hergestellte Oxid ist ein leichtes Hystereseverhalten zu erkennen (Abbildung 4.8).

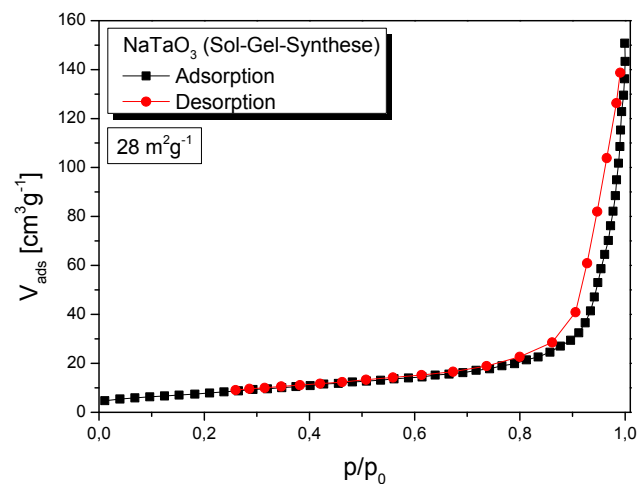


Abbildung 4.8: Physisorptionsmessungen an NaTaO_3 (Sol-Gel-Synthese)

Eine Aussage über Porosität kann allerdings auch hier nicht getroffen werden. Die Oberfläche ist im Gegensatz zu den beiden anderen Photokatalysatoren mit etwa $28 \text{ m}^2/\text{g}$ deutlich höher. Dieses Ergebnis passt ebenfalls zu den Resultaten aus den Elektronenmikroskopie- und Röntgendiffraktometriemessungen, die gezeigt haben, dass über das Sol-Gel-Verfahren synthetisiertes Natriumtantalat eine geringere Teilchengröße aufweist und somit deutlich am besten geeignet für die Anwendung als Photokatalysator erscheint.

Tabelle 4.2 zeigt die Werte für die Oberflächen der über verschiedene Synthesewege hergestellten Natriumtantalat-Katalysatoren noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Oberflächen der NaTaO_3 -Katalysatoren

Synthese	Oberfläche [m^2/g]
Festkörperreaktion	5
Sol-Gel-Synthese	28
Hydrothermalsynthese	3

4.1.2 Untersuchung der Absorptionseigenschaften

Zur Bestimmung der Bandlücke der verschieden hergestellten Natriumtantalate wurden diese mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Abbildung 4.9 zeigt die drei verschiedenen Messungen. Während die beiden Kurven für die Sol-Gel- und für die Hydrothermalsynthese fast identisch verlaufen, ist für die Festphasenreaktion eine geringere Steigung im Bereich der Bandkante zu erkennen. Dabei handelt es sich vermutlich um einen absorptionsbedingten Effekt durch die Struktur des Katalysators. Bestimmt man die Bandlücken über den Schnittpunkt der an die Kurven angepassten Tangenten (siehe Abbildung 4.9) ergibt sich für alle drei Katalysatoren eine sehr ähnliche Bandlücke von etwa 4 eV bzw. 3,9 eV für den über Festkörpersynthese hergestellten Katalysator, je nachdem wie man die Tangenten genau anlegt. Der leichte Anstieg in der Absorption bei etwa 400 nm, den man in der Kurve für das hydrothermal hergestellte Oxid erkennen kann, ist von der Versuchsanordnung abhängig und lässt keinen Rückschluss auf die Eigenschaften des Katalysators zu.

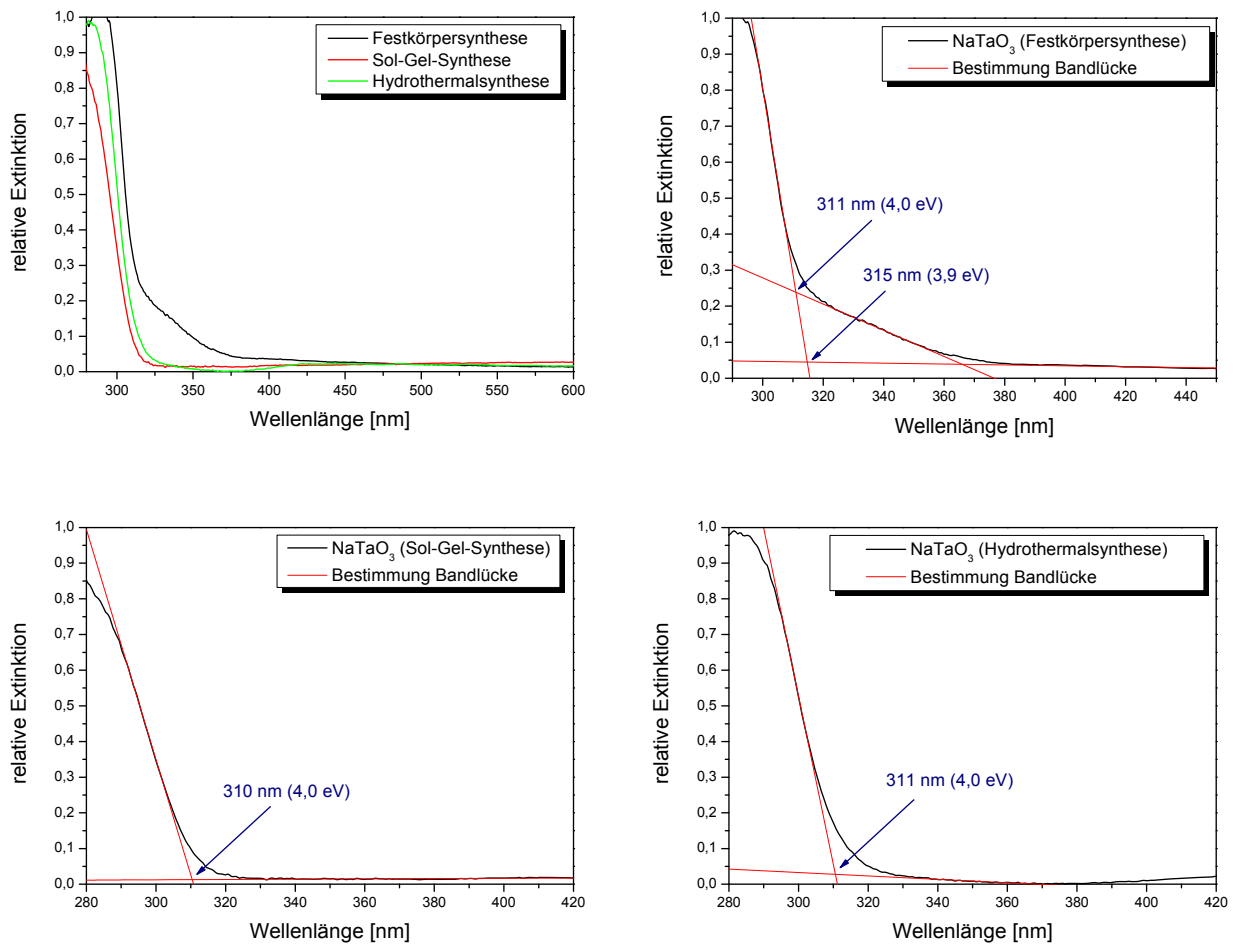


Abbildung 4.9: Bestimmung der Bandlücke von NaTaO₃-Katalysatoren

Somit kann als Ergebnis der UV/Vis-Messungen festgehalten werden, dass keine der drei Synthesen Vorteile hinsichtlich des Absorptionsverhaltens des Photokatalysators aufweist. Wie Tabelle 4.3 zeigt, ergibt sich keine Änderung der Bandlücke von Natriumtantalat.

Tabelle 4.3: Bandlücken der NaTaO₃-Katalysatoren

Synthese	Bandlücke [eV]
Festkörperreaktion	4,0 (3,9)
Sol-Gel-Synthese	4,0
Hydrothermalsynthese	4,0

4.1.3 Untersuchung der photokatalytischen Aktivität

Die photokatalytische Aktivität der synthetisierten Oxide wurde wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben getestet. Bei jeder Messung wurde die UV-Lampe nach fünf Minuten eingeschaltet. Nach 25, 50, 70, 90 und 110 Minuten wurden sukzessive jeweils ein, zwei, drei und vier Milliliter Ethanol mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette über die dafür vorgesehene Öffnung am Photoreaktor zugegeben bevor die UV-Lampe nach 110 Minuten ausgeschaltet wurde. Ethanol dient hier als Redoxreagenz, welches anstelle des Wassers oxidiert wird. Dieses Thema wird in Kapitel 0 näher behandelt. Die hier genannten Zeitabstände sind in den im Folgenden gezeigten Diagrammen durch gestrichelte vertikale Linien verdeutlicht.

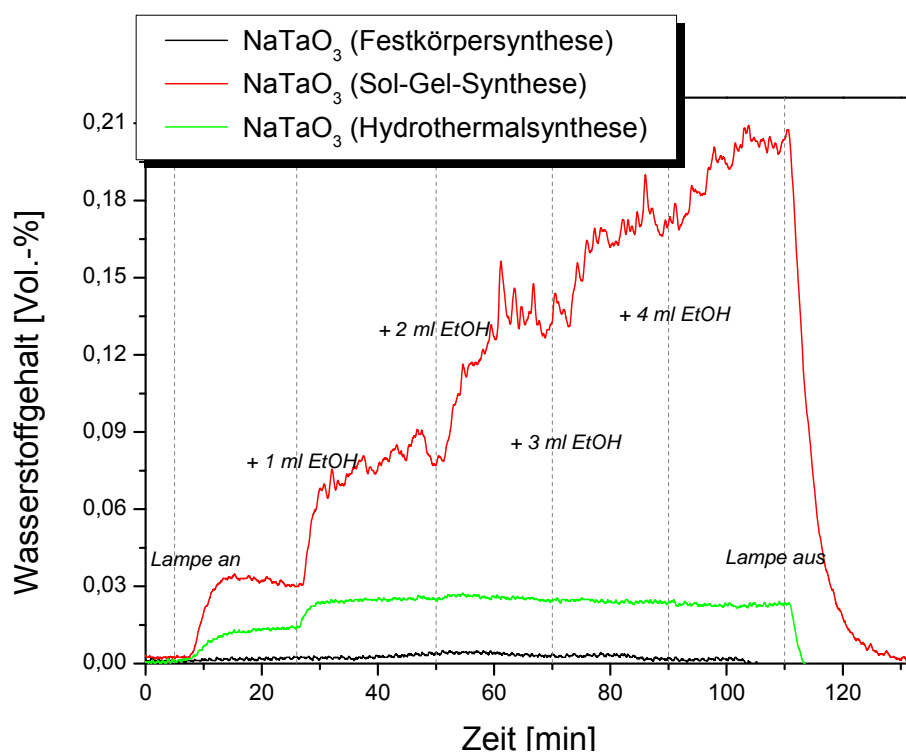


Abbildung 4.10: Photokatalytische Aktivitätsmessungen an NaTaO₃ (verschiedene Synthesarten)

Abbildung 4.10 zeigt Wasserstoffbildungskurven für die über die verschiedenen Synthesarten hergestellten NaTaO₃-Photokatalysatoren. Wie bereits aus den strukturellen Untersuchungen zu erwarten war, zeigen die Katalysatoren der Sol-Gel-Synthese die deutlich größte Aktivität bezüglich der photochemischen Wasserstofferzeugung. In reinem Wasser findet sich im Stickstoffstrom unter Bestrahlung mit UV-Licht ein Wasserstoffgehalt von etwa 0,03 Vol.-%, was bei der Stickstoff-Durchflussgeschwindigkeit von 280 mL/min einer Wasserstoffbildungsrate von etwa 5 mL/h entspricht. Wie auch bei der Bestimmung des gebildeten Wasserstoffs über die Brennstoffzelle, ist auch hier ein direkter Einfluss der

Bedingungen sichtbar, was einen Vorteil gegenüber der Bestimmung mit Hilfe der GC/MS darstellt, wo der Wasserstoff erst über eine Zeit lang gesammelt wird. Nach jeder Ethanolzugabe ist ein deutlicher Anstieg der Wasserstoffbildung zu erkennen bis der Wasserstoffgehalt im Trägergas etwa 0,20 Vol.-% beträgt. Dies entspricht etwa der Bildung von 34 mL Wasserstoff in der Stunde. Interessant ist dabei, dass der Einsatz von Ethanol hier überstöchiometrisch geschieht. Offensichtlich ist eine höhere Menge an Alkohol hier von Vorteil, was darauf schließen lässt, dass die Verfügbarkeit des Hilfsreagenz am Katalysator von entscheidender Bedeutung ist und diese mit zunehmender Menge steigt.

Im Gegensatz dazu wird für den über Hydrothermalsynthese hergestellten Katalysator ein Anstieg des Wasserstoffgehalts im Stickstoffstrom nur nach der ersten Ethanolzugabe verzeichnet. Weitere Zugaben erhöhen die Wasserstoffbildung nicht weiter. Offensichtlich ist die maximale Leistungsfähigkeit des Katalysators schon bei etwa 0,025 Vol.-% erreicht, was einer Wasserstoffbildung von etwa 4 Millilitern pro Stunde entspricht. Dieser Wert liegt sogar niedriger als die Wasserstoffbildungsrate des Sol-Gel-Katalysators in reinem Wasser.

Das über Festphasenreaktion synthetisierte Oxid zeigt keinerlei Aktivität bzw. dessen Aktivität liegt unterhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Messsystems. Abbildung 4.11 zeigt diese Kurve noch einmal einzeln.

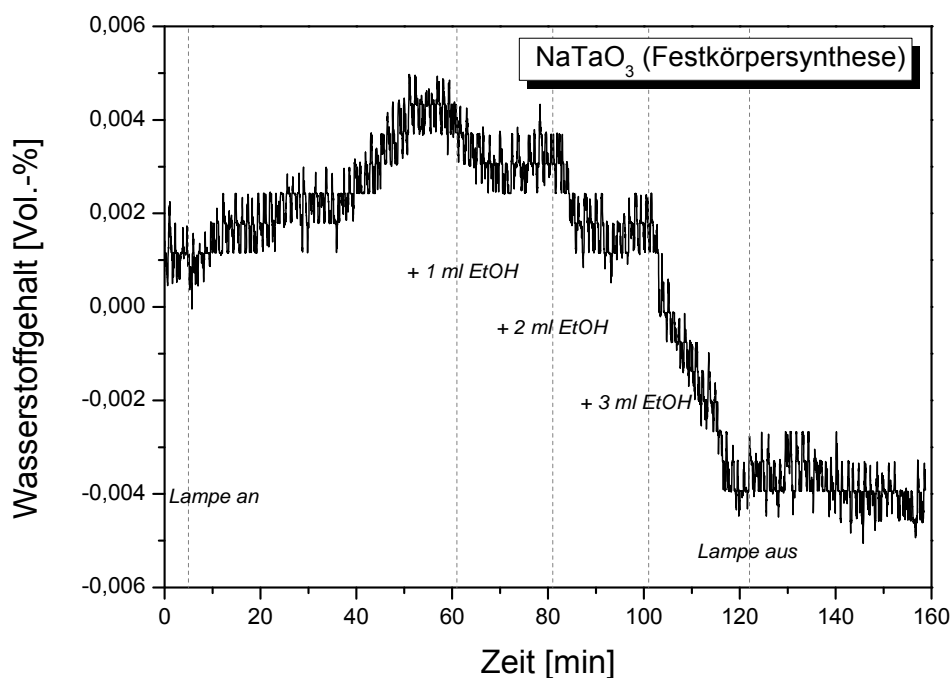


Abbildung 4.11: Photokatalytische Aktivitätsmessung an über Festkörpersynthese hergestelltem NaTaO₃

Im Fall dieser Messung waren die Zeitabstände etwas anders als zuvor. Nach Anschalten der UV-Lampe ist ein geringfügiger Anstieg des Wasserstoffgehaltes zu erkennen, der allerdings nahezu im statistischen Rauschen untergeht. Nach jeder Zugabe von Ethanol erniedrig sich der Messwert, was sich auf den Störeffekt des Alkohols zurückführen lässt (vgl. Kapitel 3.4.2.2). Folglich ist es bei dieser geringen Aktivität nicht möglich mit dem hier verwendeten Messsystem verlässliche Aussagen über die Aktivität dieses Katalysators zu treffen.

Obwohl Natriumtantalat in diesem Fall nach der Synthesevorschrift von Kudo et.al. über eine Festphasenreaktion hergestellt wurde^[90], konnte die berichtete hervorragende Wasserspaltungsaktivität des Natriumtantalats in reinem Wasser unter Bestrahlung mit UV-Licht hier nicht bestätigt werden. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigten im Gegenteil die Beobachtungen von Lin et. al. und Hu et. al.^[150,151], wonach die Sol-Gel-Synthese einen aktiveren Katalysator ergibt, sowohl für die komplette Wasserspaltung als auch für die Wasserstoffbildungsreaktion.

4.1.4 Untersuchung der Langzeitstabilität

Um festzustellen, ob der Photokatalysator an Aktivität verliert, wurde ein über das Sol-Gel-Verfahren hergestellter NaTaO₃-Katalysator fast sechs Stunden lang bestrahlt (Abbildung 4.12). Dabei wurden die Ethanol-Zugaben in gleicher Weise vorgenommen wie für die zuvor beschriebenen photokatalytischen Aktivitätsmessungen. Es konnte keine Deaktivierung des Katalysators in diesem Zeitraum festgestellt werden. Nachdem der Wasserstoffgehalt im Messgas über mehr als zwei Stunden hinweg etwa konstant bei 0,2 Vol.-% lag stieg er im Gegenteil nach insgesamt etwa vier Stunden noch einmal an.

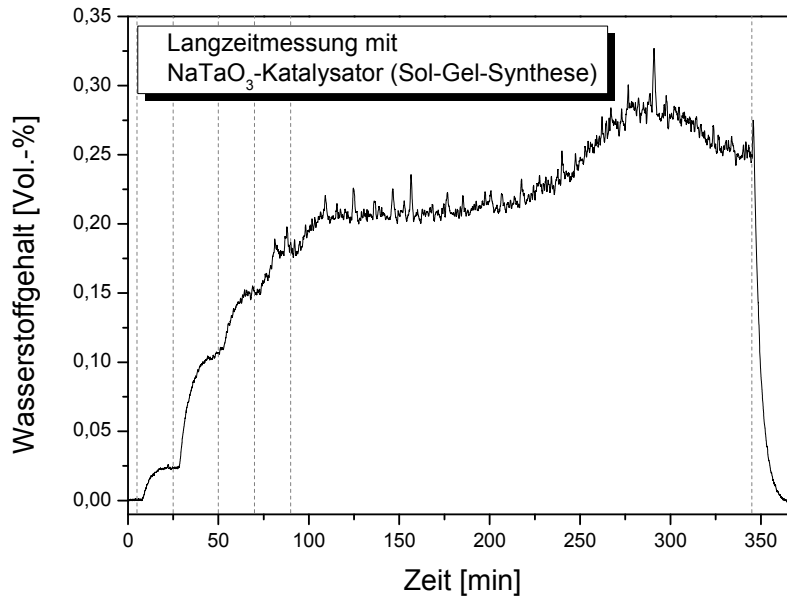


Abbildung 4.12: Langzeitmessung an Natriumtantalat-Katalysator

4.1.5 Vergleich mit kommerziellem Photokatalysator

Zum Vergleich der photokatalytischen Aktivität des Natriumtantalats im Gegensatz zu anderen Katalysatoren wurde eine analoge Aktivitätsmessung mit kommerziellen P-25 von Evonik (TiO_2 : Mischung aus Rutil und Anatas) durchgeführt. Es ist zwar eine Wasserstoffbildung zu erkennen, allerdings grenzt diese schon an den Nachweisbereich des Wärmeleitfähigkeitsdetektors. Nach der ersten Zugabe von Ethanol ist bereits der höchste Wert von 0,006 Vol.-% erreicht, was einer ungefähren Wasserstoffbildung von einem Milliliter pro Stunde entspricht. Die Aktivität dieses kommerziellen Photokatalysators bei Bestrahlung mit UV-Licht lässt sich also nicht mit der des über das Sol-Gel-Verfahren synthetisierten Natriumtantalatkatalysators vergleichen.

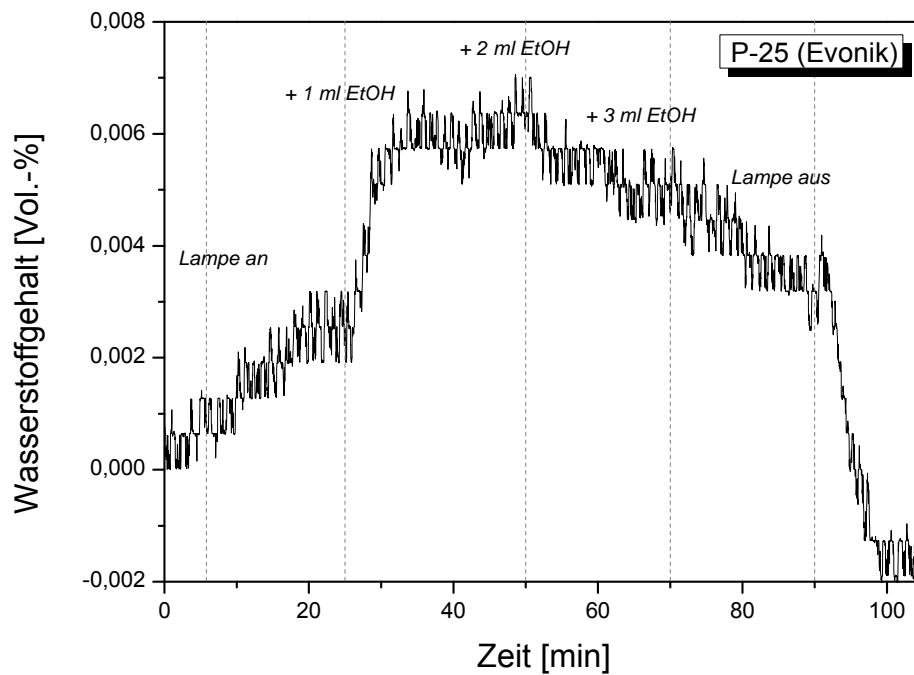


Abbildung 4.13: Photokatalytische Aktivitätsmessung an P-25

4.1.6 Fazit

Aufgrund von strukturellen Untersuchungen, Untersuchungen der optischen Eigenschaften und Aktivitätsmessungen an verschiedenen synthetisierten Natriumtantalatkatalysatoren konnte eindeutig das Sol-Gel-Verfahren als überlegene Methode identifiziert werden. Sowohl über Röntgendiffraktometrie als auch über Elektronenmikroskopie wurde gezeigt, dass die Sol-Gel-Partikel deutlich kleiner sind als Partikel, die über Hydrothermal- oder Festphasensynthese hergestellt wurden. In Einklang damit zeigten Physisorptionsmessungen, dass auch die Oberfläche der Sol-Gel-Partikel am größten ist.

Wie aufgrund dieser Ergebnisse zu erwarten zeigte sich auch in den photokatalytischen Aktivitätsmessungen die Überlegenheit des Sol-Gel-Katalysators, der selbst im Vergleich mit dem kommerziellen P-25 ist Natriumtantalat viel aktiver ist. Auch nach mehreren Stunden UV-Bestrahlung war keine Deaktivierung oder Aktivitätsminderung festzustellen.

4.2 Untersuchung des Einflusses alternativer Oxidationsreaktionen

Da das in dieser Arbeit verwendete Natriumtantalat vor allem ein guter Photokatalysator für die Wasserstoffbildungsreaktion ist, wurde untersucht, ob durch eine Oxidationsreaktion alternativ zur Wasseroxidation, die Wasserstoffbildungsrate gesteigert werden kann. Zu diesem Zweck wurden dem Reaktionsgemisch im Photoreaktor verschiedene Alkohole zugesetzt, die ebenfalls am Photokatalysator oxidiert werden können. Dabei wurden die unverzweigten Alkohole der homologen Reihe von Methanol bis Heptanol sowie 2-Propanol und 2-Butanol verwendet. Das verwendete Natriumtantalat-Pulver stammte bei allen Messungen aus einem Ansatz, um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit zu erreichen.

Um eine Vergleichbarkeit zu anderen Messungen in dieser Arbeit zu gewährleisten, wurde die Menge an zugegebenem Alkohol an die zuvor beschriebenen Messungen mit Zugaben von ein, zwei, drei und vier Millilitern Ethanol angepasst. Über die Dichte des entsprechenden Alkohols ergaben sich die folgenden Zugabemengen in Millilitern:

Tabelle 4.4: Alkohol-Zugabemengen in mL

Zeit [min]	25	50	70	90
Methanol	0,695	1,389	2,084	2,778
Ethanol	1,000	2,000	3,000	4,000
Propanol	1,280	2,560	3,841	5,121
2-Propanol	1,310	2,619	3,929	5,238
Butanol	1,567	3,134	4,701	6,269
2-Butanol	1,581	3,162	4,742	6,323
Pentanol	1,852	3,705	5,557	7,409
Hexanol	2,134	4,268	6,402	8,536
Heptanol	2,427	4,854	7,281	9,708

Wie bereits in Kapitel 3.4.2.2 beschrieben wird der Messwert am Wärmeleitfähigkeitsdetektor durch die Anwesenheit von Alkohol im Gasgemisch beeinflusst. Um diesen Störeffekt zu vermeiden wurden für jeden verwendeten Alkohol Blindmessungen ohne Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. In genau gleichen Zeitabständen wurden die gleichen Mengen an Alkohol zugegeben wie bei der photokatalytischen Aktivitätsmessung. Die so erhaltene Kurve wurde von der eigentlichen

Messkurven abgezogen, um ein korrigiertes Bild zu erhalten. Diese Vorgehensweise ist in Abbildung 4.14 am Beispiel von 2-Butanol gezeigt.

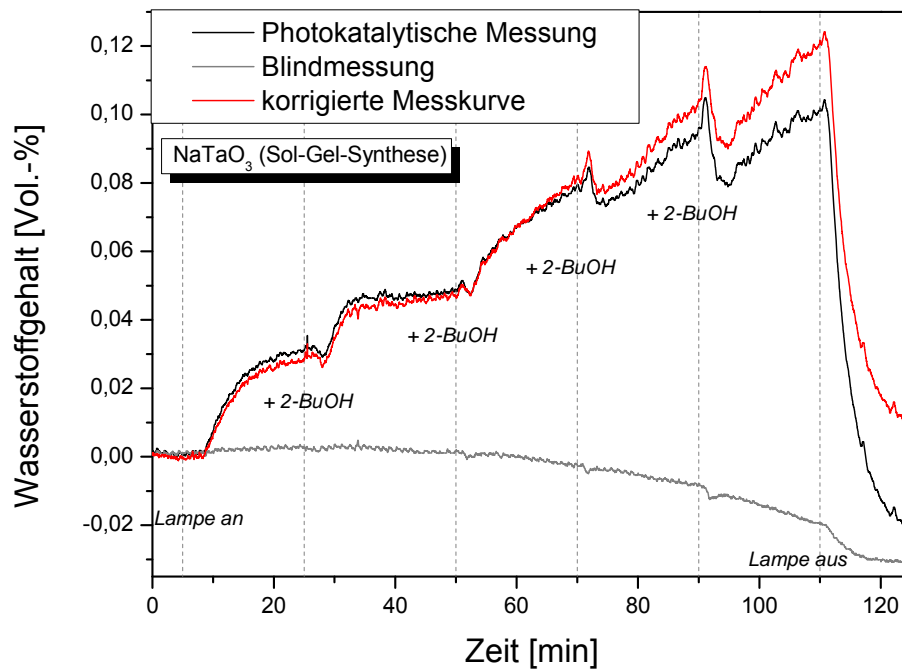


Abbildung 4.14: Korrektur von photokatalytischen Aktivitätsmessungen am Beispiel von 2-BuOH-Zugaben

Generell gilt, dass höhere Alkohole den Sensor stärker stören. Abbildung 4.15 zeigt dies am Beispiel von Heptanol. Der gemessene Wert für die Wasserstoffkonzentration weicht hier deutlich vom korrigierten Wert ab. Man vergleiche dazu auch Abbildung 3.8, welche eine Blindmessung mit Ethanol zeigt.

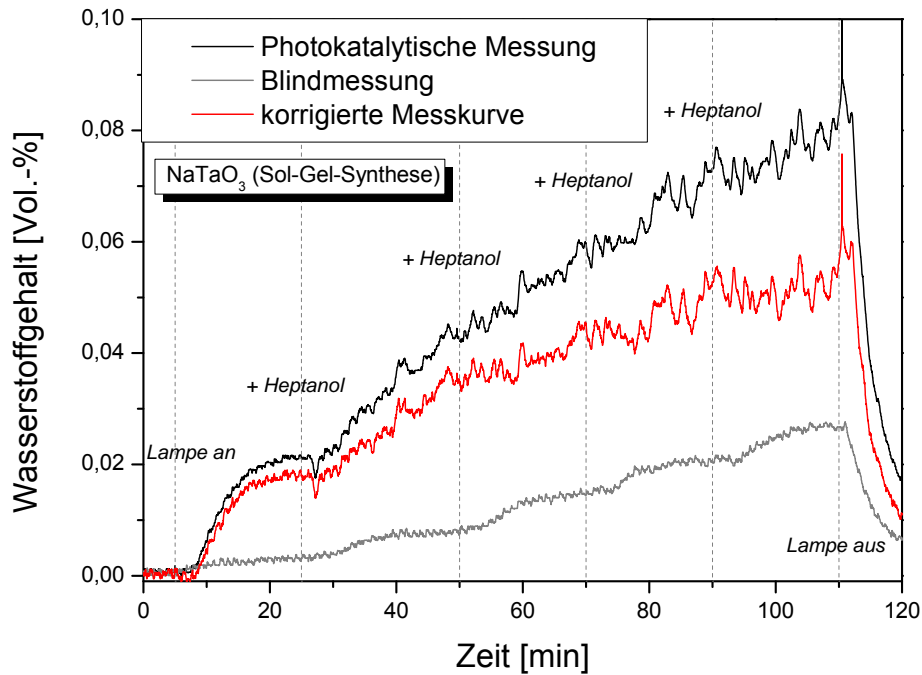


Abbildung 4.15: Korrektur von photokatalytischen Aktivitätsmessungen am Beispiel von Heptanol-Zugaben

Einen Vergleich aller korrigierten Messkurven zeigt Abbildung 4.16. Bei der Messung mit Ethanol wurde die Lampe zu einem etwas späteren Zeitpunkt ausgeschaltet.

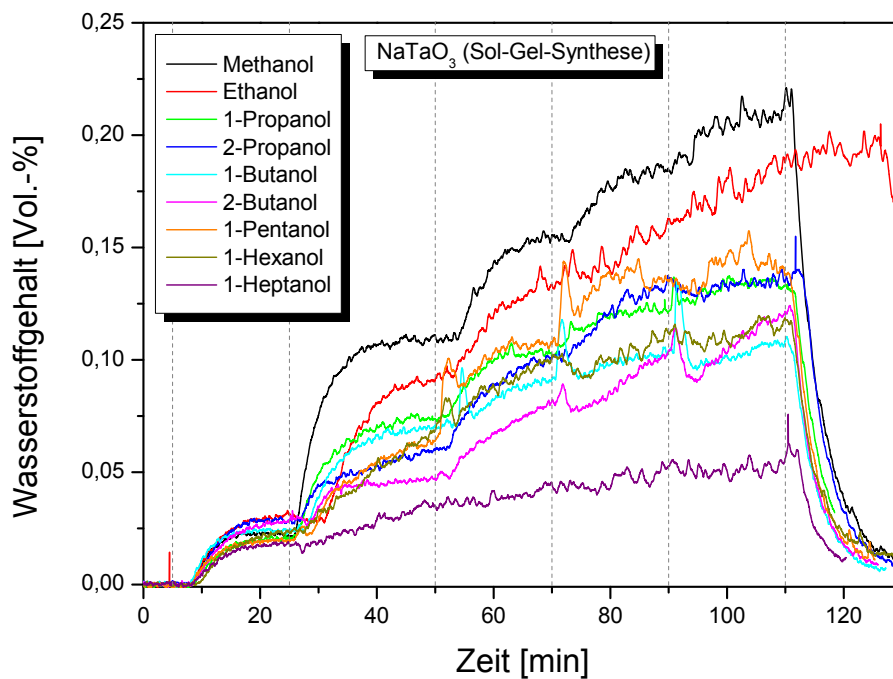


Abbildung 4.16: korrigierte Messkurven mit Zugabe von unterschiedlichen Alkoholen

Teilweise sind kurz nach der Zugabe von Alkohol Peaks erkennbar (vor allem bei Pentanol bzw. 1- und 2-Butanol). Offenbar kommt es hier zu einem kurzfristigen stärkeren Anstieg des Alkoholgehalts im Messgas.

Die stärkste Erhöhung der Wasserstoffbildungsrate wird bei der Zugabe von Methanol erreicht. Mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette der Alkohole wird die Aktivität zunächst immer weniger durch das Hilfsreagens gesteigert, bei Pentanol ergibt sich allerdings wieder eine leichte Verbesserung. Der generelle Trend, dass das gewählte Katalysatorsystem mit kürzerkettigen Alkoholen aktiver in Hinblick auf die Wasserstoffbildungsreaktion ist, hängt vermutlich mit der verbesserten Mischbarkeit in Wasser zusammen. Zudem scheinen die primären Alkohole (1-Propanol und 1-Butanol) zumindest bei geringer Zugabemenge besser zu funktionieren als ihre verzweigten Varianten.

Für Heptanol sind die einzelnen Zugabe-Zeitpunkte nicht mehr deutlich zu erkennen. Stattdessen steigt der Messwert nur langsam an. Dies könnte auf die schlechte Mischbarkeit des Alkohols in Wasser zurückzuführen sein. Außerdem wird der Abbau zu CO_2 in der homologen Reihe zu den längerkettigen Alkoholen hin immer schwerer und so verbleiben immer mehr Abbau-Produkte im Reaktionsgemisch.

Es wurde auch der Einfluss von Oktanol auf die Wasserstoffbildungsrate untersucht. Dabei wurden nach 25 Minuten 2,703, nach 53 Minuten 5,407 und nach 130 Minuten 8,110 mL Oktanol zugegeben. Abbildung 4.17 zeigt die unkorrigierte Messung.

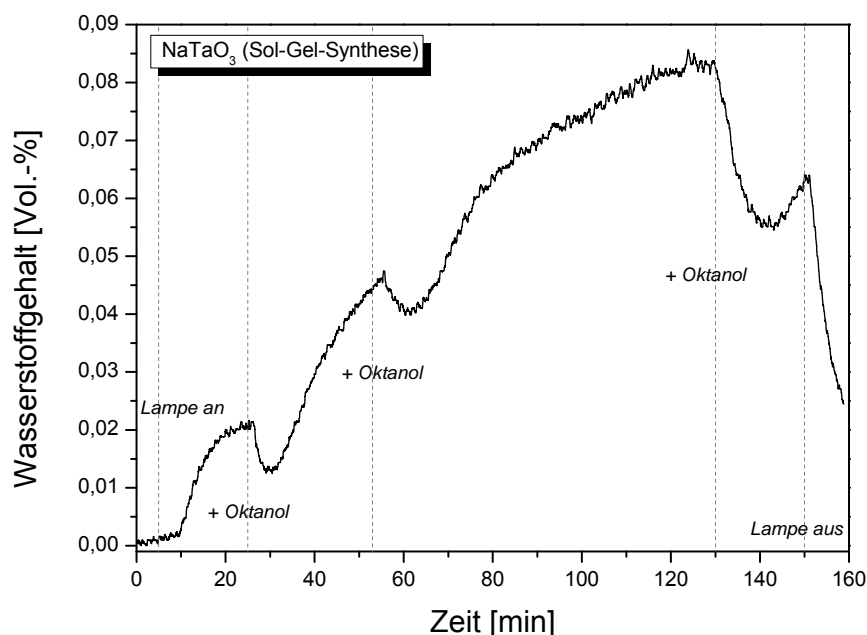


Abbildung 4.17: Photokatalytische Aktivitätsmessung mit Oktanol-Zugaben

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich hier nach den einzelnen Oktanol-Zugaben nur sehr langsam ein konstanter Messwert am Wärmeleitfähigkeitsdetektor einstellt. Zudem ergibt sich nach jeder Zugabe zunächst eine Erniedrigung des Messwerts. Es war bereits mit bloßem Auge deutlich zu erkennen, dass Oktanol sich sehr schlecht in Wasser löst. Daher wurde auf eine weitere Analyse verzichtet. Aufgrund des steigenden Einflusses von höheren Alkoholen auf den Messwert ist allerdings schon zu erkennen, dass sich der Trend, der in Abbildung 4.16 zu erkennen war, fortsetzt und Oktanol deutlich schlechter als Hilfsreagenz geeignet ist als die kürzerkettigen Alkohole.

Um das Messgas zu verschiedenen Zeitpunkten der Messung etwas genauer zu analysieren, wurden Gasproben mittels Infrarotspektroskopie untersucht und, wie in Abbildung 4.18 am Beispiel von Ethanol gezeigt, mit den Gasspektren der Alkohole verglichen.

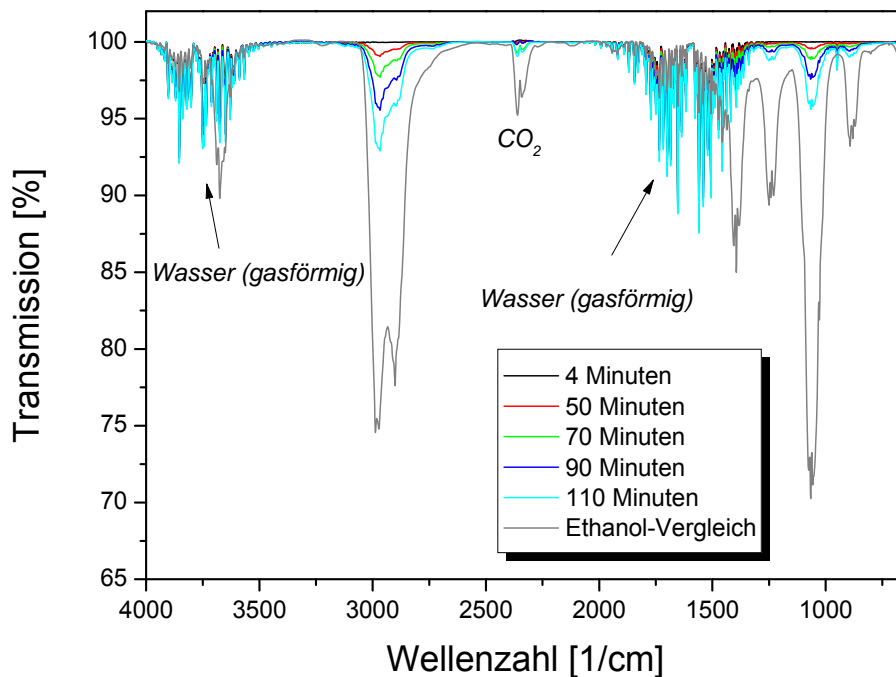


Abbildung 4.18: Infrarotmessungen des Messgases mit Zugaben von Ethanol

Generell konnte nach Zugabe von Alkohol, wie zu erwarten, dieser nach und nach verstärkt im Messgas nachgewiesen werden, so auch für das zuvor gezeigte Beispiel mit 2-Butanol-Zugaben, dessen zugehörige Infrarotspektren in Abbildung 4.19 gezeigt sind.

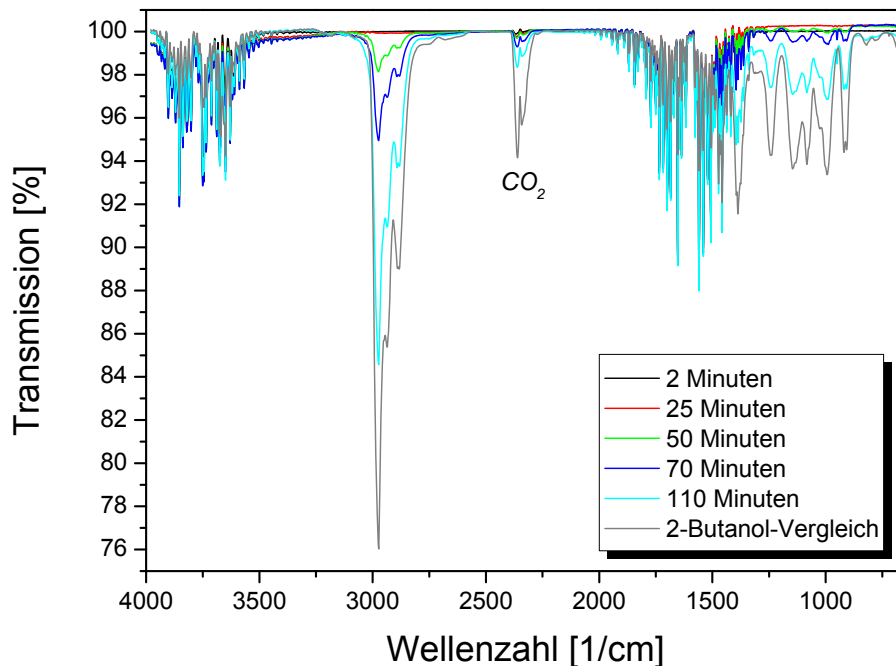


Abbildung 4.19: Infrarotmessungen des Messgases mit Zugaben von 2-Butanol

Zudem stieg mit dem Alkoholgehalt auch der CO_2 -Gehalt im Messgas, was auf eine Photooxidation des Alkohols unter Spaltung der C-C-Bindung hinweist. Eine Vergrößerung des CO_2 -Peaks ist in Abbildung 4.20 abgebildet. Es ist dabei zu beachten, dass teilweise auch vor der Zugabe von Alkohol geringe Mengen an CO_2 im Messgas zu finden waren, welches aus der Umgebungsluft stammt und bei der Probennahme in die Messkammer gelangte.

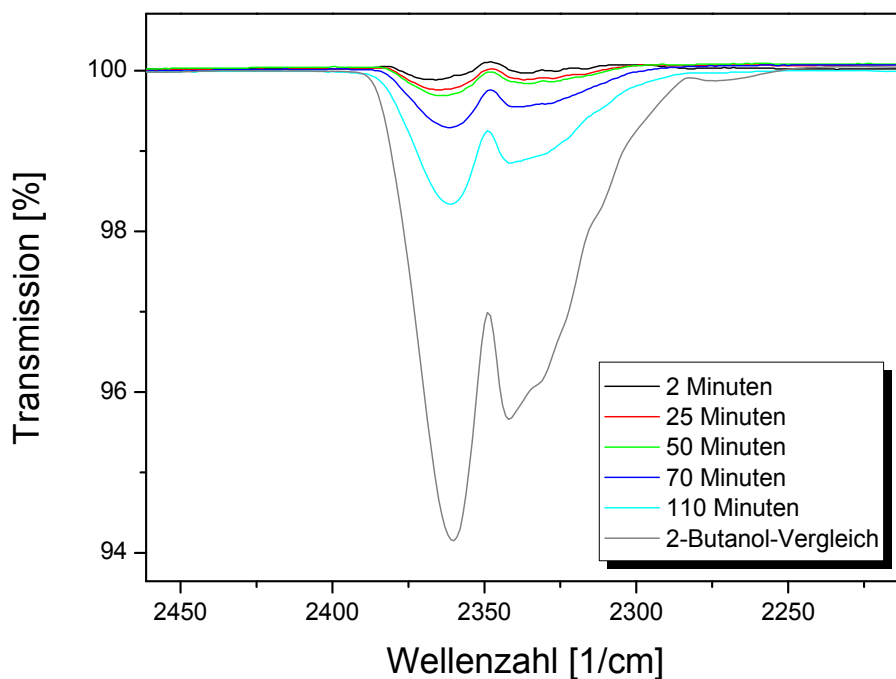


Abbildung 4.20: CO_2 -Peak im Messgas

Für die höheren Alkohole wie Heptanol, die einen wesentlich geringeren Dampfdruck besitzen, gelangte bei der Probennahme relativ wenig Alkohol in die evakuierten Gaskammer, allerdings immer noch genug, um einen Vergleich mit dem Messgas-Spektrum anzustellen.

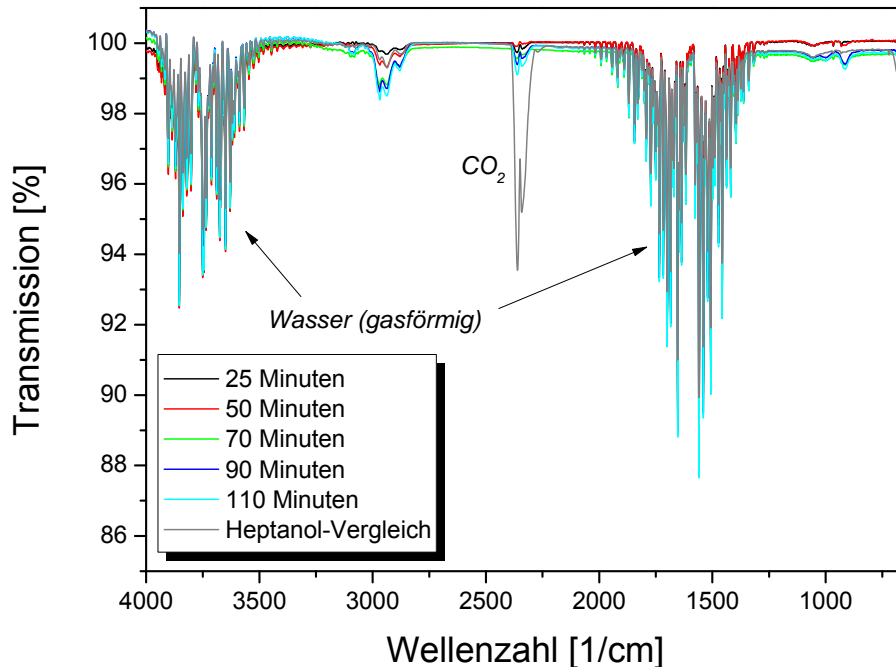


Abbildung 4.21: Infrarotmessungen des Messgases mit Zugaben von Heptanol

Auch für die Messgasspektren gilt: je länger die Alkoholkette, desto weniger des Alkohols findet sich im Messgas. Dennoch stören gerade diese länger-kettigen Alkohole den Wärmeleitfähigkeitsdetektor, wie zuvor beschrieben, empfindlich.

Trotz der höchsten Wasserstoffbildungsrate bei der Verwendung von Methanol als Redoxreagenz wurde dieses aufgrund seiner Toxizität in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verwendet. Stattdessen wurde auf das nächste Element der homologen Reihe, das ungiftige Ethanol zurückgegriffen.

4.3 Untersuchung der Zugabe von Salzen zum Reaktionsgemisch

Die folgende Abbildung zeigt, dass neben Alkohol auch zugegebene Salze eine Veränderung der photokatalytischen Wasserstoffbildung bedingen. In diesem Fall wurde Natriumcarbonat zugegeben, da Sayama et. al. beschrieben, dass dieses die photokatalytische Wasserspaltung an verschiedenen Photokatalysatoren einschließlich $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ erleichtert.^[86] Im Fall des Natriumtantals jedoch führt die Zugabe des Salzes im Gegensatz zur Beobachtung der vorgenannten Autoren zu einer deutlichen Verminderung der

photokatalytischen Aktivität. Es kann vermutet werden, dass die zusätzlichen Ionen in der Katalysatormischung die aktiven Stellen auf dem Photokatalysator blockieren.

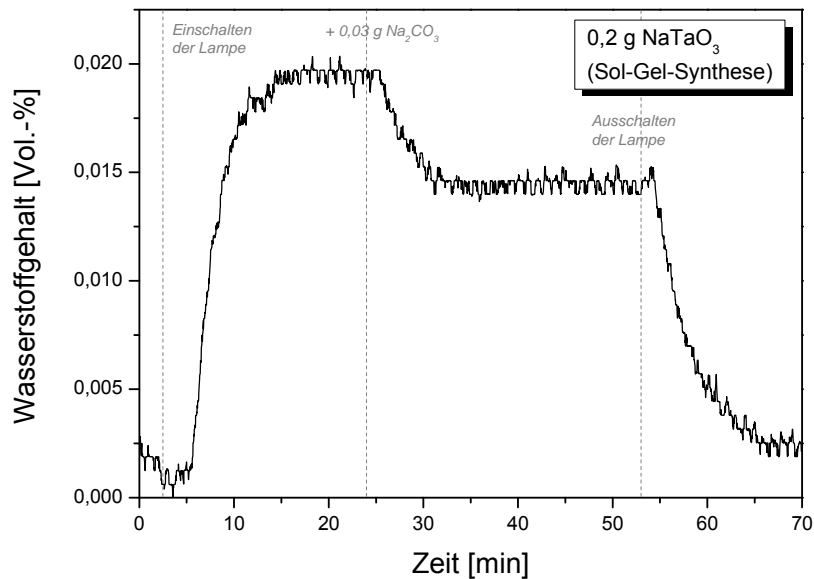


Abbildung 4.22: Photokatalytische Aktivitätsmessung an NaTaO_3 mit Na_2CO_3 -Zugabe

Auch bei Anwesenheit des Elektronendonors Ethanol führt die Zugabe von Natriumcarbonat zur Katalysatormischung zu einem drastischen Einbruch der Wasserstoffbildungsrate (Abbildung 4.23 links). Der gleiche Effekt ist für Lithiumnitrat zu beobachten (Abbildung 4.23 rechts).

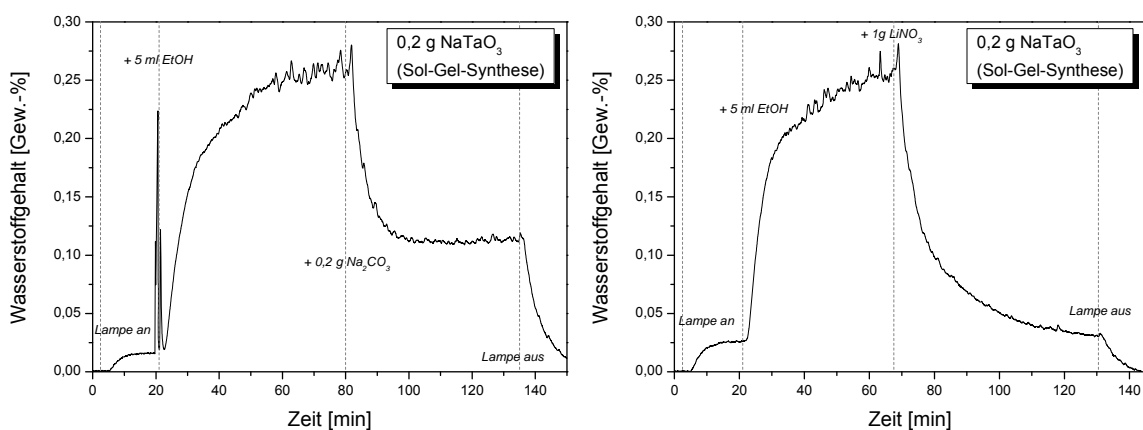


Abbildung 4.23: Photokatalytische Aktivitätsmessung an NaTaO_3 mit Salzzugaben

Als Fazit kann festgestellt werden, dass Salze eine negative Auswirkung auf die Wasserstoffbildungsrate haben, daher wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

4.4 Untersuchung von Katalysator/Cokatalysator-Systemen

Zusätzlich zum Einfluss von Alkohol- bzw. Salzzugaben auf die photokatalytische Reaktion wurde untersucht, wie sich eine Cokatalysator-Beladung des Natriumtantalats auf die photokatalytische Aktivität auswirkt.

4.4.1 Nickeloxid als Cokatalysator

Nickeloxid ist aus der Literatur dafür bekannt, wegen seiner geeigneten Bandstruktur ein guter Cokatalysator für NaTaO_3 zu sein (Kapitel 2.2.4.4). Zur Imprägnierung mit 0,5, 1 und 2 mol-% NiO auf NaTaO_3 (Kapitel 3.1.4) wurde wiederum nur Katalysator aus einem einzigen Ansatz verwendet, um die Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen zu gewährleisten.

Abbildung 4.24 zeigt die entsprechenden photokatalytischen Aktivitätsmessungen, die die in der Literatur beschriebene Verbesserung der Aktivität durch NiO nicht bestätigen. Im Gegenteil ist der reine NaTaO_3 -Katalysator nach Zugabe von Ethanol aktiver. Vor der ersten Zugabe und nach Zugabe von insgesamt 10 ml Ethanol (nach der 4. Zugabe) verlaufen alle Kurven etwa parallel. Die Messung mit Natriumtantalat ohne Cokatalysator wurde früher abgebrochen, es zeichnet sich allerdings schon ab, dass der Kurvenverlauf auch hier ähnlich ist.

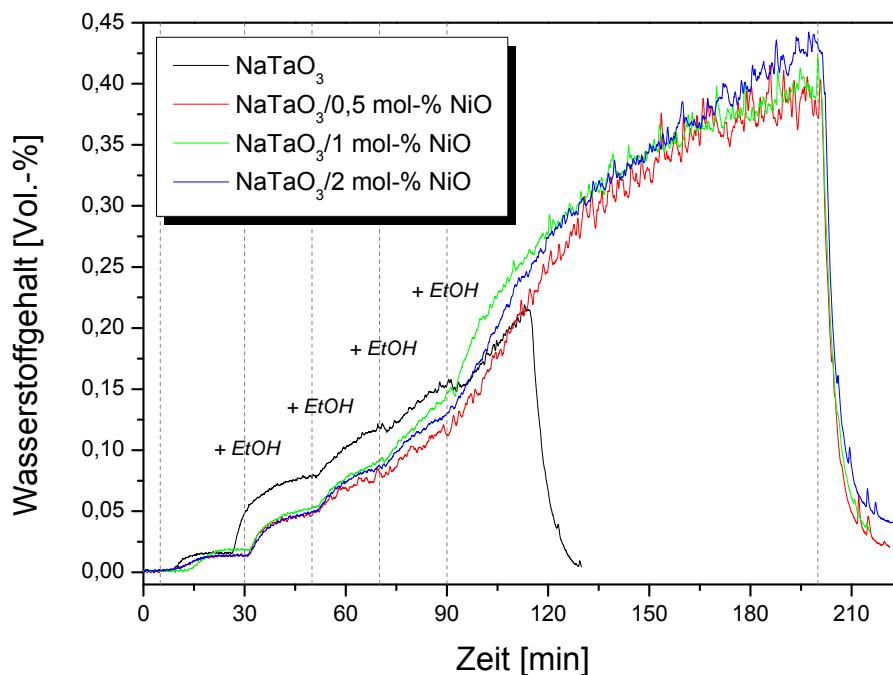


Abbildung 4.24: Photokatalytische Aktivitätsmessungen an NaTaO_3 mit NiO-Imprägnierung

Da NiO als Cokatalysator keine merkliche Änderung der photokatalytischen Aktivität zur Folge hat, wurde es in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verwendet. Auf Nickel als Dotierung wird allerdings in Kapitel 4.5 noch einmal eingegangen.

4.4.2 Platin, Gold und Silber als Cokatalysatoren

4.4.2.1 Aktivitätsmessungen mit Brennstoffzellen-Sensor

Vor der Anschaffung eines Wasserstoffsensors wurde, wie in der Theorie (Kapitel 2.3.2) beschrieben, eine Brennstoffzelle zur Bestimmung des photokatalytisch gebildeten Wasserstoffs verwendet. Der komplette Versuchsaufbau für die Kalibrierung der Brennstoffzelle und darauf folgende photokatalytische Aktivitätsmessungen ist in Kapitel 3.4.1 beschrieben.

Aufgrund der zuvor beschriebenen Probleme mit dem Brennstoffzellen-Sensor sollen hier lediglich einige Beispielmessungen gezeigt werden, um die Besonderheit der Messmethode, nämlich eine direkte Änderung der Messgröße in Abhängigkeit von Änderungen in der Katalysatordispersion, hervorzuheben.

Für die folgenden Messungen wurden jeweils 400 mg des Photokatalysators mit Hilfe eines Ultra-Turrax in etwa 400 ml destilliertem Wasser dispergiert. Als Katalysator wurde ein über das Sol-Gel-Verfahren hergestelltes NaTaO₃ verwendet. Bei der ersten Messung wurde nach und nach je 1 mg Goldsäure und bei der zweiten ebenfalls je 1 mg Platinnitrat (jeweils gelöst in etwas Wasser) zugegeben (Abbildung 4.25). Diese Zugabemenge entspricht dabei ungefähr 0,2 mol-% an Cokatalysator. Die zugegebenen Komponenten Goldsäure bzw. Platinnitrat werden durch die Bestrahlung mit UV-Licht reduziert und scheiden sich als Metall auf den Halbleiterpartikeln ab. Dadurch kann die photokatalytische Aktivität des Systems erhöht und folglich mehr Wasserstoff gebildet werden.

Man kann in diesen Messungen deutlich den Vorteil der verwendeten Messtechnik erkennen, nämlich, dass sich eine Änderung der Reaktionsbedingungen, in dem Fall durch Zugabe einer weiteren Komponente, sofort auf den gemessenen Kurzschlussstrom auswirkt. Der Abfall des Messwertes nach jeder Zugabe ist dabei dadurch zu erklären, dass zur Zugabe des Reagenz kurz der Gasfluss unterbrochen werden musste.

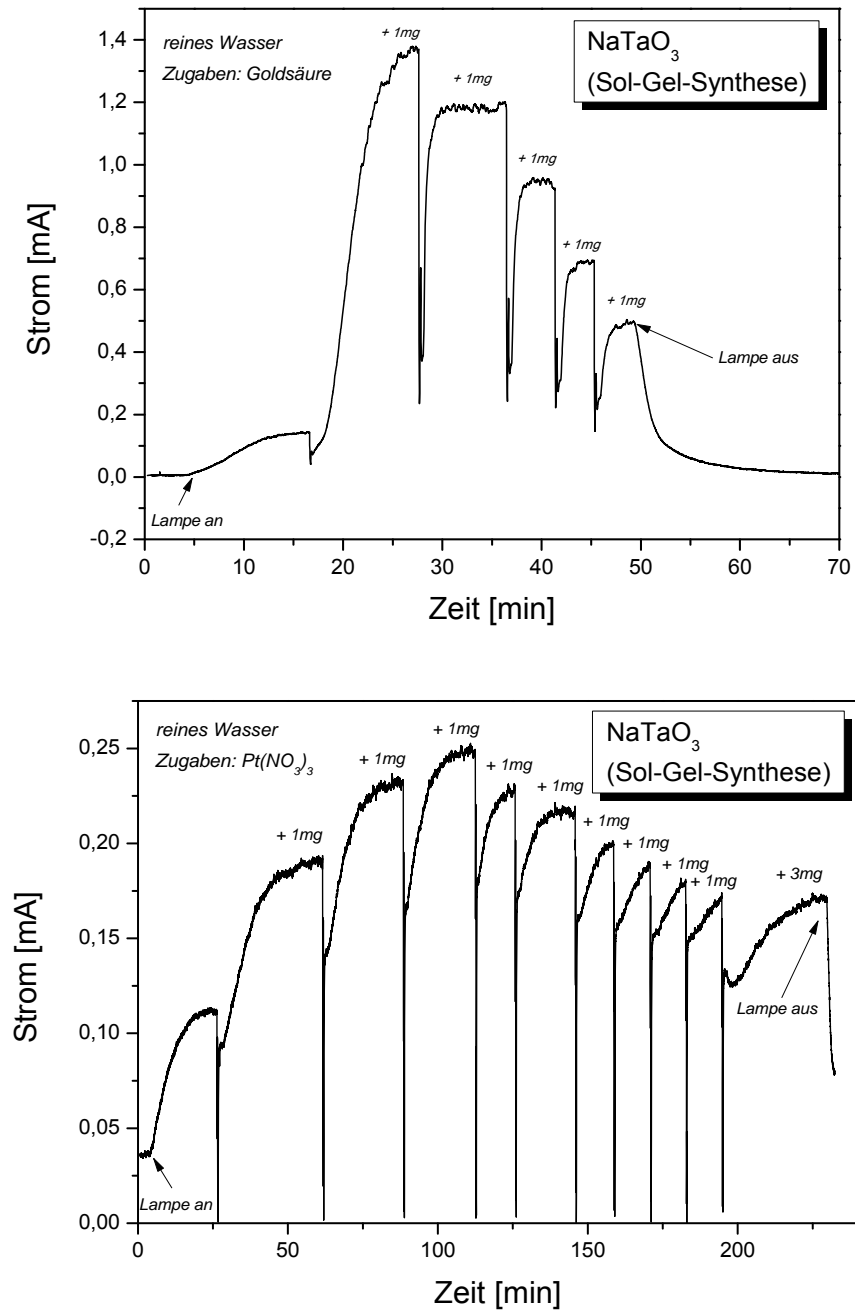


Abbildung 4.25: Goldsäure- (oben) und Platinnitrat-Zugaben (unten) bei Messungen mit Brennstoffzellensensor

Goldpartikel auf dem Natriumtantalat-Photokatalysator können leicht mittels Transmissionselektronenspektroskopie nachgewiesen werden, wie es in Abbildung 4.26 gezeigt ist.

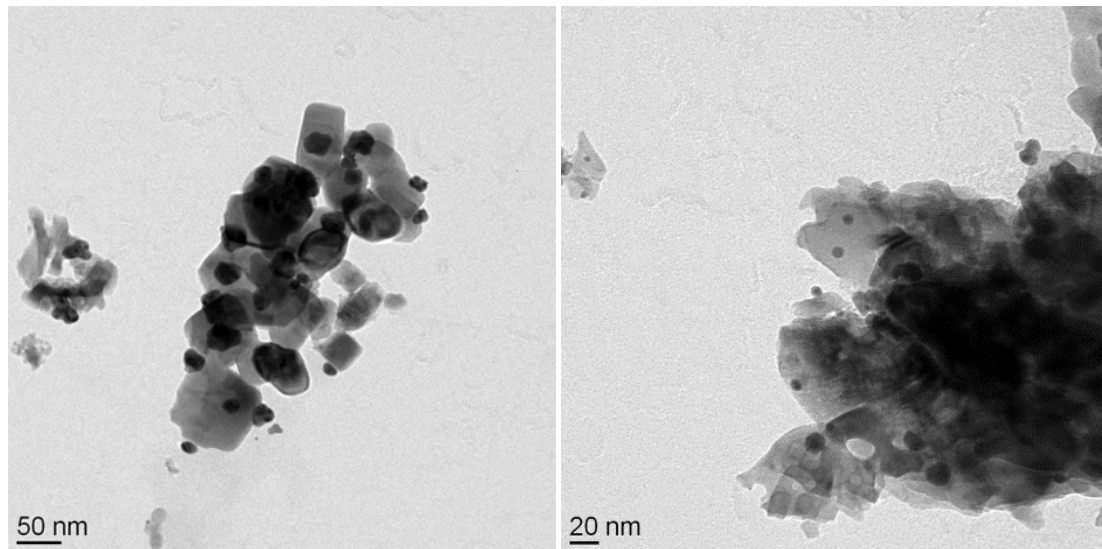


Abbildung 4.26: TEM-Aufnahmen von abgeschiedenen Goldpartikeln auf Natriumtantalat (Sol-Gel-Synthese)

Bei beiden in Abbildung 4.25 gezeigten Messungen ist auch ohne Zugabe der Cokatalysatoren in reinem Wasser ein Kurzschlussstrom messbar, welcher sich jeweils durch die Abscheidung des Metalls merklich erhöht. Das Maximum der Aktivitätssteigerung wird für Gold bereits nach der ersten Zugabe erreicht, da offensichtlich dann schon die Halbleiteroberfläche so stark mit Gold bedeckt ist, dass die Anregung des Halbleiters und eine effektive photokatalytische Umsetzung behindert wird. Diese erste Aktivitätssteigerung fällt allerdings sehr hoch aus. Der Kurzschlussstrom für Platinnitrat-Zugaben hingegen sinkt erst nach der vierten Zugabe wieder.

Um die Vorteile der direkten Sichtbarkeit von Änderungen im Photoreaktor weiter nutzen zu können, dabei jedoch eine bessere Reproduzierbarkeit zu erreichen wurde in der vorliegenden Arbeit ein Wärmeleitfähigkeits-Detektor für die Bestimmung des gebildeten Wasserstoffs verwendet.

4.4.2.2 Aktivitätsmessungen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Platinnitrat wurde wie im vorherigen Kapitel photolytisch auf dem Natriumtantalat-Katalysator abgeschieden. Dazu wurde nach und nach Platinnitrat-Lösung in den Photoreaktor gegeben, wobei 0,1 mL dieser Lösung der Menge an Platin entsprach, die eine theoretische Beladung von 0,1 mol-% ergibt. Die Abscheidung erfolgte zunächst in einer Mischung aus ca. 350 mL Wasser, 50 mL Ethanol und 0,1 g Natriumtantalat.

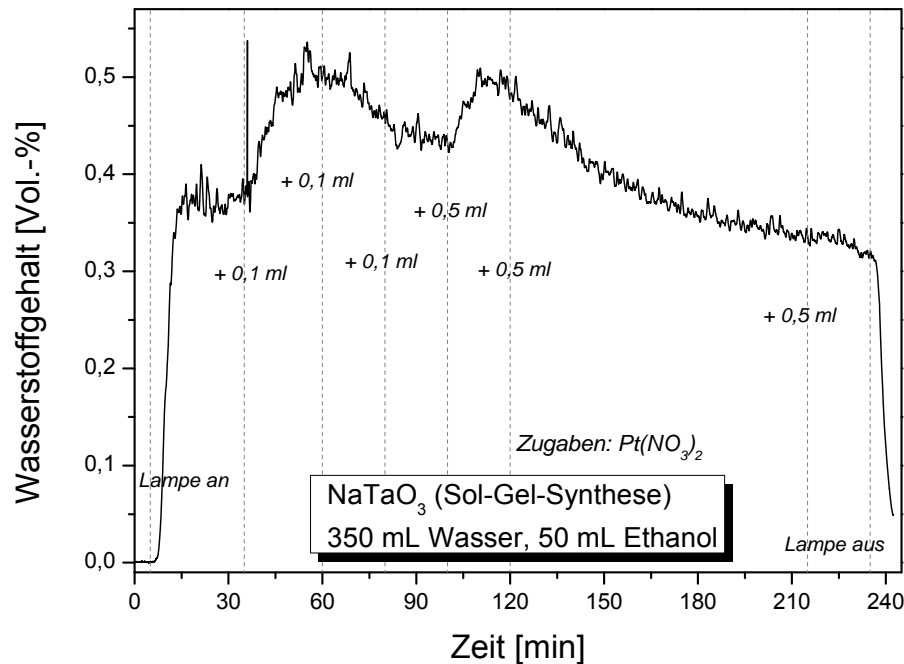


Abbildung 4.27: Platinierung von NaTaO_3 in Wasser/Ethanol-Gemisch

Interessant ist hierbei, dass die erste Stufe (vor der Zugabe von Platinnitrat) sehr hoch ausfällt, was darauf hindeutet, dass die 10 mL Ethanol, die sukzessive bei den vorherigen Messungen zugegeben wurden, noch nicht das Optimum der Lösungszusammensetzung darstellt. Somit scheint, wie zuvor angedeutet, der Alkohol nicht nur in stöchiometrischen Mengen hilfreich zu sein. Anzunehmen ist, dass es vor allem darauf ankommt, wie effizient Alkohol an den aktiven Zentren der Katalysatorpartikel reagieren kann.

Durch Abscheidung von Platin auf dem Natriumtantalat-Katalysator kann die Wasserstoffbildungsrate zunächst gesteigert werden. Bereits ab der zweiten Zugabe ist allerdings zu erkennen, dass weitere Zugaben die Aktivität nicht mehr bzw. nur kurzfristig erhöhen können.

Ein ähnlicher Versuch der Platinabscheidung, nur dieses Mal in reinem Wasser durchgeführt, zeigt die linke Seite von Abbildung 4.28. Hier kann bis etwa 0,3 mol-% an Platin eine Steigerung der Wasserstoffbildungsrate erreicht werden, bei größeren Mengen an Cokatalysator sinkt diese wieder. In der rechten Abbildung ist zu sehen, dass der zuvor mit Platin beschichtete Katalysator sich bei Zugabe von Ethanol ähnlich verhält wie Natriumtantalat ohne Cokatalysator.

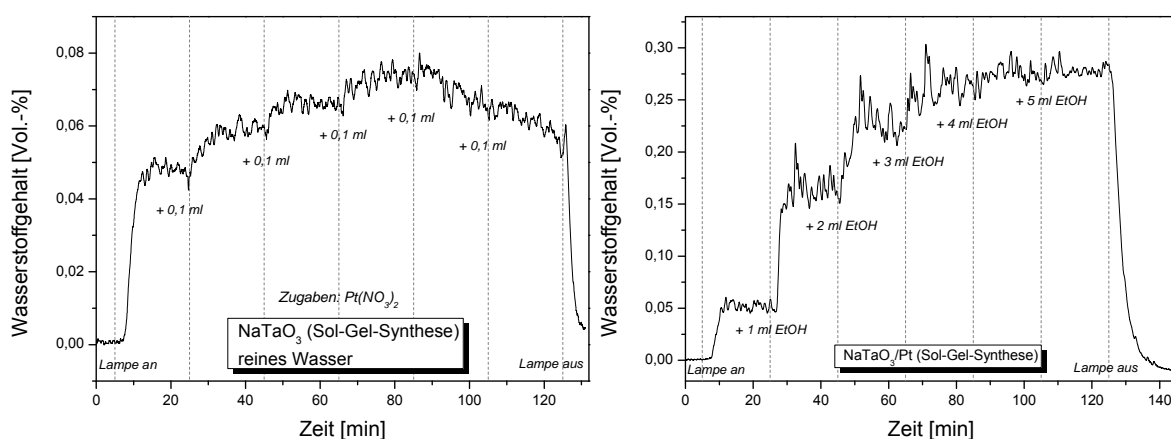


Abbildung 4.28: Platinierung von NaTaO₃ in reinem Wasser (links) und anschließende Ethanol-Zugaben (rechts)

Erfolgen zuerst die Ethanol-Zugaben und anschließend die Platinierung, kann eine Erhöhung des Messwerts nur für die erste Platinnitrat-Zugabe erreicht werden, was zu den Ergebnissen in Abbildung 4.27 passt.

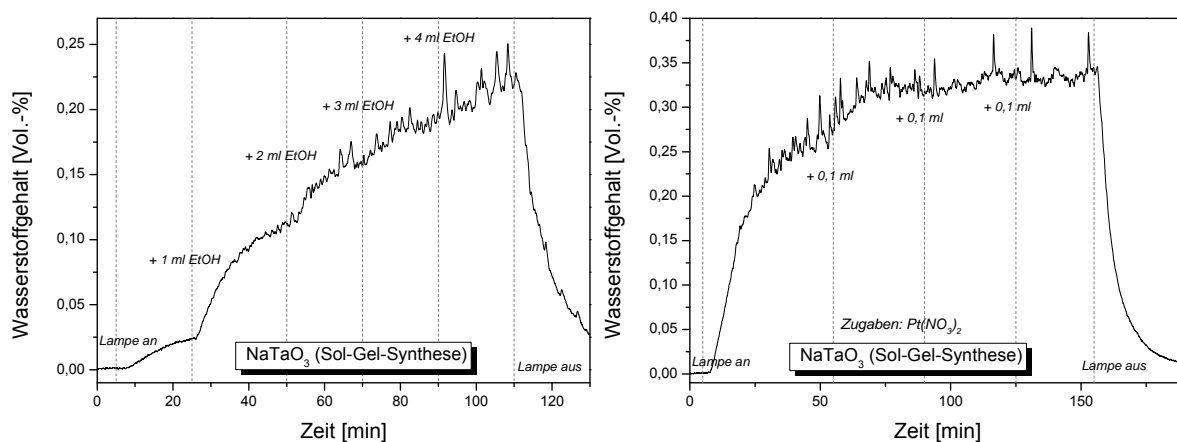


Abbildung 4.29: Ethanol-Zugaben (links) und anschließende Platinierung von NaTaO₃ (rechts)

Auch der Einfluss von photolytisch abgeschiedenem Gold wurde auf diese Weise überprüft. Analog zur Platinnitratlösung entspricht auch hier 1 mL der Goldsäurelösung einer theoretischen Beladung des Photokatalysators mit 1 mol-% Gold-Partikeln. Abbildung 4.30 zeigt die komplette Messung. Nach Erreichen des Maximums für die Wasserstoffbildungsrate wurde wie üblich sukzessive Ethanol zugegeben.

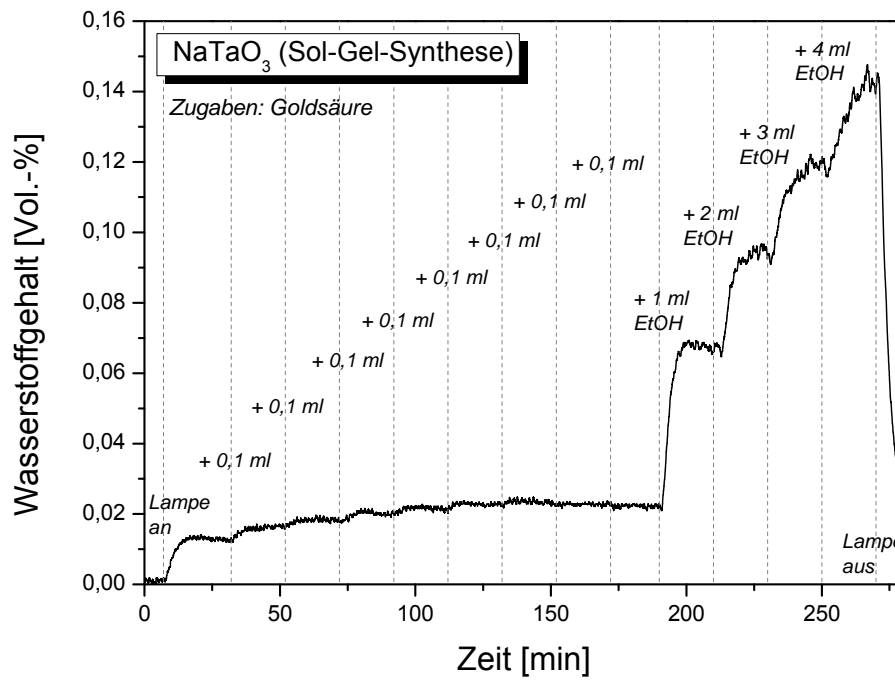


Abbildung 4.30: Photokatalytische Messung an NaTaO_3 mit Au-Abscheidung (komplett)

Zur besseren Veranschaulichung der einzelnen Stufen durch die Zugaben von Goldsäurelösung ist der vordere Abschnitt von Abbildung 4.30 in Abbildung 4.31 vergrößert dargestellt.

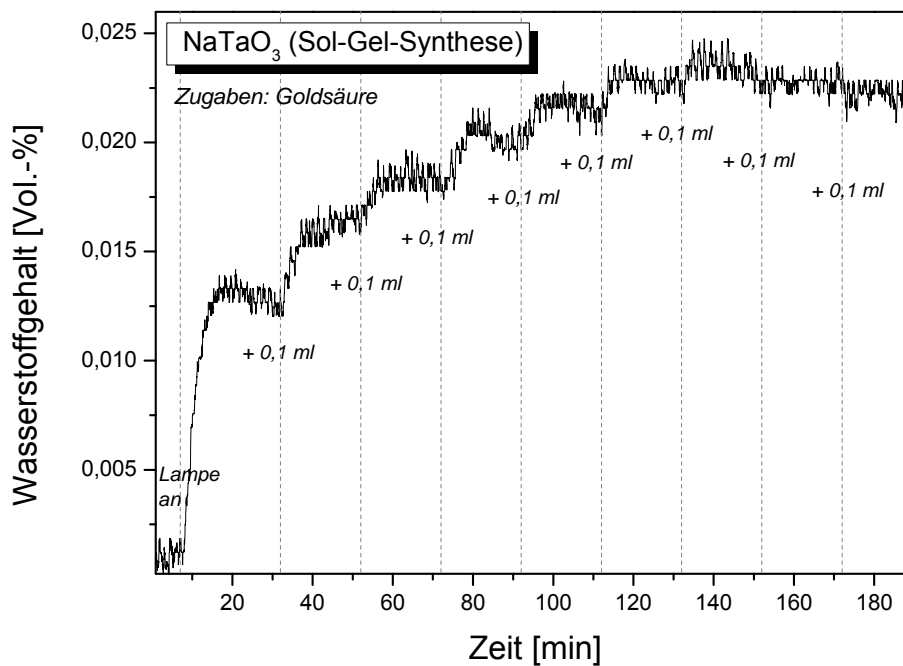


Abbildung 4.31: Photokatalytische Messung an NaTaO_3 mit Au-Abscheidung (Ausschnitt)

Es ist deutlich zu erkennen, dass das Maximum der photokatalytischen Aktivität bei einer Beladung mit etwa 0,6 mol-% Gold erreicht ist. Bei dieser Beladung ist die Wasserstoffbildungsrate fast doppelt so hoch wie ohne den Cokatalysator. Anschließend ergibt sich keine weitere Aktivitätssteigerung durch weitere Zugabe von Goldsäure.

Abschließend wurde nach dem gleichen Prinzip noch Silber aus einer Silbernitratlösung abgeschieden.

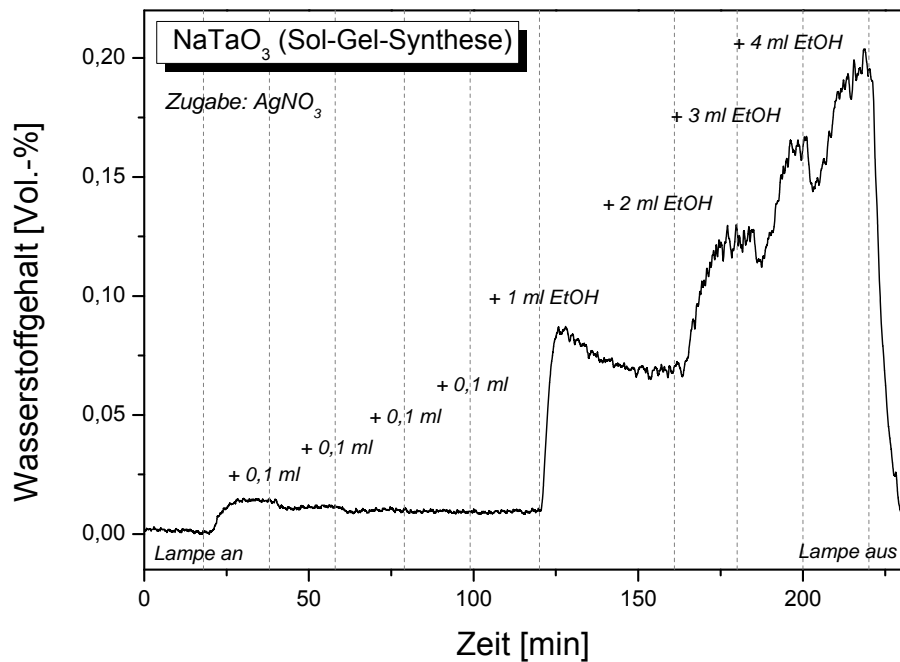


Abbildung 4.32: Photokatalytische Aktivitätsmessung an NaTaO₃ mit AgNO₃-Zugaben

In der Vergrößerung (Abbildung 4.33) erkennt man, dass bereits durch Zugabe von 0,1 mL der Lösung, welches wiederum 0,1 mol-% im Vergleich zum eingesetzten Photokatalysator entspricht, die Wasserstoffbildungsrate ein wenig erniedrigt wird. Ab der dritten Zugabe bleibt der Messwert konstant. Silber scheint somit kein geeigneter Cokatalysator für die photokatalytische Wasserspaltung an Natriumtantalat zu sein.

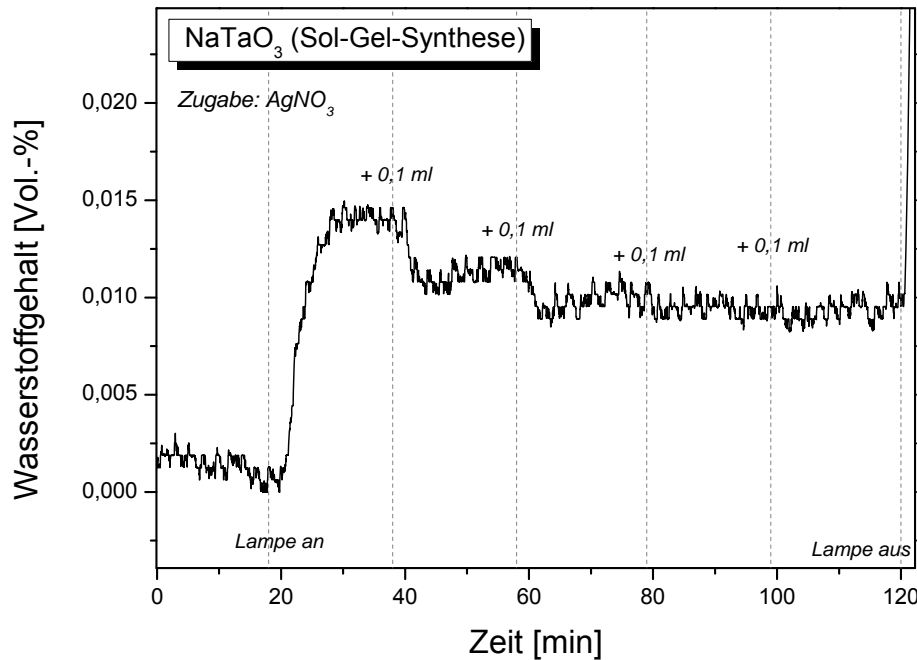


Abbildung 4.33: Photokatalytische Aktivitätsmessung an NaTaO_3 mit AgNO_3 -Zugaben (Ausschnitt)

Das Verhalten bei Zugabe von Ethanol bleibt dennoch gleich, nach wie vor ist dieses System also ein besserer Katalysator für die Teilreaktion der Wasserstoffbildung.

4.4.3 Fazit

Bei der Untersuchung von Natriumtantalat/Cokatalysator-Systemen ergab sich, dass NiO anders als in der Literatur beschrieben, hier keinen merklichen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität hat. Im Gegenteil: diese wird im Vergleich zum reinen Natriumtantalat-Katalysator leicht erniedrigt.

Gold und Platin erhöhen die photokatalytische Aktivität, was sich vor allem in reinem Wasser deutlich auswirkt. Interessant ist dabei, dass für Gold das Maximum der Wasserstoffbildungsrate bei einer höheren Beladung (0,6 mol-%) erreicht wird als für Platin (0,3 mol-%). Im Gegensatz dazu wurde bei den Messungen mit Brennstoffzellensensor eine umgekehrte Tendenz festgestellt. Aufgrund der Unzuverlässigkeit dieser Messmethode werden hier allerdings die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor als verlässlicher eingeschätzt.

Silber ist kein geeigneter Cokatalysator und erniedrigt die photokatalytische Aktivität schon bei einer Beladung von 0,1 mol-%.

Im folgenden Kapitel 4.5 wurden keine Cokatalysatoren verwendet, um die Aktivitäten der reinen Katalysatoren vergleichen zu können.

4.5 Untersuchung von dotierten Photokatalysatoren

Dotierte Natriumtantalat-Katalysatoren wurden wie in Kapitel 3.1.3.1 beschrieben hergestellt und bezüglich ihres Absorptionsverhaltens, der strukturellen Eigenschaften und der photokatalytischen Aktivität hinsichtlich der Wasserstoffherzeugung untersucht.

4.5.1 Untersuchung des Absorptionsverhalten von dotiertem NaTaO_3

Wie in Kapitel 2.2.4.2 beschrieben, kann durch Austausch von Anionen oder Kationen eine Veränderung der Bandstruktur und damit der Absorptionseigenschaften des Halbleiters bewirkt werden. Im Fall des Natriumtantalats führt die große Bandlücke von 4 eV dazu, dass nur durch Anregung mit Licht einer Wellenlänge von kleiner als 310 nm Elektronen/Loch-Paare gebildet werden können. Somit ist dieser Katalysator für eine photokatalytische Wasserspaltung unter sichtbarem Licht nicht geeignet. Im Folgenden soll zunächst der Einfluss verschiedener Dotierungen auf das Absorptionsverhalten des Natriumtantalats mittels UV/Vis-Spektroskopie analysiert werden.

Tabelle 4.5 zeigt eine Übersicht von den in dieser Arbeit untersuchten über die Sol-Gel-Synthese hergestellten Katalysatoren. Dabei sind nur jene Katalysatoren aufgeführt, auf die in dieser Arbeit näher eingegangen wird. Deutlich zu erkennen ist, dass sich die Farbe des Oxids durch Dotierung häufig ändert, was auf veränderte Absorptionseigenschaften hinweist.

Tabelle 4.5: Dotierte NaTaO₃-Katalysatoren (Sol-Gel-Synthese)

Dotierelement	Anteil [mol-%]	Farbe
---		weiß
La(III)	1	weiß
Mn(II)	2	braungelb
	10	dunkelbraun
Sr(II)	2	weiß
Cu(II)	2	hellgrün
	10	grau
	25	schwarz
Cr(III)	2	grün
	10	grün
	25	grün
Ni(II)	2	hellgrün
	10	grüngrau
	25	grüngrau
W(VI)	2	grau
	10	weiß
Co(II)	2	braun
	10	dunkelgrau
Fe(III)	2	hellbraun
	10	rotbraun
	25	rot
Bi(III)	2	weiß
	10	hellgelb
Sb(III)	2	hellgrau
	10	hellgrau
	25	hellgrau

Alle hergestellten Photokatalysatoren wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Für viele der dotierten Proben ähnelt das Diffraktogramm stark dem des reinen Natriumtantalats. Es soll daher in dieser Arbeit darauf verzichtet werden, die Diffraktogramme aller Photokatalysatoren zu zeigen und lediglich auf Einzelfälle genauer eingegangen werden.

Beispiele für Fremdatome, die den Absorptionsbereich des Natriumtantalats zu größeren Wellenlängen hin verschieben sind Bismut oder Mangan. Entsprechende UV/Vis-Spektren von über das Sol-Gel-Verfahren präparierten Partikeln finden sich in Abbildung 4.34.

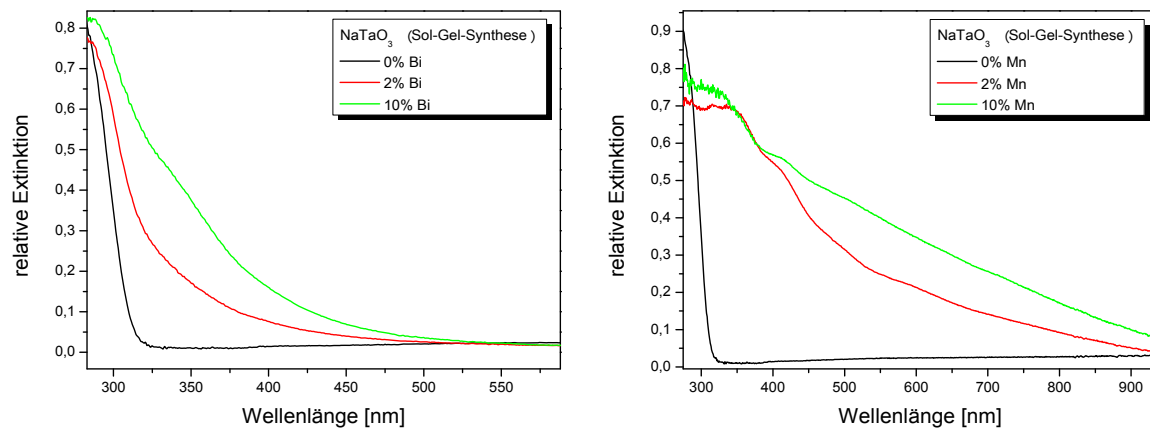


Abbildung 4.34: UV/Vis-Spektren von Bi- und Mn-dotiertem NaTaO_3

Mit zunehmender Menge an Dotierung wird deutlich mehr Licht oberhalb von 300 nm absorbiert. Für Bismut-Dotierung reicht die Absorption bis etwa 470 nm während bei einer Mangan-Dotierung ebenfalls der Bereich bis etwa 900 nm abgedeckt ist. Bezüglich der Absorptionseigenschaften ist somit die Dotierung mit Mangan besonders effektiv, da ein großer Teil des sichtbaren Lichts ausgenutzt werden kann.

Auch für andere Fremdatome ist eine Veränderung des Spektrums zu beobachten, welche jedoch nicht in jedem Fall zwingend auf deren Einbau in das Natriumtantalat-Kristallgitter zurückzuführen ist. So deutet zum Beispiel der zusätzliche Peak bei etwa 370 nm für mit Chrom versetzte Proben (Abbildung 4.35) an, dass es sich hier nicht nur um eine einzelne Verbindung handelt. Je höher der Anteil dieses Elements in der Probe desto höher der zusätzliche Peak. Ein weiterer kleinerer Hügel ist bei Wellenlängen knapp über 600 nm zu erkennen.

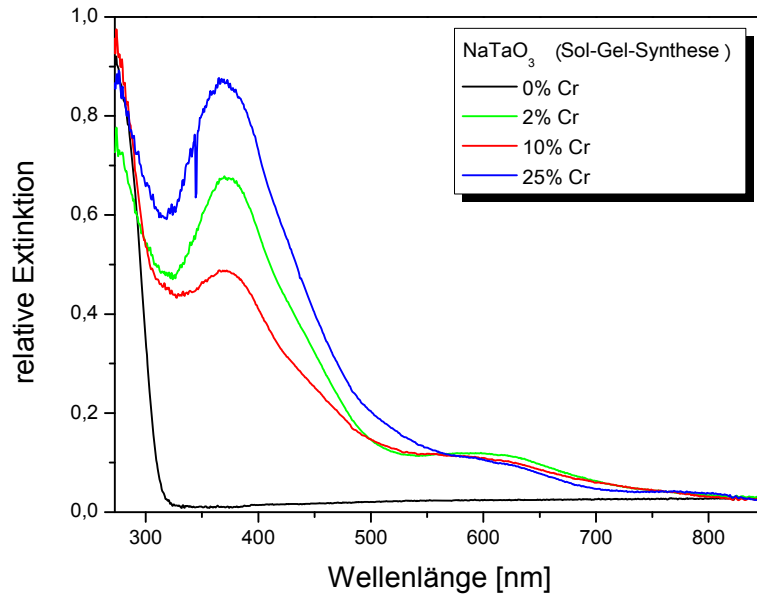


Abbildung 4.35: UV/Vis-Spektrum von Cr-dotiertem NaTaO_3

Im Röntgendiffraktogramm kann diese neue Phase für geringe Anteile an Dotierung (2 und 10%) nicht eindeutig identifiziert werden. Hier finden sich nur die üblichen Reflexe für Natriumtantalat als auch für das beigemischte Kaliumchlorid. Allerdings sind für die mit 25 mol-% hoch dotierte Probe zusätzliche Reflexe auszumachen (Abbildung 4.36), was die Hypothese einer neu auftretenden Verbindung bestätigt. Später bei der Diskussion der Rietveld-Ergebnisse wird gezeigt werden, dass es sich bei dieser neu auftretenden Verbindung lediglich um eine andere Kristallstruktur des Natriumtantalats handelt.

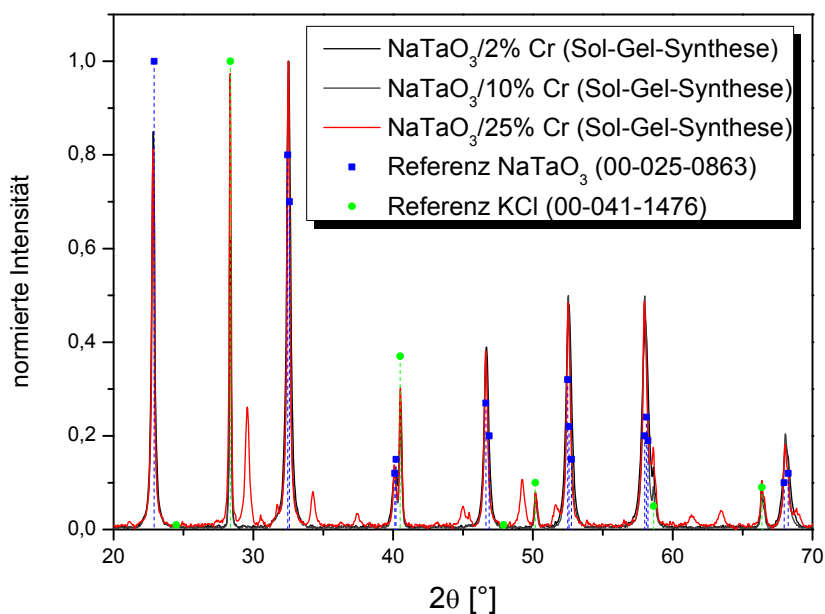


Abbildung 4.36: Diffraktogramme von Cr-dotiertem NaTaO_3

Ähnlich wie für Chrom-Dotierung deuten sich auch in den UV/Vis-Spektren für mit Nickel- bzw. Cobalt dotierte Proben weitere Phasen an und es ist eine veränderte Lichtabsorption erkennbar, die bei der Zugabe von Nickel deutlich höher ausfällt wie im Falle des Cobalts.

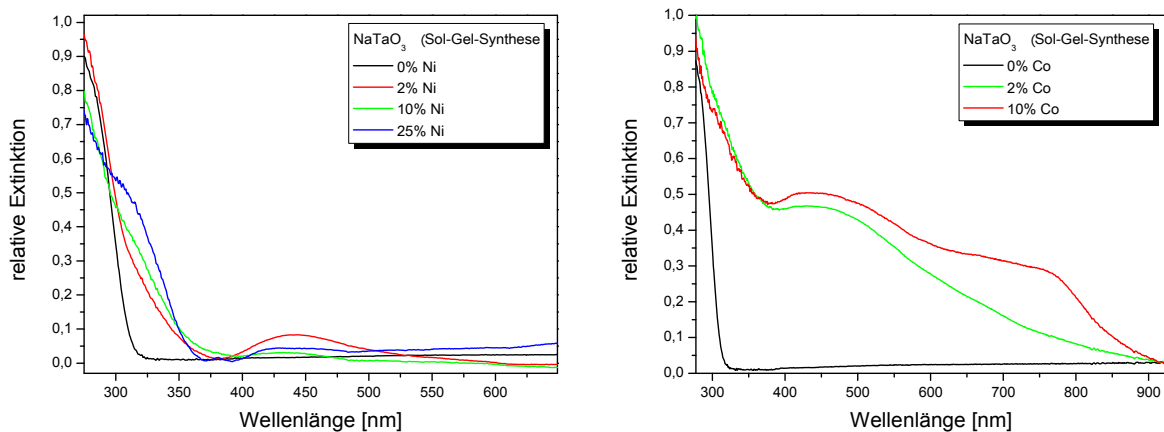


Abbildung 4.37: UV/Vis-Spektren von Ni- und Co-dotiertem NaTaO_3

Für die mit 25 mol-% Ni dotierte Probe konnte NiO als weitere Phase identifiziert werden. Über Rietveld-Berechnungen konnte zudem bestimmt werden, dass der Anteil an NiO ca 6% beträgt. Somit handelt es sich nicht um einen dotierten Natriumtantalat-Katalysator, sondern vielmehr um ein Katalysator/Cokatalysator-System $\text{NaTaO}_3/\text{NiO}$, wie es bereits in Kapitel 4.4.1 beschrieben wurde.

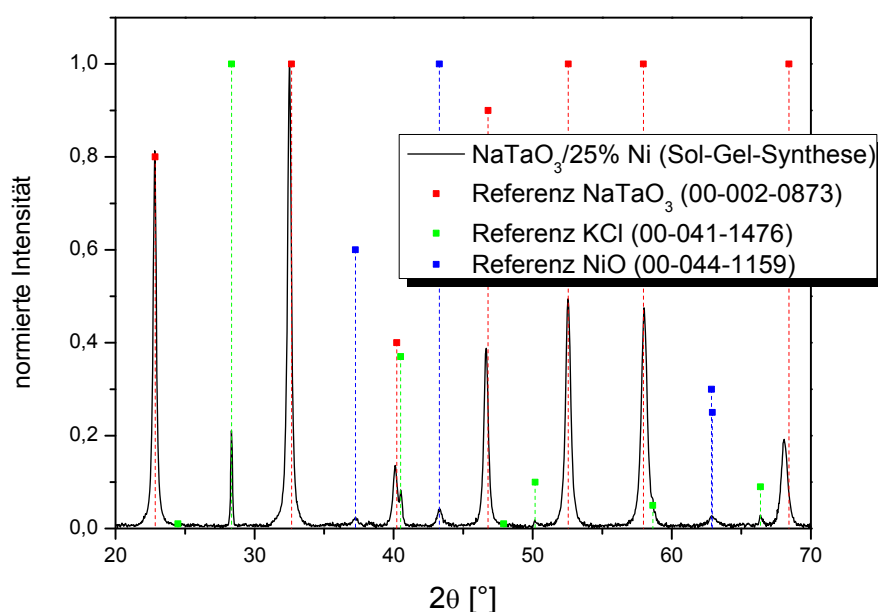


Abbildung 4.38: Diffraktogramm von mit 25 mol-% Cr dotiertem NaTaO_3

Bei den Co-dotierten Proben war keine neu auftretende Verbindung im Röntgendiffraktogramm erkennbar; hier sollte allerdings erwähnt werden, dass 10% die höchste Dotierung darstellt. Es ist dennoch möglich, dass die erhöhte Lichtabsorption im Bereich größerer Wellenlängen auf eine zusätzlich gebildete Verbindung zurückzuführen ist, die jedoch amorph vorliegt. Sieht man sich nämlich das Röntgendiffraktogramm der Probe ohne Korrektur des Untergrundes (Abbildung 4.39) an, sind deutlich amorphe Hügel zu erkennen.

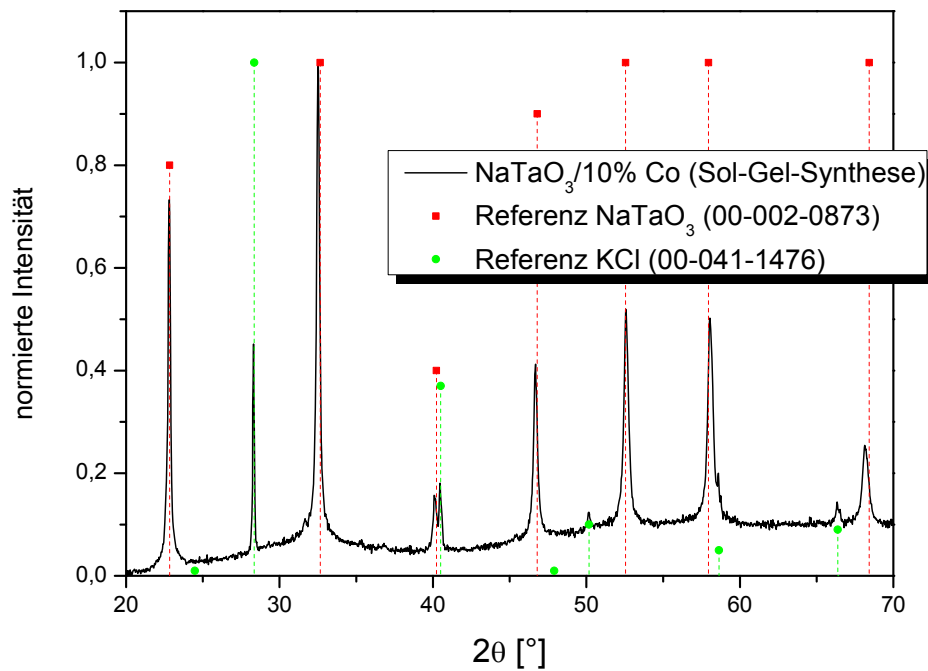


Abbildung 4.39: Diffraktogramm von mit 10 mol-% Co dotiertem NaTaO₃

Für manche mit Fremdatomen dotierte Natriumtantalat-Proben ergibt sich im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Katalysatoren keine Veränderung der Lichtabsorption. Diese Proben sind dann auch weiß (siehe Tabelle 4.5).

Eine Zusammenstellung von verschiedenen Katalysatoren, bei denen eine Veränderung im UV/Vis-Spektrum im Gegensatz zur undotierten Probe zu erkennen ist, zeigt Abbildung 4.40. Katalysatoren, bei denen sich keine nachweisliche Veränderung der Absorptionseigenschaften ergeben hat, wie Lanthan- oder Strontium-dotiertes Natriumtantalat sind hier nicht gezeigt.

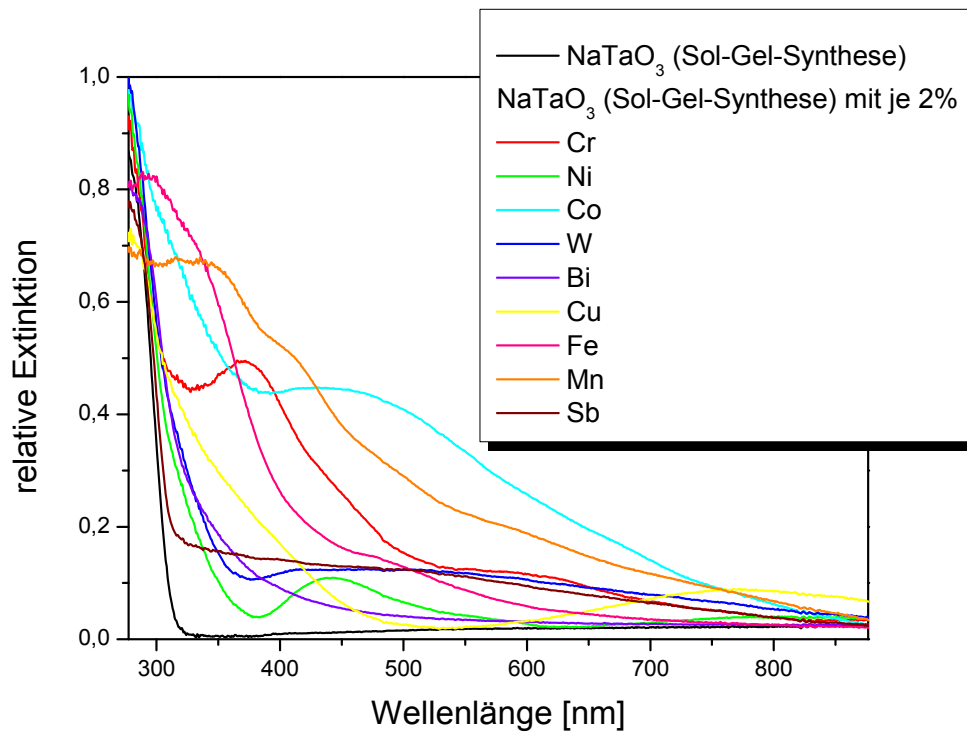


Abbildung 4.40: Auswahl an UV/Vis-Spektren (NaTaO_3 -Katalysatoren mit je 2% Dotierung)

Neben den zuvor erwähnten Dotierelementen Chrom, Nickel, Cobalt, Mangan und Bismut führt auch das Vorhandensein von Kupfer-, Eisen- oder Manganatomen zu einer verbesserten Lichtabsorption. Bei Wolfram- und Antimon als Dotierelement scheint die Bandkante sehr ähnlich zu liegen wie für undotiertes Natriumtantalat. Allerdings ist eine geringe Absorption über einen weiten Wellenlängenbereich zu erahnen und beide Verbindungen zeigen eine graue Farbe. Es ist zu vermuten, dass diese durch Störstellen im Festkörper zustande kommt.

4.5.2 Untersuchung der Kristallstruktur von dotierten Katalysatoren

Zur Auswertung der Versuche eines Austausches von Atomen innerhalb der Kristallstruktur wurden ausgewählte Proben, die über die Sol-Gel-Synthese hergestellt wurden, mit Hilfe einer Rietveld-Analyse untersucht.

Tabelle 4.6 zeigt die erhaltenen Ergebnisse, die nun im Folgenden näher diskutiert werden sollen. Einige gute Ergebnisse für die einzelnen Eigenschaften sind dabei hervorgehoben.

Tabelle 4.6: Rietveld-Analysen von dotierten NaTaO₃-Proben (Sol-Gel-Synthese)

Dotierung	Amorpher Anteil in "Ur-Probe" [Gew.-%]	Kristallitgröße [nm]	Strain (Verzerrung) [%]	V/FE [Å ³]	Sonstige Phasen in "Ur-Probe"
-	29	26.2(2)	0.116(7)	59,00	
2% Cr	38	33.2(2)	0.115(2)	58,97	
10% Cr	37	33.6(2)	0.043(3)	59,00	
25% Cr	47	36.4 (5)	0.036(9)	59,07	ca. 14% NaTaO ₃ in Pyrochlor-Phase
2% Ni	55	27.9(2)	0.081(3)	59,05	
10% Ni	39	35.1(2)	0.082(2)	59,08	
25% Ni	21	29.6(2)	0.103(2)	59,04	6% NiO
2% W	36	30.2(2)	0.124(2)	58,98	
10% W	36	18.0(1)	0.084(4)	58,94	
2% Co	50	33.9(3)	0.103(2)	58,90	
10% Co	74	39.3(4)	0.058(4)	58,79	
2% Mn	49	33.1(3)	0.153(2)	58,83	
10% Mn	76	33.8(6)	0.130(4)	58,58	
2% Bi	44	29.9(2)	0.453(9)	59,13	
10% Bi	51	24.7(4)	-	59,70	Vermutlich weitere Perowskit-ähnliche Phase
2% Fe	63	30.6(3)	-	58,99	
10% Fe	100	-	-	-	
25% Fe	96	-	-	-	
2% Cu	51	38.2(4)	-	58,97	
10% Cu	75	35.2(5)	-	58,99	1% CuO
25% Cu	88	21.9(7)	-	58,99	3.5% CuO
2% Sb	48	32.7(2)	0.110(8)	58,96	
10% Sb	26	33.8(2)	0.119(2)	58,86	
25% Sb	37	29.3(2)	0.124(2)	58,55	

4.5.2.1 *Untersuchung von amorphem Anteil und Kristallinität*

Durch eine Mischung der jeweiligen Probe mit 50 Gew.-% Aluminiumoxid konnte in der Analyse der amorphe Anteil des Pulvers bestimmt werden. In Tabelle 4.6 ist dabei mit "Ur-Probe", die Probe vor Hinzumischung von Aluminiumoxid gemeint. Es ist klar zu erkennen, dass keiner der Katalysatoren vollständig kristallin vorliegt und manche Proben vorwiegend amorph sind. In der Regel steigt der amorphe Anteil mit dem Grad der Dotierung, für die reine Natriumtantalat-Probe liegt er bei 29 Gew.-%.

Eine geringfügig höhere Kristallinität ist lediglich für die Proben mit 10% Antimon und mit 25% Nickel zu beobachten. Zumindest für die mit Nickel dotierte Probe könnte dies mit dem Auftreten einer zweiten Phase (NiO) zu erklären sein. Bei einer Dotierung mit Antimon wurde keine zweite Phase gefunden.

Für Eisendotierung ist das Wachstum der amorphen Phase besonders groß, so dass bereits die Probe mit einem Dotierungsgrad von 10% praktisch vollständig amorph vorliegt. Eine Rietveld-Auswertung war daher in diesem Fall nicht mehr möglich. Wie zuvor schon am Beispiel der 10%-igen Cobalt-Dotierung (Abbildung 4.39) gezeigt, ist ein hoher Anteil der amorphen Phase im Diffraktogramm an den amorphen Hügeln zu erkennen. Ebenso verhält es sich für Mangan- bzw. Kupferdotierung.

Von den dotierten Proben sind neben der mit 25% Antimon dotierten und den Nickel-dotierten, wo ein Teil der Probe aus NiO besteht, jene mit Chrom- oder Wolframdotierung am kristallinsten.

Da eine hohe Kristallinität zu einer verringerten Elektronen-Loch-Rekombinationsrate führt, erscheint somit eine Dotierung mit Antimon, Chrom oder Wolfram am interessantesten. Nickel-dotierte Proben zeigen zwar auch eine hohe Kristallinität, allerdings tritt hier eine zweite Phase (NiO) auf und die Nickelatome werden nicht wie gewünscht in das Kristallgitter des Natriumtantalats eingebaut.

4.5.2.2 *Untersuchung von Reflexbreite und Kristallitgröße*

Die Reflexbreite im Diffraktogramm wird zum einen durch die Kristallitgröße der Probe, zum anderen durch Verzerrungen, z.B. des Kristallgitters, beeinflusst. Beide Parameter sind in Tabelle 4.6 angegeben. Die Kristallitgröße liegt für alle Proben etwa in der gleichen Größenordnung und beträgt ca. 20 bis 40 nm. Die geringste Kristallitgröße von etwa 18 nm

ergab sich bei den Berechnungen für Natriumtantalat mit 10% Wolfram-Anteil. Wie bereits gezeigt wurde, besteht bei Katalysatoren, die über eine Sol-Gel-Synthese hergestellt werden, ein direkter Zusammenhang zwischen Kristallitgröße, Teilchengröße und somit katalytisch aktiver Oberfläche. Dies stellt einen weiteren positiven Effekt der Wolfram-Dotierung dar, da dessen Einbau offensichtlich die katalytisch aktive Oberfläche erhöht.

Für die Verzerrung kann keine allgemeingültige Aussage für alle Proben getroffen werden. Während sie beispielsweise mit steigendem Chrom-Anteil abnimmt, lässt sich für andere Fremdatome nicht immer ein klarer Trend erkennen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Wolfram-dotierte Probe bezüglich der resultierenden Kristallitgröße am interessantesten erscheint. Da die Probe ebenfalls eine hohe Kristallinität aufweist (Kapitel 4.5.2.1), besitzt sie somit aus struktureller Sicht ein hohes Potential für die photokatalytische Wasserstofferzeugung.

4.5.2.3 Untersuchung des Volumens und des Einbaus in das Kristallgitter

Besonders interessant ist das in Tabelle 4.6 aufgeführte Volumen pro Formeleinheit. Dieses ergibt sich im Fall des Perowskits aus dem Produkt der Gitterkonstanten, dividiert durch vier. Der Übersichtlichkeit halber sind hier die Werte für die einzelnen Gitterkonstanten nicht angegeben, da sich das Volumen besser für einen Vergleich der einzelnen Proben eignet. Generell kann sich bei einem Einbau von Fremdatomen in das Natriumtantalatgitter dessen Volumen ändern. Lässt sich also ein klarer Trend in Bezug auf das Volumen pro Flächeneinheit mit zunehmender Dotierung erkennen, kann man davon ausgehen, dass das entsprechende Element in das Gitter des Oxids eingebaut wurde.

Für Chrom ist kein solcher Trend erkennbar, was zu den zuvor beschriebenen Ergebnissen aus den UV/Vis- bzw. Röntgendiffraktometrie-messungen passt. Statt eines Einbaus des Fremdatoms bildet sich eine weitere Phase aus.

Abbildung 4.41 zeigt eine beispielhafte Rietveld-Auswertung am Beispiel von Natriumtantalat mit 25 mol-% an Cr-Fremdatomen. Es ist dabei eine gute Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der berechneten Kurve zu erkennen.

Wie bereits zuvor erwähnt, kristallisiert Natriumtantalat in dieser Probe in zwei verschiedenen Kristallstrukturen. So finden sich im Diffraktogramm neben den Reflexen des

Perowskit-Typs auch Reflexe des Pyrochlor-Typs. Diese zusätzliche Phase macht in der ursprünglichen Probe etwa 14% aus.

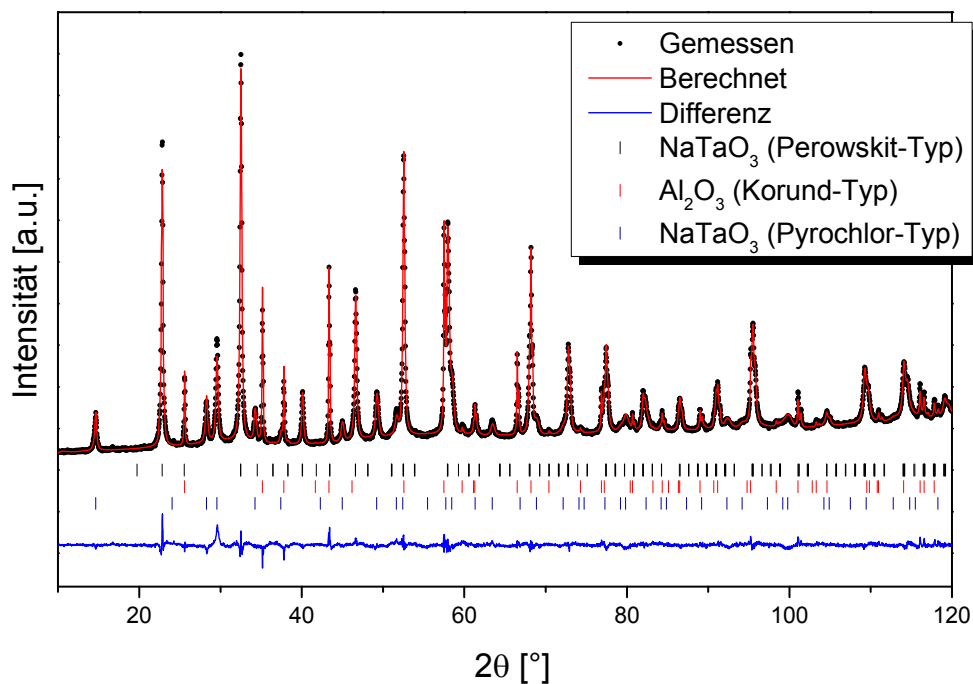


Abbildung 4.41: Rietveld-Auswertung am Beispiel von mit 25 mol-% Cr dotiertem NaTaO_3

Auch bei Nickel, wo bei 25% Fremdatom-Anteil NiO als zusätzliche Phase auftaucht, scheint kein Einbau der Dotierung zu erfolgen.

Im Gegensatz dazu scheint der Einbau von Wolframatom in das Gitter des Natriumtantalats erfolgreich gewesen zu sein. Berücksichtigt man die Unsicherheit des Volumens pro Formeleinheit, welche bei ungefähr $\pm 0,02 \text{ \AA}^3$ liegt, so ist die Erniedrigung mit Zunahme des Anteils an Fremdatomen ein deutliches Zeichen für eine Änderung der Gitterkonstanten. Noch deutlicher verringert sich das Volumen pro Formeleinheit mit zunehmendem Anteil an Cobalt, Mangan oder Antimon. Durch Bismut-Dotierung steigt hingegen das Volumen, was ebenfalls auf einen Einbau des Fremdatoms hindeutet. Bei Anwesenheit von Kupfer ergibt sich keine signifikante Änderung des Volumens, stattdessen nimmt der Anteil der zusätzlich gebildeten CuO -Phase mit Erhöhung des Fremdatom-Anteils zu.

Zusammenfassend erscheint bei Betrachtung von Kristallinität, Kristallitgröße und Volumen pro Formeleinheit eine Wolfram-Dotierung die besten Ergebnisse bezüglich der Modifikation der Natriumtantalat-Struktur zu erzielen. Neben dem Einbau der Wolfram-Ionen

in das Natriumtantal-Gitter entstehen besonders kleine Kristallite mit geringer Fehlstellenanzahl. Dies alles sollte sich positiv auf die photokatalytische Aktivität des Katalysators auswirken. Ein Wolfram-dotierter Natriumtantalat-Katalysator könnte somit, trotz seiner geringen Absorption von sichtbarem Licht, in Hinblick auf die photokatalytische Wasserspaltung interessant sein.

4.5.2.4 Untersuchung der photokatalytischen Aktivität

Betrachtet man die erzielte Gesamtbildungsrate von Wasserstoff im Photoreaktor, ist es durch die Dotierung von Natriumtantalat zwar nicht gelungen, diese zu erhöhen, aber dies hat unterschiedliche Gründe, die in diesem Kapitel näher erläutert werden sollen. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei der Dotierung mit Wolfram, da sich dieses aus struktureller Sicht als sehr interessant erwiesen hat. Für eine gute photokatalytische Aktivität müssen sowohl die Struktur, die Bandstruktur, wie auch das Absorptionsverhalten, vorzugsweise von sichtbarem Licht, verbessert werden. Die Realisierung einer Verbesserung aller dieser Eigenschaften stellt eine große Herausforderung dar und bedarf einer genauen Betrachtung.

Für die Wasserstoffbildungsrate ergab sich in manchen Fällen eine solch starke Aktivitätsminderung, dass der Wasserstoffgehalt im Messgas mit dem verwendeten Wärmeleitfähigkeitsdetektor nur noch schwer zu bestimmen war. Es ist zu bedenken, dass durch die Ethanol-Zugabe das Messsignal geringfügig erniedrigt wird. Gerade bei solch geringen Aktivitäten spielt dieser Störeinfluss eine Rolle und verringert den Nachweisbereich des verwendeten Messsystems.

Abbildung 4.42 zeigt Photoaktivitätsmessungen an Katalysatoren, die mit je 2 mol-% an Eisen, Kupfer, Wolfram bzw. Chrom versetzt waren. Während im Fall von Wolfram- und Kupfer-dotiertem Natriumtantalat noch eine geringe Erhöhung der Wasserstoffbildungsrate nach Ethanol-Zugaben beobachtet werden kann, ist dies für die beiden anderen Beispiele nicht möglich. Im Gegenteil fällt der Messwert im Beispiel vom Chrom-dotierten Oxid nach der 2 mL-Zugabe ab.

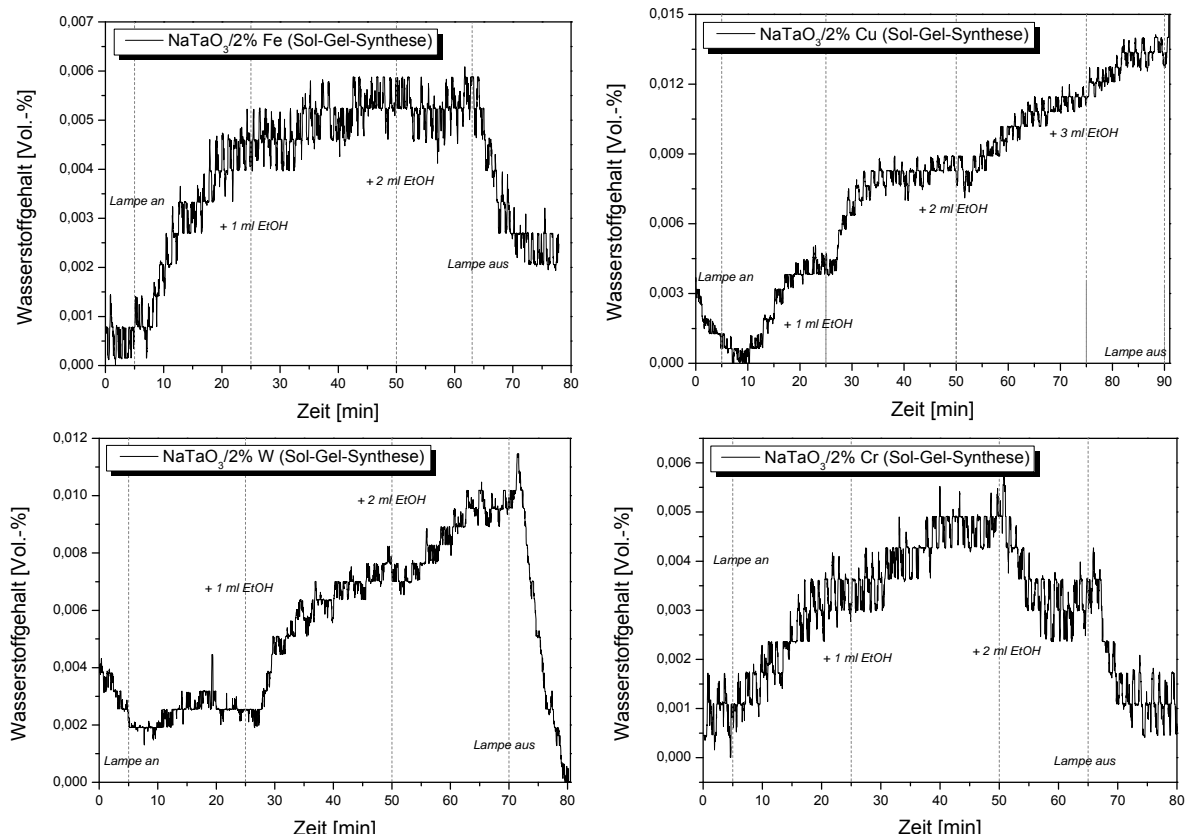


Abbildung 4.42: Photokatalytische Aktivitätsmessungen an verschieden dotiertem NaTaO₃

Für andere Fremdatome ist der Aktivitätsverlust des Katalysators nicht so stark ausgeprägt. Eine Zusammenstellung verschiedener Katalysatoren mit je 2% an Dotierung (Ausnahme: 1% La-Dotierung) im Vergleich zum undotierten Natriumtantalat zeigt Abbildung 4.43.

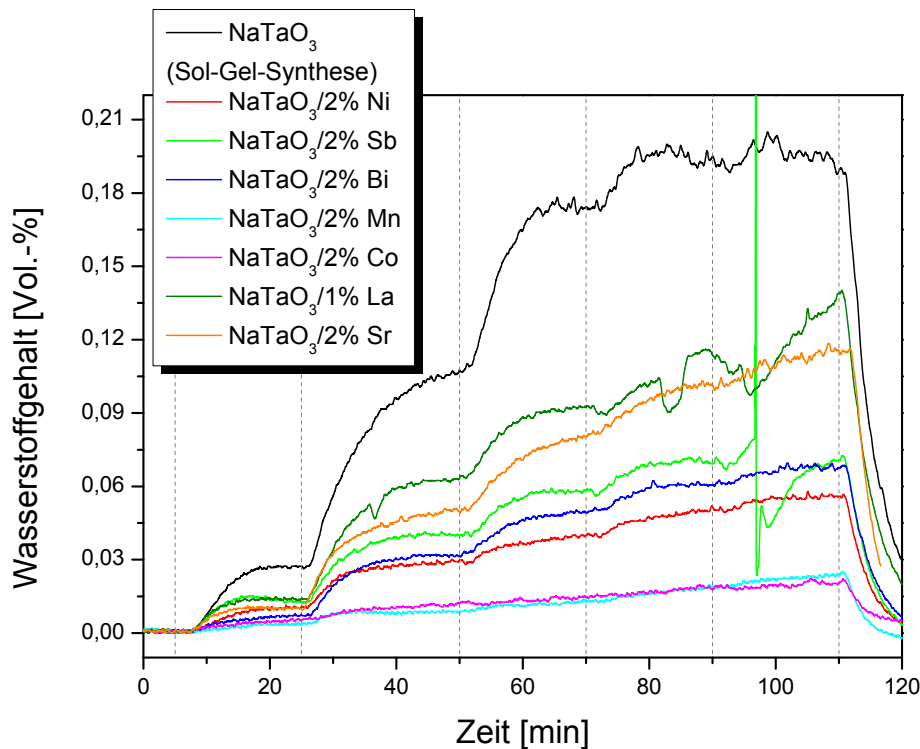


Abbildung 4.43: Zusammenstellung der Aktivität verschieden dotierter NaTaO_3 -Proben

Die Aktivitätserniedrigung aller dotierten Photokatalysatoren ist bereits in reinem Wasser sichtbar. Dabei wird bei Bestrahlung des undotierten Natriumtantalat etwa doppelt soviel Wasserstoff gebildet wie bei den besten dotierten Proben. Nach der Zugabe von Ethanol ist eine deutliche Unterscheidung zwischen den Aktivitäten verschieden dotierter Pulver möglich.

Während für Cobalt- und Mangandotierung lediglich eine geringe stetige Steigerung der Wasserstoffbildungsrate zu beobachten ist, welche zudem annähernd identisch für beide Proben verläuft, sind für die anderen Beispiele deutlichere Anstiege unmittelbar nach den Alkohol-Zugaben zu erkennen.

Der Lanthan-dotierte Katalysator ist dabei nach dem undotierten Natriumtantalat am aktivsten, allerdings waren hier auch nur 1 mol-% an Fremdatomen vorhanden. Ähnlich aktiv zeigt sich der Strontium-dotierte Katalysator; Antimon-, Bismut- und Nickel-dotierte Katalysatoren sind zumindest deutlich aktiver als Cobalt- und Mangan-dotierte. Zu erwähnen sei hier noch, dass die starke Schwankung des Messwerts bei der Probe mit Antimondotierung durch eine Unterbrechung des Gasstromes hervorgerufen wurde und somit keinerlei Bedeutung für die photokatalytische Aktivität hat.

Abbildung 4.44 zeigt die photokatalytischen Aktivitätsmessungen an Kupfer-dotierten Natriumtantalat-Proben. Auffallend ist hier, dass die Aktivität mit zunehmendem Anteil an Kupfer wieder zunimmt. Offensichtlich trägt hier das mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesene Kupferoxid zur photokatalytischen Aktivität bei und kann, ähnlich wie NiO als Cokatalysator in die Reaktion eingreifen.

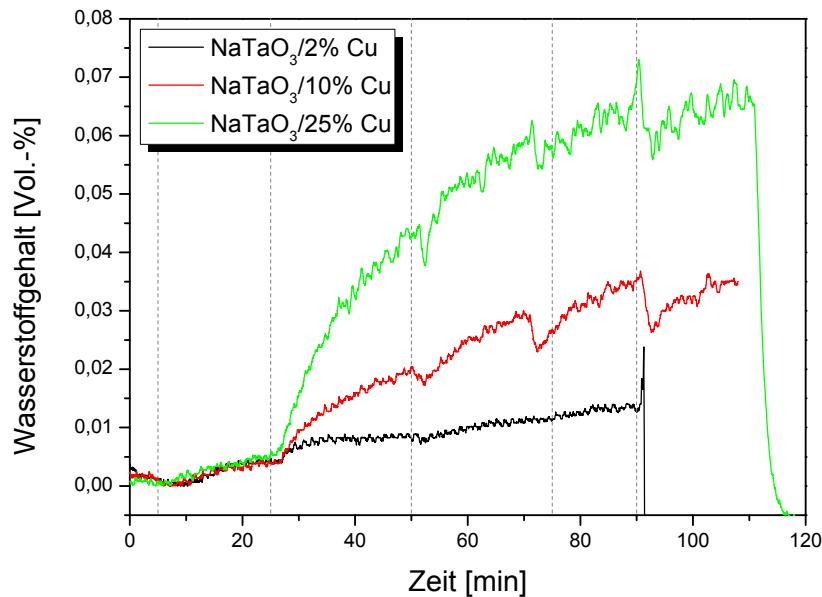


Abbildung 4.44: Photokatalytische Aktivitätsmessung an mit Cu dotiertem NaTaO_3

Auch für Antimon-dotiertes Natriumtantalat steigt die Aktivität nochmals an, wenn der Anteil an Fremdatomen von 2 auf 10 mol-% erhöht wird. Bei 25 mol-% Antimon in der Probe ist die Wasserstoffbildungsrate allerdings wieder deutlich erniedrigt und liegt in reinem Wasser etwa auf dem Niveau für die mit 2 mol-% dotierte Probe. Interessant ist hier, dass lediglich die erste Alkoholzugabe eine Steigerung der Wasserstoffbildungsrate bewirkt, anschließend bleibt der Messwert trotz weiterer Zugaben konstant.

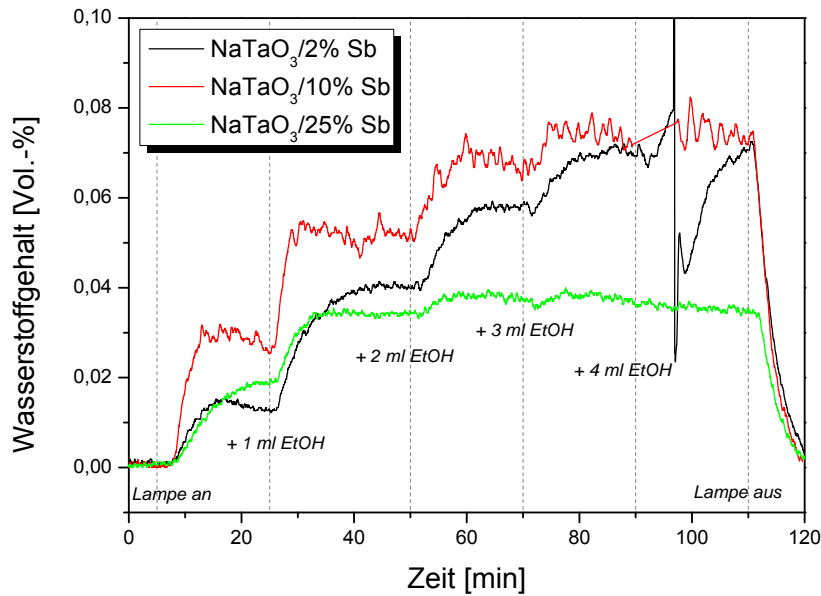


Abbildung 4.45: Photokatalytische Aktivitätsmessung an mit Sb dotiertem NaTaO₃

Ein ähnliches Verhalten ist für Wolfram-dotierte Proben zu beobachten, die rein strukturell am interessantesten erscheinen. Während bei 2 mol-% Fremdatomanteil wie zuvor erwähnt nur noch eine sehr geringe Aktivität nachzuweisen ist, ist diese bei 10% etwas erhöht, was sich mit den Ergebnissen aus der strukturellen Untersuchung deckt. In reinem Wasser liegt sie sogar in der Nähe einiger der in Abbildung 4.43 gezeigten Photokatalysatoren, die mit jeweils 2 mol-% dotiert waren. Durch Ethanol-Zugaben kann allerdings keine Steigerung der Wasserstoffbildungsrate erreicht werden. Es ist möglich, dass neben den Eigenschaften zur Wasserstoffherzeugung auch die Reaktivität bezüglich der alternativen Ethanol-Oxidationsreaktion beeinflusst wird. Diese scheint verringert zu werden, so dass es in Summe leider nicht zu einer Steigerung der Wasserstoffbildung kommt.

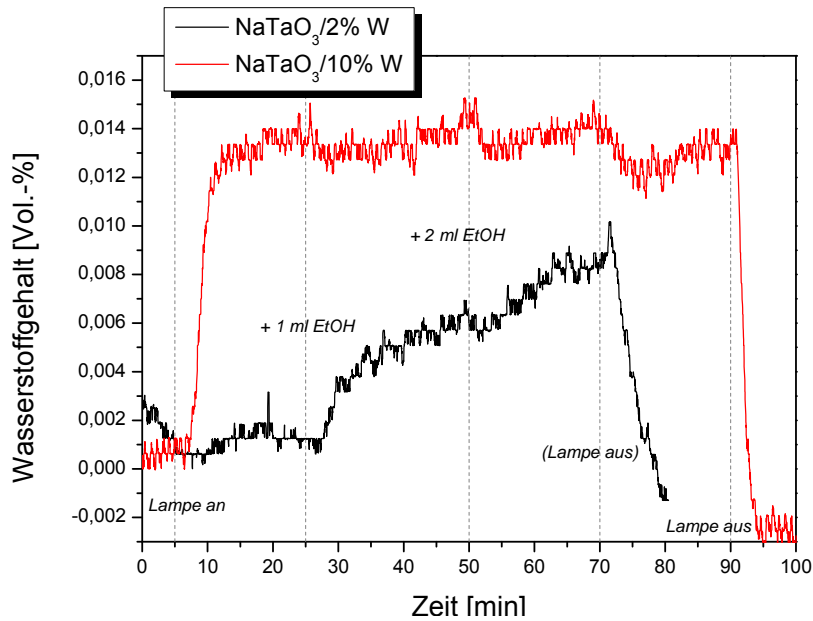


Abbildung 4.46: Photokatalytische Aktivitätsmessung an mit W dotiertem NaTaO_3

Im Fall von Chrom-Zusatz wurde bereits zuvor gezeigt, dass die Aktivität des Natriumtantalats so gut wie vollständig verloren geht. Bei einem Fremdatom-Anteil von 10 mol-% ist keine Aktivität mehr nachweisbar, bzw. falls diese vorhanden ist, geht sie im statistischen Rauschen unter.

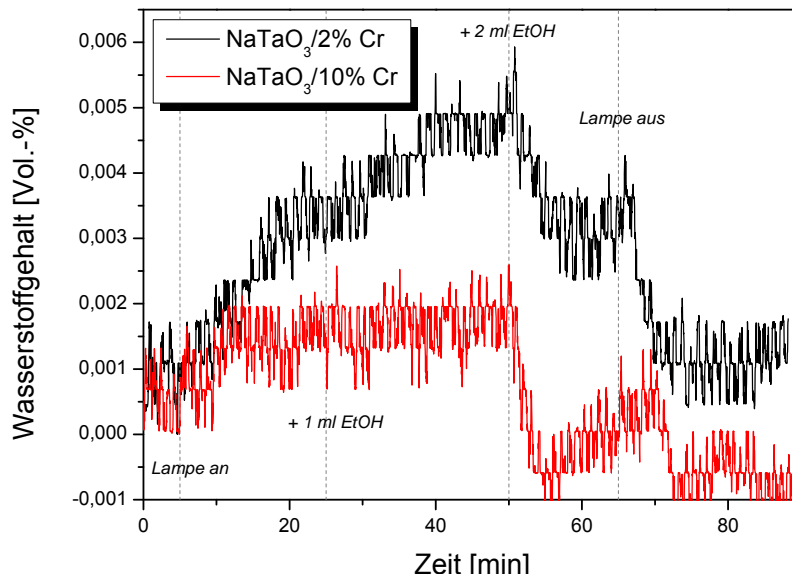


Abbildung 4.47: Photokatalytische Aktivitätsmessung an mit Cr dotiertem NaTaO_3

Wird Nickel als Fremdatom verwendet bildet sich wie zuvor beschrieben, zumindest bei hohen Dotiergraden, NiO als Nebenphase aus. Abbildung 4.48 zeigt, dass hier, nicht wie im Fall von Kupfer, eine erhöhte Aktivität bei steigendem Fremdatom-Anteil erreicht wird,

sondern diese bei 10 mol-% Nickel geringer ausfällt. Es sei noch einmal erwähnt, dass es sich hierbei nicht um einen Dotierungseffekt handelt, sondern vielmehr um die Verwendung eines Cokatalysators, welcher bereits in Kapitel 4.4.1 untersucht wurde.

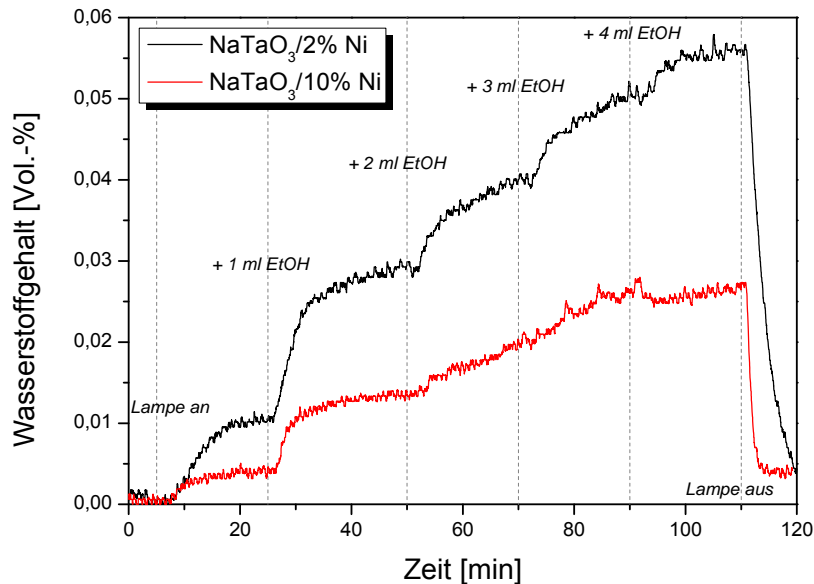


Abbildung 4.48: Photokatalytische Aktivitätsmessung an mit Ni dotiertem NaTaO_3

Das gleiche gilt für Mangan- und Bismut-Dotierung. Wie die folgenden beiden Abbildungen zeigen, wird auch hier bei höherem Fremdatom-Anteil die photokatalytische Aktivität erniedrigt. Ob dies ebenfalls auf eine zusätzliche Phase zurückzuführen ist, konnte jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden.

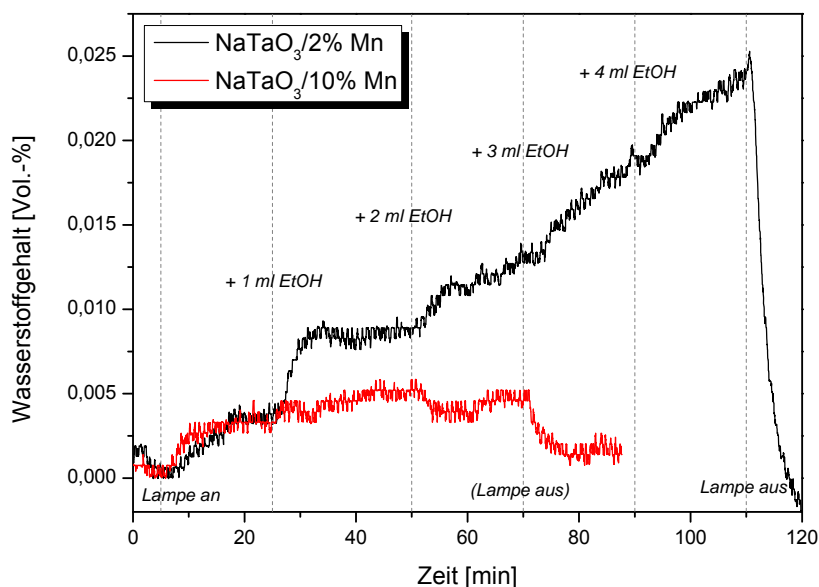


Abbildung 4.49: Photokatalytische Aktivitätsmessung an mit Mn dotiertem NaTaO_3

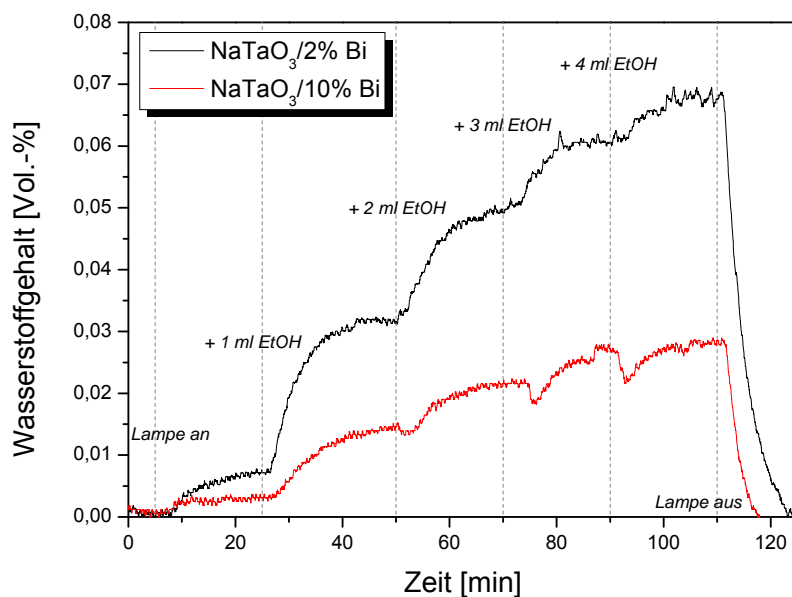


Abbildung 4.50: Photokatalytische Aktivitätsmessung an mit Bi dotiertem NaTaO_3

4.5.3 Fazit

Betrachtet man die Ergebnisse zu dotierten Photokatalysatoren ist besonders die Wolfram-Dotierung aufgrund der sehr guten strukturellen Eigenschaften von hohem Interesse für die photochemische Wasserstofferzeugung. Allerdings wird ebenfalls die alternative Ethanol-Oxidationsreaktion am Katalysator negativ beeinflusst und die Absorptionseigenschaften für sichtbares Licht sind eher schlecht (Kapitel 4.5.1).

Aus diesem Grund wäre eine weitere Optimierung des Katalysators nötig und sinnvoll. So könnte beispielsweise ein zweites Dotierelement wie Cobalt eingeführt werden, um die Lichtabsorption zu verbessern. Auch die Verwendung eines Sensibilisierungsreagenz könnte für die Lichtabsorption zuträglich sein (vgl. Kapitel 2.2.4.5).

Diese Modifikation konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings nicht mehr durchgeführt werden, kann aber durchaus zu einer weiteren Steigerung der Wasserstoffbildungsrate, eventuell unter Nutzung einer anderen, alternativen Oxidationsreaktion, führen.

4.6 Untersuchung alternativer Tantalate

Analog zur Sol-Gel-Synthese von Natriumtantalat wurde versucht, andere Alkali- bzw. Erdalkalimetalltantalate herzustellen. Im Diffraktogramm der entsprechenden Kaliumverbindung in Abbildung 4.51 ist deutlich zu erkennen, dass sich im Gegensatz zum

Natriumtantalat hier zwei verschiedene Kristallstrukturen der gleichen Stöchiometrie ausbilden.

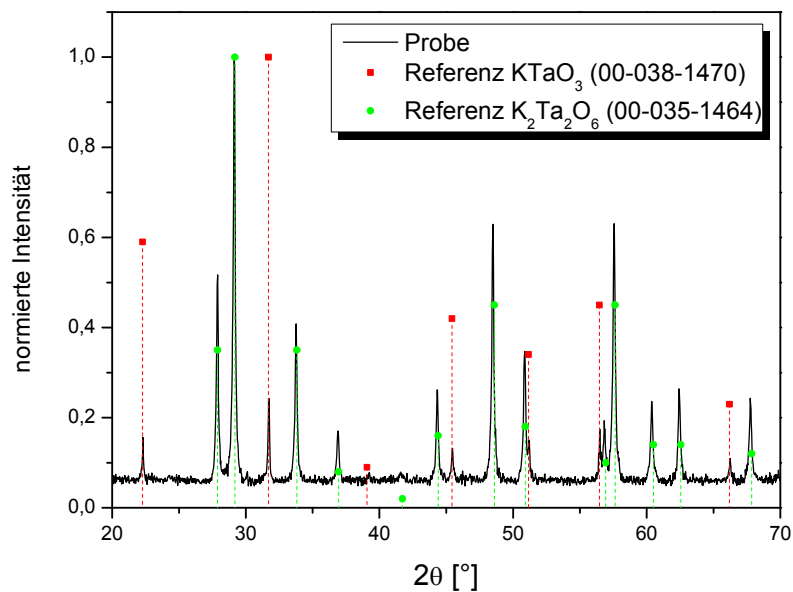


Abbildung 4.51: Diffraktogramm von $KTaO_3/K_2Ta_2O_6$

Für Lithiumtantalat ist dies nicht der Fall. $LiTaO_3$ ist die einzige auftretende Verbindung im Diffraktogramm (Abbildung 4.52). Die Reflexe der Referenzkarte sind leicht verschoben, was vermutlich durch einen Höhenfehler beim Einbau der Probe im Diffraktometer verursacht wurde.

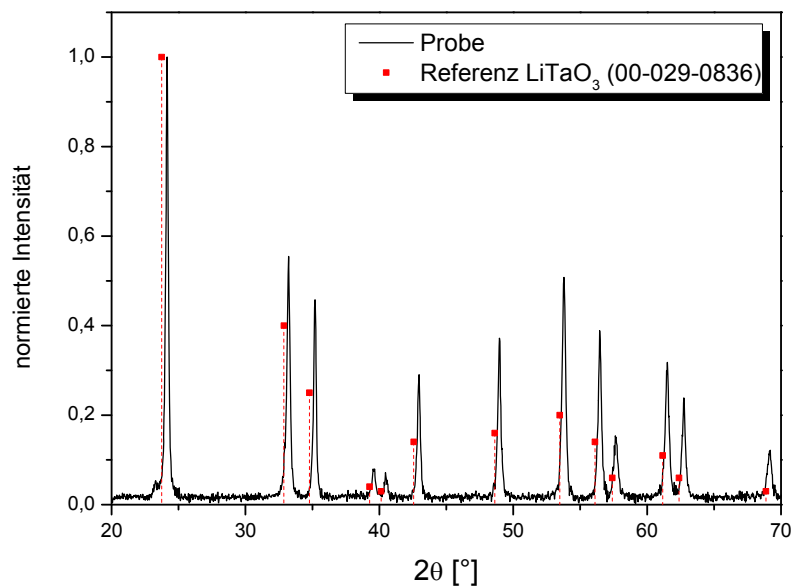


Abbildung 4.52: Diffraktogramm von $LiTaO_3$

Nachfolgend sind die UV/Vis-Messungen von LiTaO_3 und $\text{KTaO}_3/\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ gezeigt. Wie NaTaO_3 sind auch diese Verbindungen weiß, absorbieren also nur im UV-Bereich des Lichtspektrums. Für $\text{KTaO}_3/\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ ist eine zweite Kante im UV/Vis-Spektrum erkennbar, die in Analogie zum Röntgendiffraktogramm auf die Bildung von zwei leicht unterschiedlichen Verbindungen hinweist. Die bestimmte Bandlücke von 3,6 eV für Kaliumtantalat stimmt mit Angaben aus der Literatur überein, für Lithiumtantalat ergibt sich mit 4,4 eV eine etwas kleinere Bandlücke als der Wert von 4,7 eV, der von Kudo berichtet wird.^[88] Es ist möglich, dass dieser Unterschied durch die kleine Stufe im Spektrum ab ca. 400 nm zu erklären ist, welche lediglich apparaturbedingt ist.

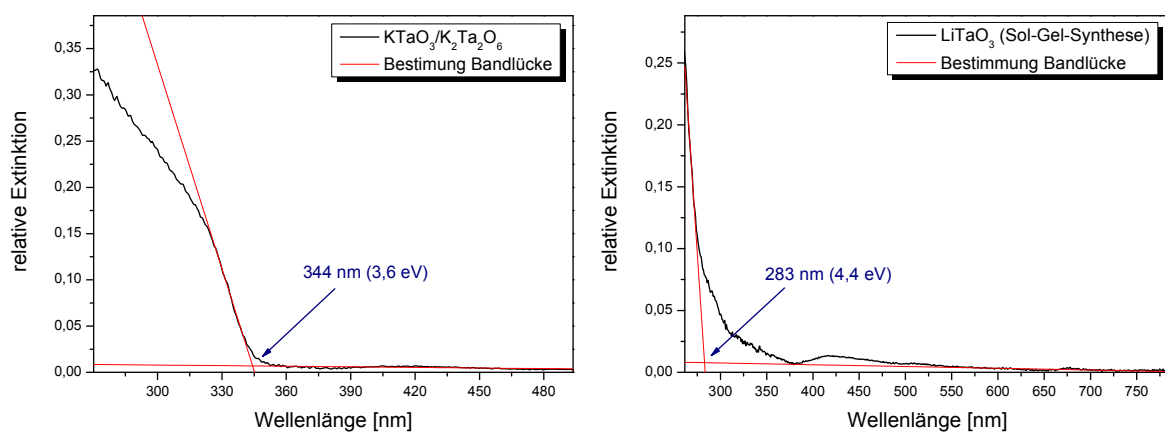


Abbildung 4.53: UV/Vis-Spektren von $\text{KTaO}_3/\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ (links) und LiTaO_3 (rechts)

Bei den photokatalytischen Messungen an Lithium- (Abbildung 4.54 oben und Kaliumtantalat (Abbildung 4.54 unten) wurden je 0,2 g an Katalysator verwendet. Zudem wurden Ethanol-Zugaben von 5 mL vorgenommen.

Für beide Katalysatoren kann eine Steigerung der Wasserstoffbildungsrate nur nach der ersten Alkoholzugabe beobachtet werden, anschließend bleibt der Messwert etwa konstant. Interessant ist allerdings die hohe Aktivität für die komplette Wasserspaltung.

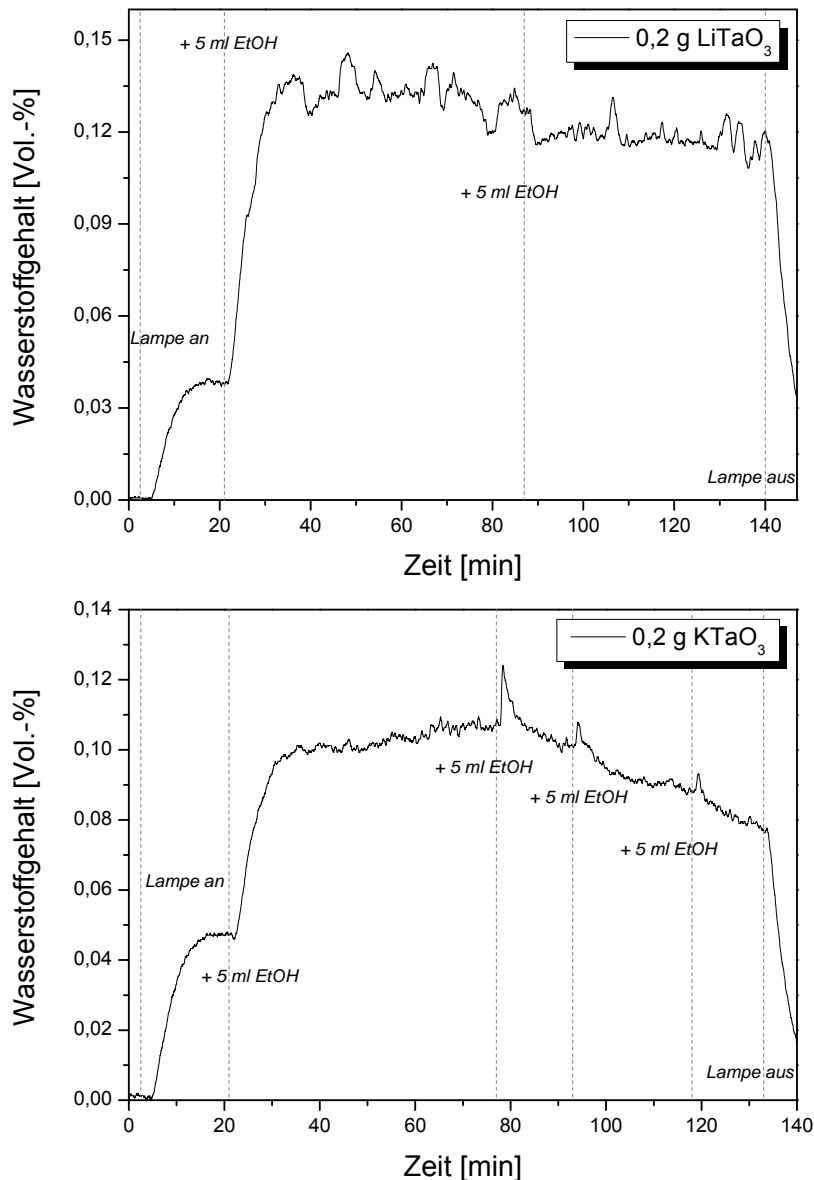


Abbildung 4.54: Photokatalytische Aktivitätsmessung an LiTaO_3 (oben) und KTaO_3 (unten)

Vergleicht man die Aktivitätsmessungen von Lithium- und Kaliumtantalat mit einer Aktivitätsbestimmung von Natriumtantalat, bei der in Bezug auf Katalysatormenge und Alkoholzugabe ähnliche Bedingungen vorlagen, ist interessant zu sehen, dass Lithiumtantalat in reinem Wasser etwas aktiver ist als Natriumtantalat. Nach Zugabe des Alkohols jedoch ist wiederum der Natriumtantalat-Katalysator deutlich überlegen.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für Kaliumtantalat. Dieses ist in reinem Wasser sogar noch etwas aktiver als Lithiumtantalat, bei Anwesenheit von Alkohol jedoch weniger aktiv als Natrium- bzw. Lithiumtantalat.

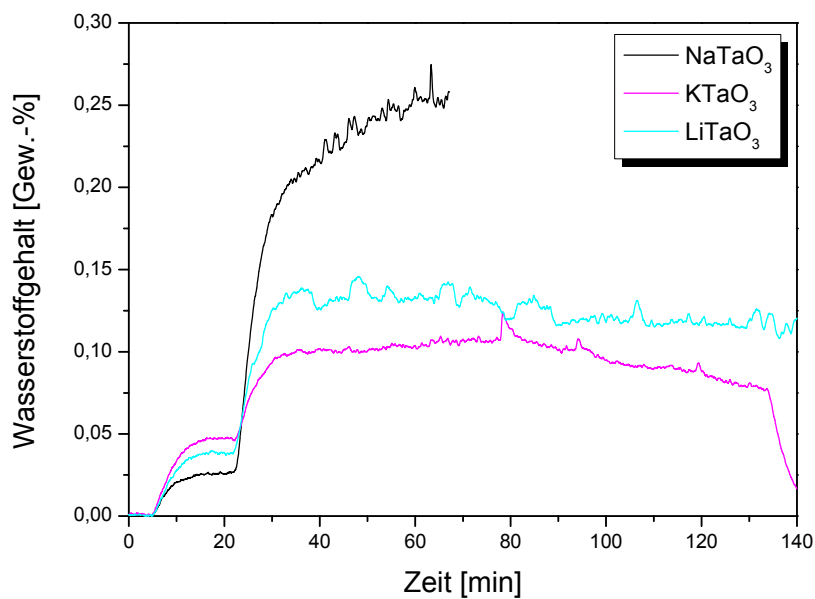


Abbildung 4.55: Vergleich verschiedener Tantalate hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität

Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass analog zu Lithium- bzw. Kaliumtantalat auch versucht wurde entsprechende Verbindungen mit Barium, Magnesium, Strontium, Calcium, Rubidium und Cäsium herzustellen. Allerdings zeigten die Röntgendiffraktogramme für die entsprechenden Produkte der Sol-Gel-Synthese, dass diese selbst bei höheren Kalzinierungstemperaturen von bis zu 800°C zu großen Anteilen amorph vorliegen. Zudem war es nicht möglich, die Reflexe eindeutig zuzuordnen, da sich vermutlich eine Mischung von verschiedenen Verbindungen bildete. Da die photokatalytische Aktivität aller dieser Proben deutlich unter der von Natriumtantalat lag, sollen diese Ergebnisse hier nicht näher besprochen werden.

5 PHOTOELEKTROCHEMISCHE WASSERSPALTUNG

5.1 Entwicklung der photoelektrochemischen Zelle (PEC)

Um die wie in Kapitel 3.1.3.2 beschriebenen hergestellten Elektroden auf ihre photoelektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde eine elektrochemische Durchflusszelle entwickelt. Abbildung 5.1 zeigt eine Zeichnung der geplanten Zelle im Querschnitt. Dabei ist schön zu erkennen, dass die Zelle zum einfachen Wechsel der Elektroden modular aufgebaut ist. Lange Schrauben verbinden alle Einzelteile, zum Zusammenbau können die einzelnen Teile einfach aufeinander gesetzt und anschließend verschraubt werden. Die obersten Teile der in Abbildung 5.1 gezeigten Zelle, welche das Quarzfenster umschließen, können dabei über kurze Schrauben separat verbunden werden. Somit ist die Gefahr verringert, das Fenster bei einem Wechsel der Photoelektrode zu beschädigen. Trotzdem ist ein Austausch der Scheibe bei Bedarf weiterhin ohne Probleme möglich.

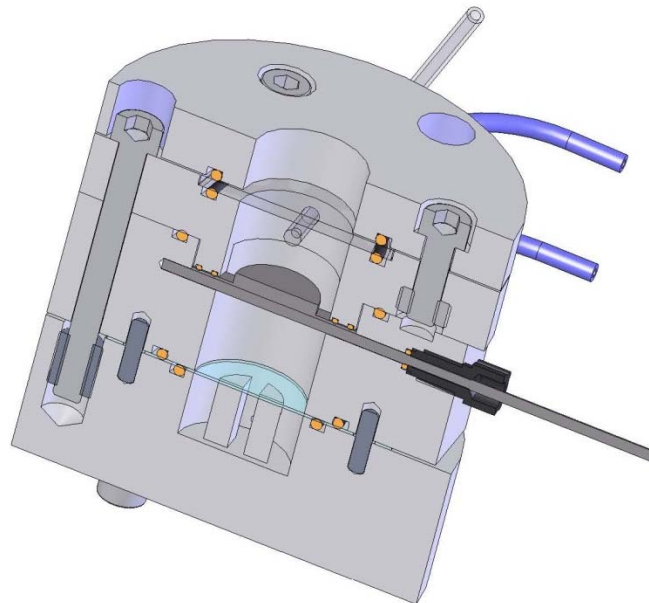


Abbildung 5.1: Modell der photoelektrochemischen Zelle (Querschnitt)

Die einzelnen Zellenbestandteile, welche aus Hart-PVC gefertigt wurden, sind in der folgenden Explosionszeichnung noch deutlicher zu erkennen.

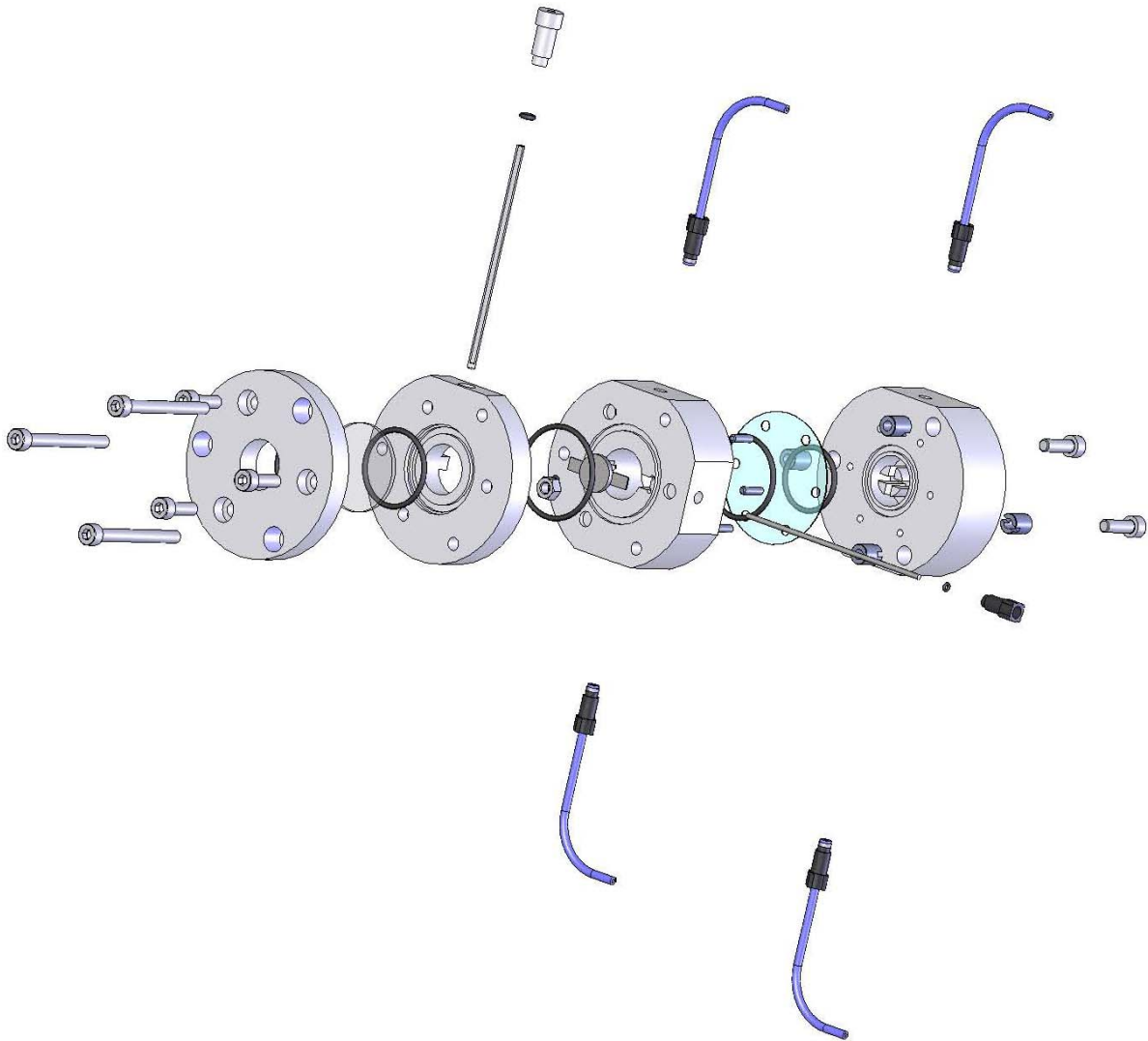


Abbildung 5.2: Modell der photoelektrochemischen Zelle (Explosionszeichnung)

Im Folgenden soll der Aufbau der photoelektrochemischen Zelle von links nach rechts in Abbildung 5.2 bzw. von oben nach unten in Abbildung 5.1 erklärt werden. Zwischen allen Einzelteilen wurden aufgrund ihrer guten Beständigkeit Viton-Dichtringe verwendet.

Die beiden ersten Zellenteile (Abbildung 5.3) können wie bereits zuvor erwähnt separat verbunden werden und umschließen das Quarzfenster. Zudem befindet sich an einer Hälfte eine Öffnung für die Ag/AgCl-Referenzelektrode (Abbildung 5.3 rechts).

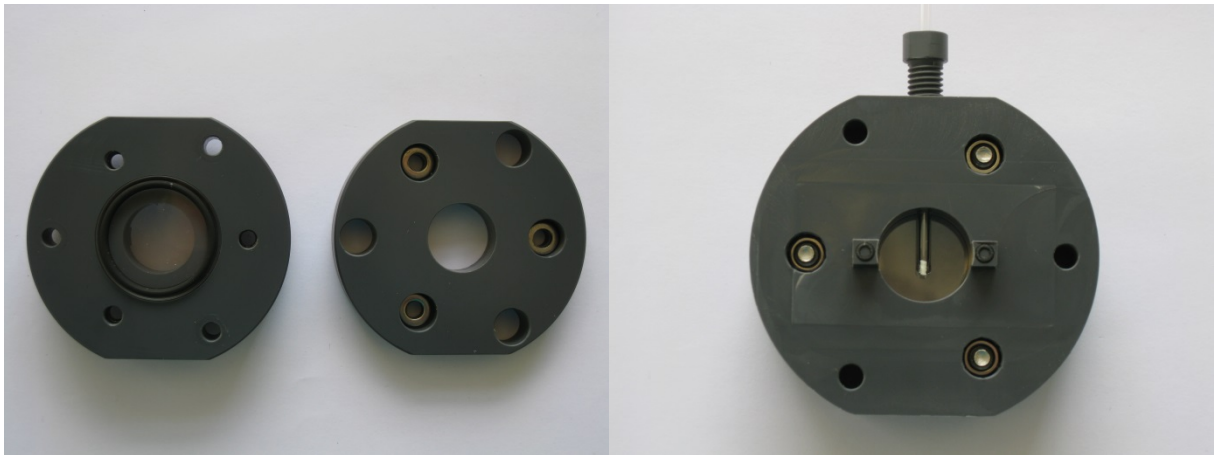


Abbildung 5.3: Teilstücke der PEC: Quarzfensterhalter

Es folgt der Zellenteil, in dem sich die Photoelektrode befindet. Da die verwendeten Photoelektroden, wie zuvor beschrieben, aus einem Titanplättchen mit entsprechender Katalysatorschicht bestehen, wurde ein Stück eines Titanbleches als Träger für die Elektrode ausgewählt. Die Elektrode wurde an zwei Stellen punktuell auf das Blech geschweißt und anschließend in die dafür vorgesehene Öffnung gelegt. Um eine elektrische Leitung nach außen zu gewährleisten, wurde ein Titanstab von der Seite in den Photoelektrodenraum geschoben. Die Stempel im darüber liegenden Zellenteil sorgen bei Verschraubung der Zelle dafür, dass das Titanblech mit der aufgeschweißten Elektrode fest auf den Titanstab gepresst wird (vgl. Abbildung 5.1 bzw. Abbildung 5.3 rechts), um einen geringen Kontaktwiderstand zwischen beiden Teilen zu gewährleisten.

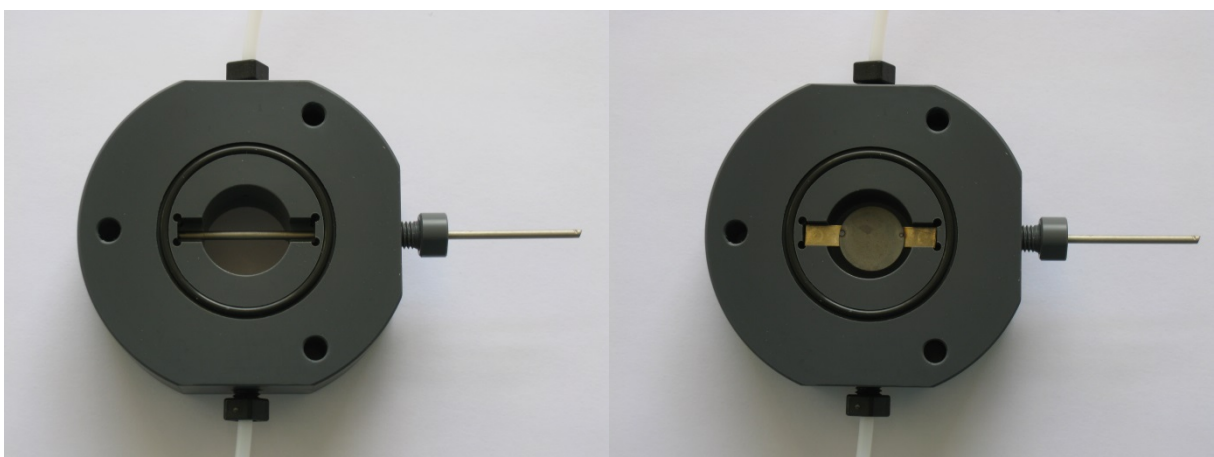


Abbildung 5.4: Teilstück der PEC mit (rechts) und ohne Photoelektrode (links)

Um die beiden Elektrodenräume voneinander zu trennen wurde zwischen den Elektrodenteil mit der Photoelektrode und den danach folgenden Teil eine ausgestanzte

Nafion-Membran positioniert. Kleine in den untersten Zellenteil eingebrachte Stifte verhindern dabei das Verrutschen der Membran. Um eine Wölbung der Membran zu vermeiden, wurden zudem in den untersten Zellenteil vier Stege gefräst. Die platiniierte Gegenelektrode wurde um diese Stege gewickelt und zur Stromableitung über ein kleines Loch nach außen geführt.

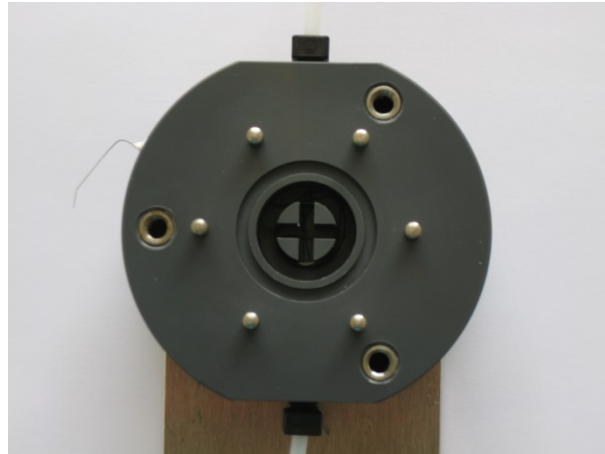


Abbildung 5.5: Teilstück der PEC (Gegenelektrodenraum)

Die gesamte Zelle wurde an einem Winkel befestigt, so dass sie in der Art aufgestellt werden kann, dass das Quarzfenster wie in Abbildung 5.6 senkrecht steht und eine Bestrahlung mit der verwendeten Xenonlampe möglich ist.

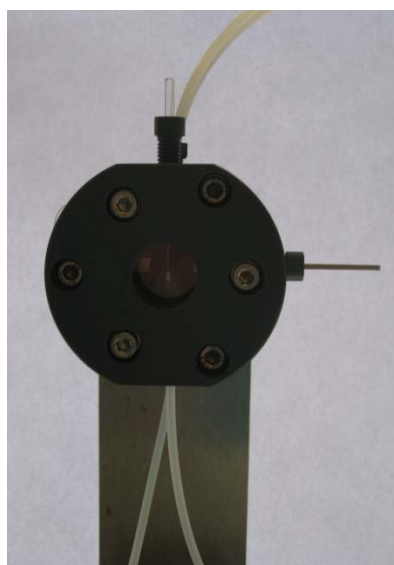


Abbildung 5.6: Gesamte Zelle an Halterung (stehend)

Der Elektrolyt (2-molare KOH) wurde über eine Schlauchpumpe durch die beiden Elektrodenräume geführt. Um die Zelle vollständig mit Elektrolyt zu füllen und Blasenansammlungen in der Zelle zu vermeiden, erfolgte der Durchfluss bei aufgestellter Zelle von unten nach oben.

5.2 Photoanoden

Wie bereits zuvor in Kapitel 3.4.3 beschrieben, wurde vor allen photoelektrochemischen Aktivitätsmessungen eine Impedanzmessung zur Bestimmung des hochfrequenten, ohmschen Widerstands in der Zelle durchgeführt. Dabei wurden durchgehend gute Werte zwischen etwa 0,1 und 0,3 Ω gemessen, welche zur IR-Korrektur des angelegten Potentials verwendet wurden. Zudem wurde die Ag/AgCl-Referenzelektrode regelmäßig gegen eine kommerzielle Elektrode abgeglichen, um Spannungsschwankungen an dieser Stelle auszuschließen und so ein definiertes und reproduziertes Arbeitselektrodenpotential zu gewährleisten.

Während Titandioxid seit Erfindung der Fujishima-Honda-Zelle zur photoelektrochemischen Wasserspaltung von unzähligen Arbeitsgruppen als Photoanode für die Wasseroxidation verwendet und optimiert wird, findet man bei einer Literaturrecherche in ISI lediglich einen Artikel, bei dem die Verwendung von Natriumtantalat-Elektroden beschrieben wird.^[218] Daher ist es besonders interessant zu versuchen, die gute Aktivität des Katalysators bei der Photokatalyse auf die Photoelektrochemie zu übertragen. Der besondere Vorteil der Verwendung einer photoelektrochemischen Zelle liegt dabei in der sofortigen räumlichen Trennung von gebildetem Wasserstoff und Sauerstoff. Zudem kann über Anlegen einer Spannung die Ausbeute an gebildetem Gas gesteigert werden. Außerdem kann durch den photoelektrochemischen Ansatz die Wasserspaltung bei geringeren Spannungen durchgeführt werden wie dies beim rein elektrochemischen Ansatz der Fall ist. Somit muss, ähnlich wie bei der Verwendung von Hilfsagenzien in der Photokatalyse, das verwendete Halbleiter-Material nicht in der Lage sein, beide Teilreaktionen der Wasserspaltung zu katalysieren. Im Fall der Verwendung des Photokatalysators als Photoanode muss lediglich das Valenzband positiver liegen als das Redoxpotential der Sauerstoffbildung. Wasserstoff wird wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben an der Gegenelektrode, in diesem Fall eine Platin-Elektrode, gebildet. Die Platin-Elektrode wurde gewählt, da es sich bei Platin um einen sehr guten elektrochemischen Wasserstoffentwicklungskatalysator handelt, der für diese Reaktion nur sehr geringe Überspannungen aufweist. So kann der Einfluss der Gegenelektrode auf die Vermessung der Photoanoden minimiert werden.

Zur Herstellung der Photoelektroden wurden wie in Kapitel 3.1.3.2 beschrieben, Titanplättchen verwendet. Abbildung 5.7 zeigt Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen eines solchen Plättchens, welches in gleicher Weise vorbehandelt wurde wie alle hergestellten Photoelektroden.

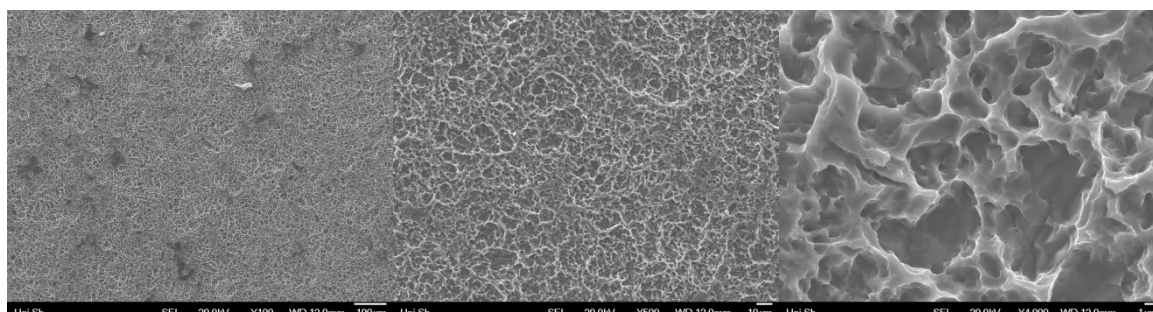


Abbildung 5.7: REM-Bilder eines vorbehandelten Titan-Plättchens

5.2.1 Natriumtantalat/Titandioxid-Elektroden

Erste Ansätze zur Aufbringung des Natriumtantalats auf die Titanplättchen bauten auf einer Sol-Gel-Beschichtung mit Titandioxid auf. Dabei wurden zuvor nach dem üblichen Sol-Gel-Verfahren synthetisierte Natriumtantalat-Partikel einem Titansol (Kapitel 3.1.3.2) mittels Ultra Turrax beigemischt. Somit handelt es sich bei diesem Ansatz um ein Mischkatalysatorsystem aus TiO_2 und NaTaO_3 . Es wurden dabei drei Ansätze für das Sol verwendet, wobei, die molaren Verhältnisse von Titan zu Tantal variiert wurden. Diese Verhältnisse sowie die jeweilige Konzentration von Titan sind in Tabelle 5.1 angegeben.

Tabelle 5.1: molare Ti:Ta-Verhältnisse und Ti-Konzentrationen für Sol-Ansätze

Ansatz-Nr.	Ti:Ta	c(Ti) [mol/L]
1	2:1	0,019
2	1:1	0,014
3	1:2	0,009

Von jedem Ansatz wurden Elektroden mit zwei, vier, sechs und acht Schichten hergestellt. Nach Auftrag jeder Schicht (50 μL mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette) wurde diese an der Luft getrocknet bevor eine weitere Schicht aufgetragen wurde. Nach jeweils zwei Schichten kamen die Elektroden für 10 Minuten in einen Ofen, der konstant auf 200°C gehalten wurde und

sofort anschließend in einen Ofen mit 400°C. Abschließend wurden alle Elektroden eine Stunde lang bei 450°C kalziniert.

Zur Charakterisierung wurden die hergestellten Photoelektroden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Als Beispiel ist in Abbildung 5.8 das Diffraktogramm der Elektrode gezeigt, auf der zwei Schichten von Sol-Ansatz 1 aufgebracht wurden.

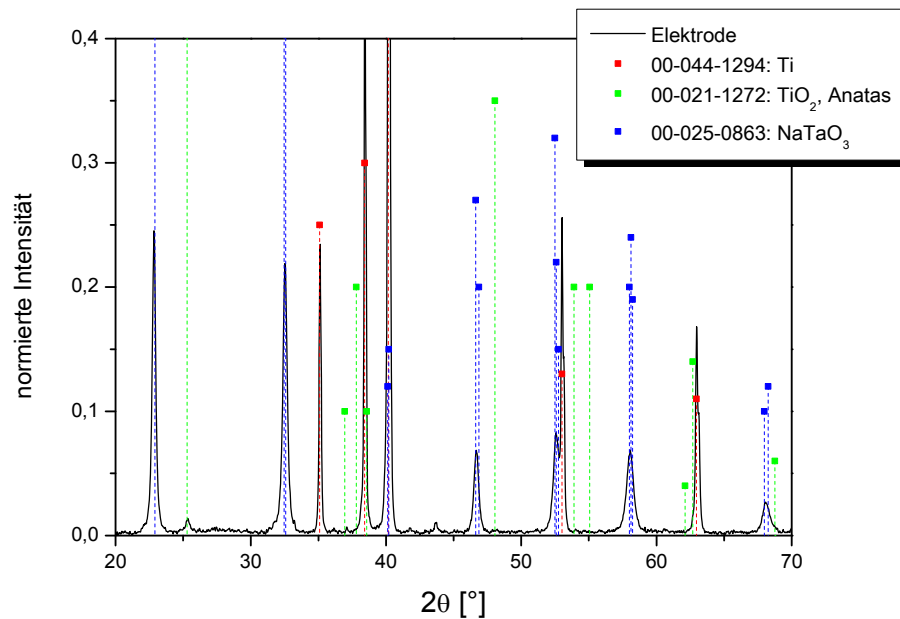


Abbildung 5.8: Röntgendiffraktogramm einer NaTaO₃/TiO₂/Ti-Elektrode

Neben den Reflexen des Untergrundmaterials Titan, konnte Natriumtantalat und Titandioxid in Anatas-Modifikation identifiziert werden. Der (002)-Reflex von Titan wurde für alle Photoelektroden zur Korrektur der relativen Intensität verwendet. Zu beachten ist hier die Höhe der Natriumtantalat-Reflexe im Gegensatz zu den kleinen Titandioxidreflexen.

Abbildung 5.9 zeigt die rasterelektronenmikroskopischen Bilder der Elektrode. Im Gegensatz zum unbeschichteten Titanplättchen in Abbildung 5.7 sind deutlich agglomerierte Partikel auf der Oberfläche zu erkennen.

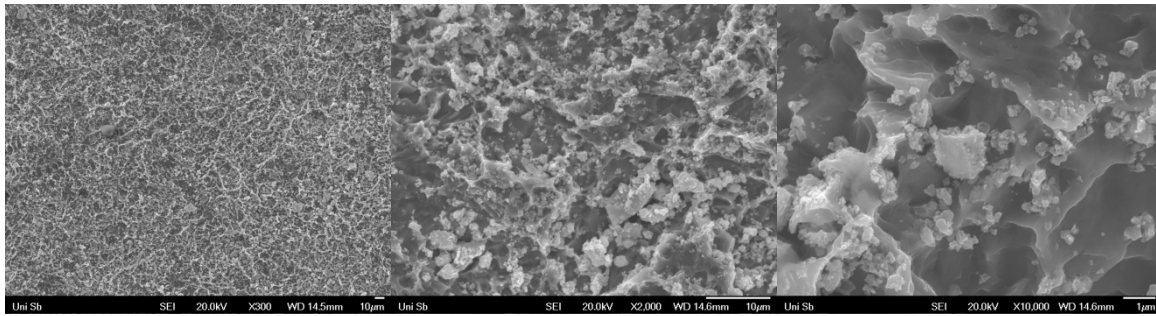


Abbildung 5.9: REM-Bilder einer $\text{NaTaO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Elektrode

Abbildung 5.10 zeigt die photoelektrochemischen Messungen der Photoelektroden-Reihe mit angelegten Potentialen von 0 bis 0,7 V vs. Ag/AgCl.

Während jeder Potentialstufe wurde nach der Hälfte der Messzeit (in diesem Fall jeweils nach 30 Sekunden) die Bestrahlung der Photoelektroden gestartet. Somit wird während der ersten 30 Sekunden der rein elektrochemisch erzeugte Strom und in den letzten 30 Sekunden eine Summe aus diesem elektrochemisch erzeugten Strom und dem auftretenden Photostrom gemessen. Es ergeben sich für alle Elektroden sehr schöne Stufen mit konstantem Stromniveau. Ab 0,7 V vs. Ag/AgCl setzt auch die elektrochemische Elektrolyse ohne Bestrahlung mit UV-Licht ein.

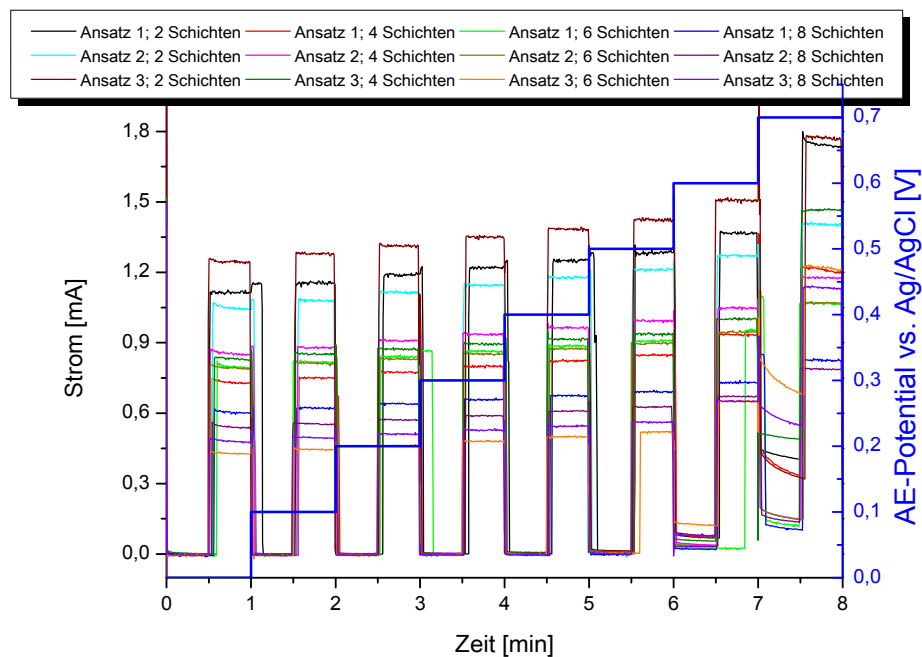


Abbildung 5.10: Photoelektrochemische Messungen an $\text{NaTaO}_3/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Elektroden

Zum Vergleich der verschiedenen Photoelektroden ist die Auftragung des Photostroms, welcher sich als Differenz aus den Strömen mit und ohne Bestrahlung ergibt, gegen das angelegte Potential (Abbildung 5.11) übersichtlicher.

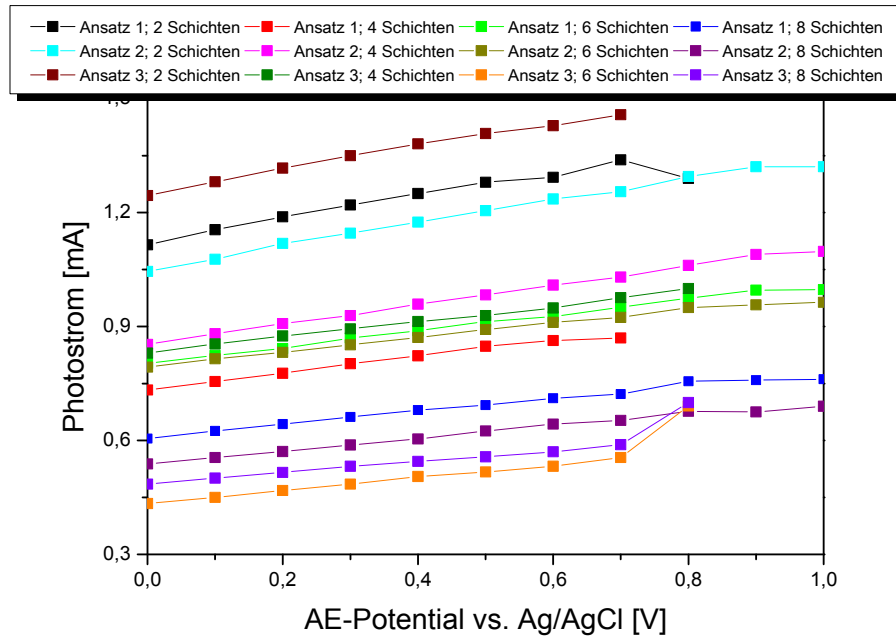


Abbildung 5.11: Photoströme von NaTaO₃/TiO₂/Ti-Elektroden

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Elektroden mit nur zwei Katalysatorschichten mit Abstand am effizientesten sind. Für diese Photoelektroden gilt zudem, dass ein höherer Anteil an Natriumtantalat (Ansatz 3) von Vorteil ist. Generell ist der Trend zu verzeichnen, dass der Photostrom mit steigender Zahl an Katalysatorschichten sinkt. Neben dem größeren Absolutwert des Photostroms steigt somit auch die spezifische Aktivität der Photoanoden mit geringerer Schichtanzahl deutlich an. Diese spezifische Aktivität beschreibt die Menge an entwickelter Sauerstoffmenge pro Milligramm eingesetztem Katalysator.

Es ist möglich, dass bei mehreren Schichten die Natriumtantalat-Partikel nach unten absinken und mit einer Titandioxid-Schicht bedeckt sind. Dies könnte ein Grund für die verbesserte Aktivität bei geringerer Schichtdicke sein.

Mit zunehmendem Potential steigen die Photoströme aller gemessenen Photoelektroden linear an. Bei hohen Potentialen kommt es dabei vermutlich zu Schwankungen aufgrund von Gasblasenbildung an den Elektroden.

Für die aktivste Photoelektrode ergibt sich bei einem Potential von 0 V vs. Ag/AgCl ein Photostrom von etwa 1,25 mA, was einer Wasserstoffbildungsrate von 0,6 mL/h an der

Platinelektrode entspricht. Es sei hier erwähnt, dass die Fläche der verwendeten Photoelektroden lediglich $1,77 \text{ cm}^2$ betrug.

5.2.2 Natriumtantalat-Elektroden

Der Nachteil der Methode der Beimischung von Natriumtantalat-Partikeln zum Titansol liegt darin, dass die gemessene Aktivität auf beide Arten von Photokatalysatoren zurückzuführen sein könnte, auch wenn laut Röntgendiffraktogramm nur ein geringer Anteil an Titandioxid auf der Oberfläche der Elektrode vorhanden ist. Es kann also nicht direkt auf die photoelektrochemische Aktivität des Natriumtantalats zurückgeschlossen werden. Daher war es notwendig, Natriumtantalat als geschlossene Schicht auf die Titanplättchen aufzubringen und gleichzeitig eine ausreichend gute Leitfähigkeit zu erhalten. Bei Verwendung der gleichen Sol-Gel-Rezeptur wie bei der Herstellung der photokatalytischen Partikel (Kapitel 3.1.3), kam es bei der Kalzinierung der Elektroden, auch bei langsamen Aufheizen des Ofens, zu einem starken Aufwölben der Schicht, die letztendlich aufplatzte. Als Grund dafür kann der Wassergehalt des Sols angegeben werden, der beim Erhitzen der Elektroden zu einer Gasentwicklung führt. Folglich wurden für die weitere Synthese von Elektroden alle Reagenzien in Ethanol gelöst, um ein Verdampfen des Lösemittels vor der Wärmebehandlung zu gewährleisten.

Beim den ersten Versuchen des Auftrags einer Natriumtantalat-Schicht, entstand bei der Trocknung an Luft zunächst ein homogener Gel-Überzug. Bei der Kalzinierung allerdings bildeten sich deutlich sichtbare Kristalle auf der Elektrodenoberfläche aus. Offensichtlich war hier die Dichte an Kristallen auf der Oberfläche zu hoch, so dass sich Agglomerate bildeten. Es war daher zu vermuten, dass eine Verdünnung des Sols zu homogeneren Schichten führen könnte.

In einer ersten Versuchsreihe wurde ein Natriumtantal-Sol mit einer Konzentration an Natrium und Tantal von $0,05 \text{ mol/L}$ verwendet und damit Elektroden mit ein bis sechs Schichten an Natriumtantalat hergestellt. Dabei wurde jede einzelne Schicht zuerst an Luft getrocknet, anschließend je 10 Minuten bei 250°C und 500°C . Nach Auftrag aller Schichten wurden die Elektroden eine weitere Stunde lang bei 500°C kalziniert.

Röntgendiffraktometrie-Analysen der Elektroden zeigten eindeutig die Titan-Reflexe des Untergrundmaterials und Reflexe von Natriumtantalat. Titandioxid-Reflexe tauchten im Diffraktogramm nicht auf. Offensichtlich konnte also durch eine geschlossene Gel-Schicht eine Bildung von Titandioxid durch Oxidation der Titanoberfläche des Trägers erfolgreich

verhindert werden. Abbildung 5.12 zeigt dieses Verhalten bereits am Beispiel der Elektrode mit nur einer Schicht an Natriumtantalat.

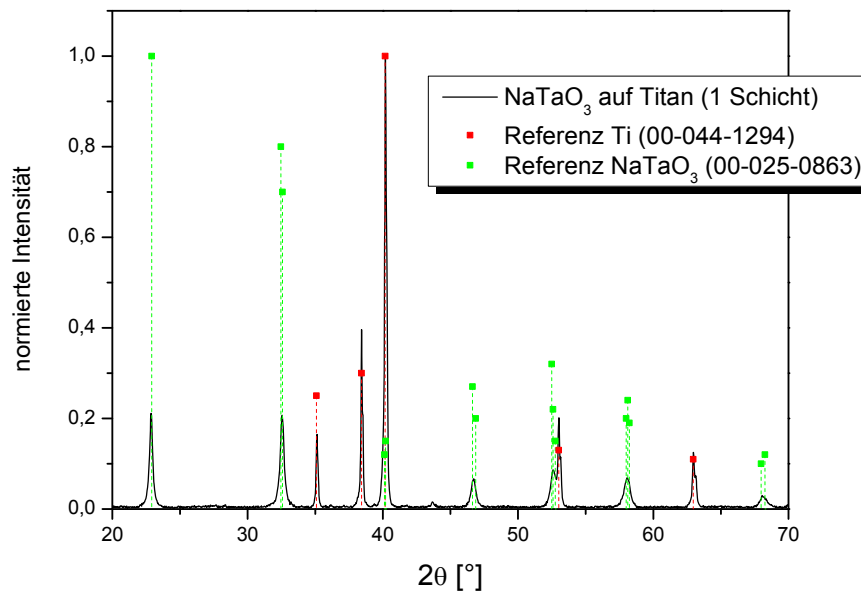


Abbildung 5.12: Diffraktogramm von NaTaO_3/Ti -Elektrode (eine Schicht, 0,05 mol/L-Sol)

Sieht man sich die Rasterelektronenmikroskopie-Bilder einer solchen Elektrode an (Abbildung 5.13), ist deutlich der Unterschied zum reinen Titanplättchen in Abbildung 5.7 zu erkennen. Es bildet sich eine weitgehend durchgängige Schicht, die allerdings immer wieder Risse aufweist. Für die Absorption des UV-Lichts könnten diese Risse von Vorteil sein, da eine größere Oberfläche zur Strahlungsabsorption zur Verfügung steht. Außerdem ist eine solche "mud-cracked"-Struktur für eine katalytische Umsetzung ebenfalls von Vorteil, wie bereits von Chen gezeigt wurde.^[211]

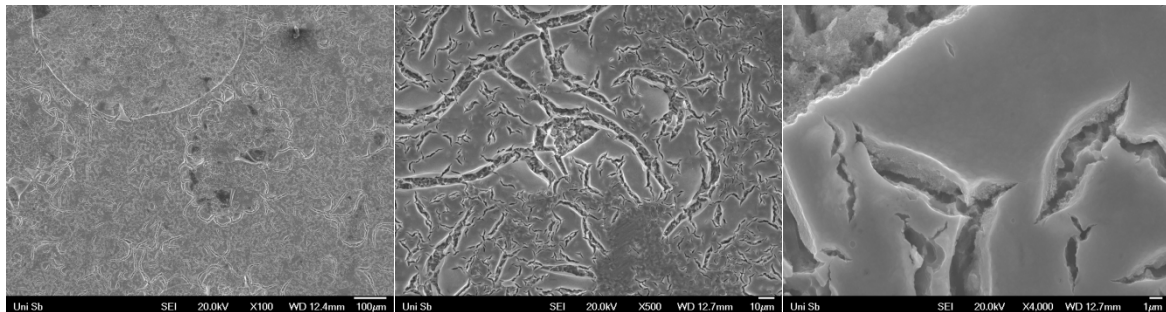


Abbildung 5.13: REM-Bilder einer mit NaTaO_3 beschichteten Ti-Elektrode

Abbildung 5.14 zeigt die photoelektrochemischen Messungen an den Elektroden, wobei das Potential stufenweise von 0 auf 1,0 V vs. Ag/AgCl erhöht wurde. Zur besseren

Übersichtlichkeit ist in der oberen Abbildung nur der Bereich bis 0,7 V gezeigt und in der unteren Abbildung der Bereich zwischen 0,6 und 1,0 V. Wiederum wurde während jeder Potentialstufe nach der Hälfte der Zeit die Bestrahlung der Elektrode gestartet und der sich daraus ergebende Photostrom beobachtet.

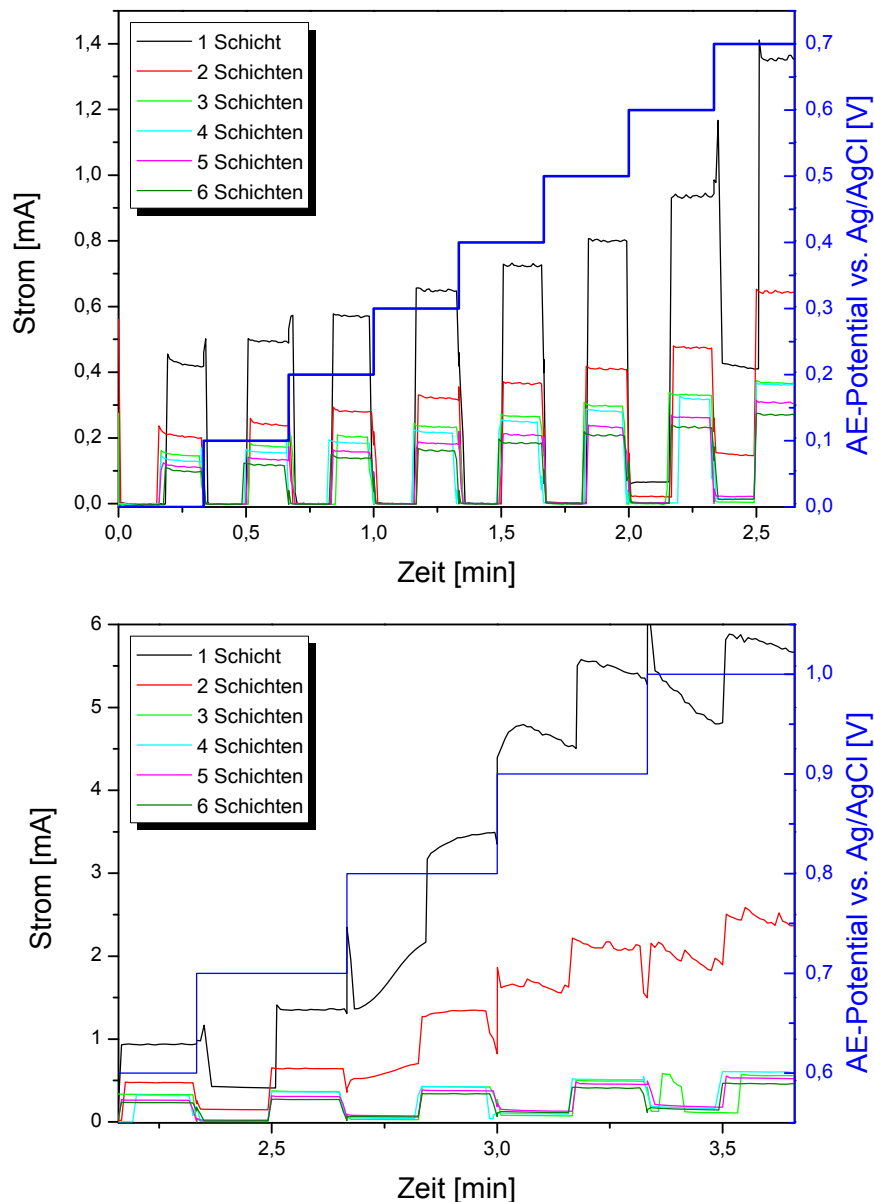


Abbildung 5.14: Photoelektrochemische Messung an NaTaO_3/Ti -Elektroden mit unterschiedlicher Schichtzahl

Alle Photoelektroden sprechen auf das UV-Licht an und es ist dementsprechend ein Photostrom zu beobachten. Dadurch wurde eindeutig nachgewiesen, dass es möglich ist, Natriumtantalat trotz der großen Bandlücke und der damit verbundenen geringen Leitfähigkeit, als photoelektrochemische Schicht auf Elektroden zu verwenden.

Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass die Stromausbeute wie zuvor mit ansteigender Anzahl an Natriumtantalat-Schichten abnimmt. Auch hier sei wieder auf die bessere spezifische Aktivität bei geringerer Schichtzahl hingewiesen. Besonders beim Wechsel von ein auf zwei Schichten, ist ein starker Einbruch der photoelektrochemischen Aktivität zu verzeichnen. Ohne Bestrahlung mit UV-Licht ist bis zu einem Arbeitselektrodenpotential von 0,5 V vs. Ag/AgCl kein Strom vorhanden. Ab 0,6 V ist für die Elektroden mit ein bzw. zwei Schichten an Natriumtantalat ein Dunkelstrom zu erkennen, welcher sich für die weiteren Potentialstufen, vor allem für die Elektrode mit nur einer Schicht, stark erhöht. Für alle anderen Elektroden ist nur ein sehr geringer Dunkelstrom bei den höchsten Spannungen zu erkennen. Offensichtlich ist hier die Leitfähigkeit schon so stark erniedrigt, dass die elektrochemische Elektrolyse von Wasser durch den auftretenden ohmschen Spannungsabfall gehemmt ist. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass eine weitgehend durchgängige Schicht von Natriumtantalat auf dem Titanplättchen erhalten wurde.

Eine Auftragung der Photoströme gegen das angelegte Potential (Abbildung 5.15) zeigt, dass diese mit steigendem Potential linear ansteigen. Die etwas unterschiedliche Lage der Messpunkte bezüglich des Potentials ergibt sich hierbei durch eine Korrektur, die aufgrund des veränderten Potentials der Referenzelektrode nötig wurde. Die Knicke, die für die Elektroden mit ein und zwei Natriumtantalat-Schichten bei hohen Potentialen zu erkennen sind, sind dadurch zu erklären, dass sich in diesen Fällen anders als bei geringeren Potentialen während der Messzeit kein konstanter Stromwert einstellte aufgrund von Gasblasenbildung an den Elektroden einstellte.

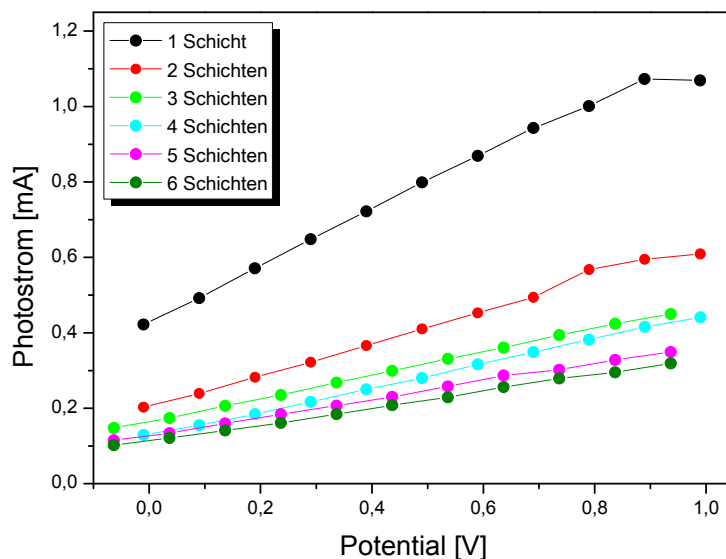


Abbildung 5.15: Photoströme von NaTaO_3/Ti -Elektroden mit variabler Schichtzahl

Der Photostrom der besten Elektrode mit nur einer aufgetragenen Katalysatorschicht beträgt bei 0 V vs. Ag/AgCl etwa 0,42 mA, was einer Wasserstoffbildung von 0,19 mL/h entspricht. Bei 0,9 vs. Ag/AgCl beträgt die Wasserstoffbildung bereits 0,48 mL/h.

Aufgrund der Tatsache, dass bei einem Auftrag eines 0,05 mol/L-Sols immer noch Kristalle auf der Elektrode erkennbar waren, wurde eine weitere Versuchsreihe mit verdünnteren (0,025, 0,017, 0,010 und 0,007 mol/L) Solen durchgeführt. Die entstandenen Elektroden wiesen eine gleichmäßigere Schicht auf.

Vor allem beim Auftrag von nur einer Schicht traten jedoch im Röntgendiffraktogramm neben den Titan- und Natriumtantalat-Reflexen sehr kleine Rutil-Reflexe des Titandioxids auf. Wahrscheinlich war bei diesen geringen Konzentrationen die Natriumtantalat-Schicht nicht mehr komplett ausgebildet, so dass stellenweise das Titan-Untergrundmaterial oxidiert werden konnte. Die folgende Abbildung zeigt einen entsprechenden Ausschnitt aus dem Diffraktogramm der Elektrode mit einer Schicht des 0,025 mol/L-Sols. Interessant ist zu erwähnen, dass im Gegensatz zur hier gezeigten Rutilbildung bei der Oxidation des Titans, bei der Sol-Gel-Beschichtung mit Titansol (vgl. Abbildung 5.8) ausschließlich Titandioxid in Anatas-Modifikation entsteht.

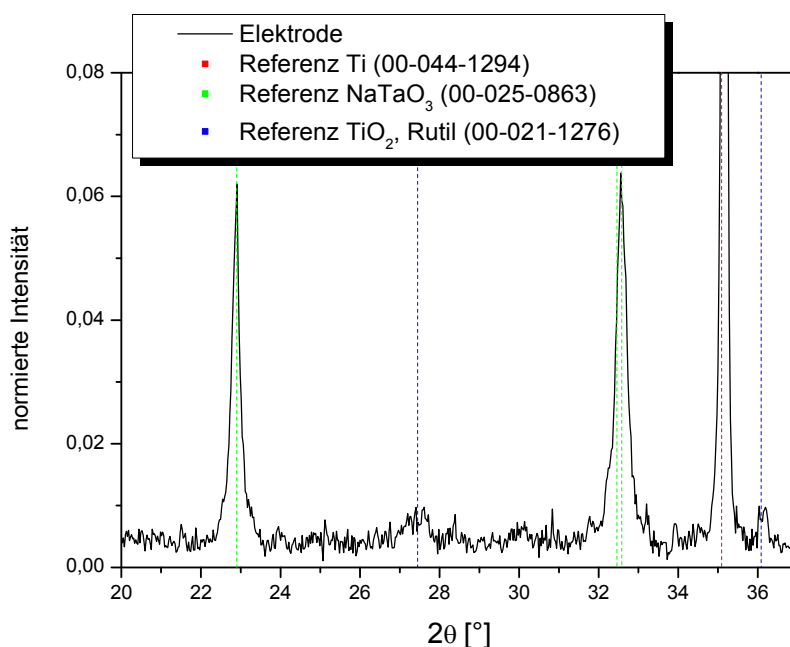


Abbildung 5.16: XRD-Messung einer NaTaO_3/Ti -Elektrode (eine Schicht, 0,025 mol/L-Sol)

Abbildung 5.17 zeigt die photoelektrochemischen Messungen von Elektroden, die mit ein oder zwei Schichten der verdünnten Sole versehen wurden. Zur besseren Übersichtlichkeit

sind nur die Stufen bei 0 und 0,1 V vs. Ag/AgCl gezeigt. Im unteren Teil der Abbildung sind die gemessenen Photoströme gegen das angelegte Potential aufgetragen.

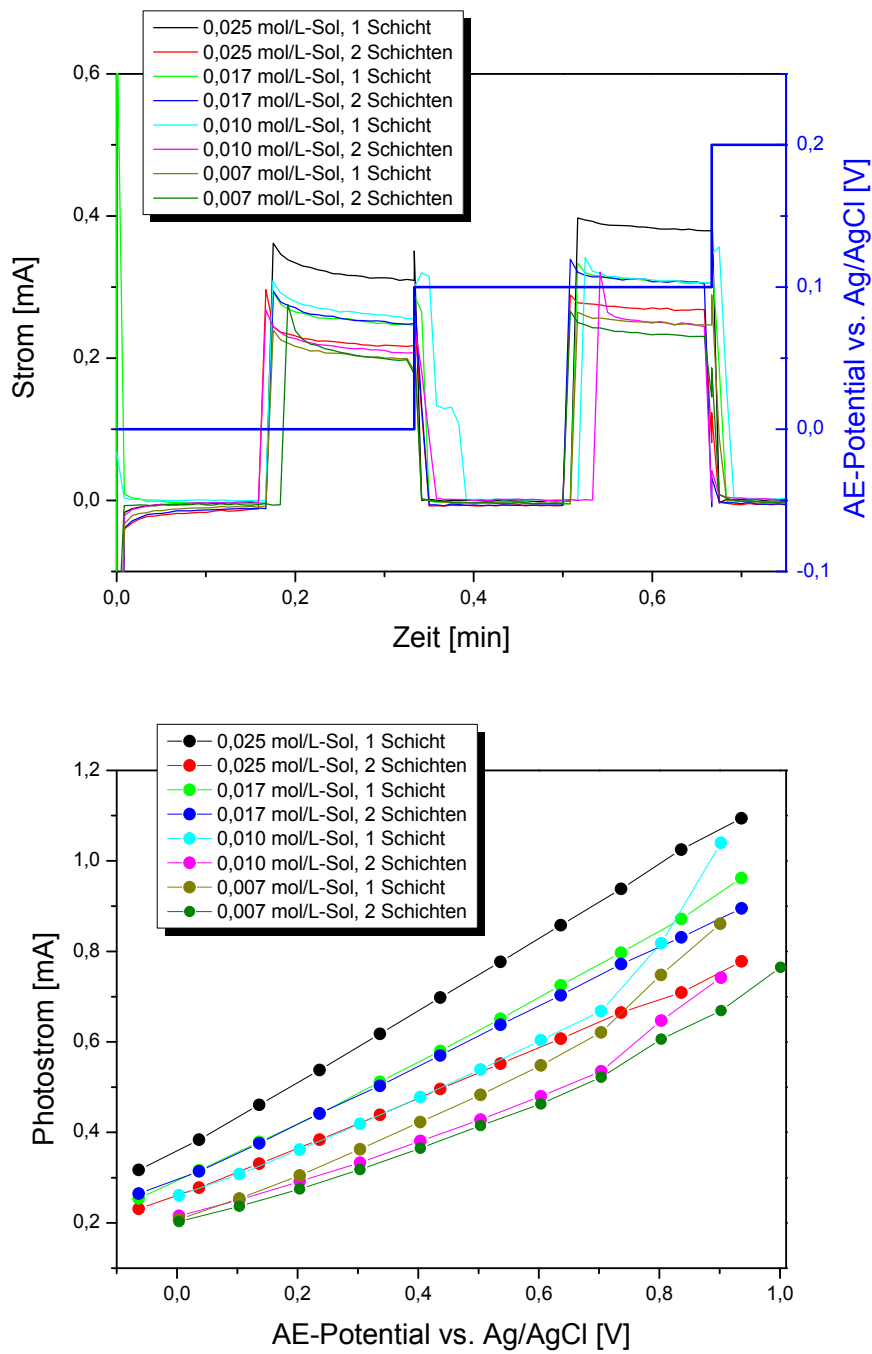


Abbildung 5.17: Photoelektrochemische Messungen an mit NaTaO_3 beschichteten Elektroden (verdünnte Sole)

Wiederum wird der allgemeine Trend bestätigt, dass Elektroden mit nur einer Schicht an Sol aktiver sind, sowohl bezüglich der Gesamtaktivität als auch bezüglich der spezifischen Aktivität. Außerdem verringern sich die Photoströme zu den verdünnteren Natriumtantal-Solen hin. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass tatsächlich NaTaO_3 die photoelektrochemisch aktive Komponente ist.

Im Folgenden sind abschließend Messungen einer Photoelektrode gezeigt, auf welcher eine Schicht NaTaO_3 aufgebracht wurde. Die Konzentration des Natriumtantals betrug wieder $0,05 \text{ mol/L}$. Es ist klar zu erkennen, dass bei wiederholenden Messungen, die unmittelbar nacheinander stattfinden, der beobachtete Photostrom steigt. Offensichtlich ist trotz elektrochemischer Vorbehandlung der Photoelektroden eine weitere Steigerung durch Bestrahlung mit UV-Licht möglich. Es liegt also eine Art Einlaufverhalten vor.

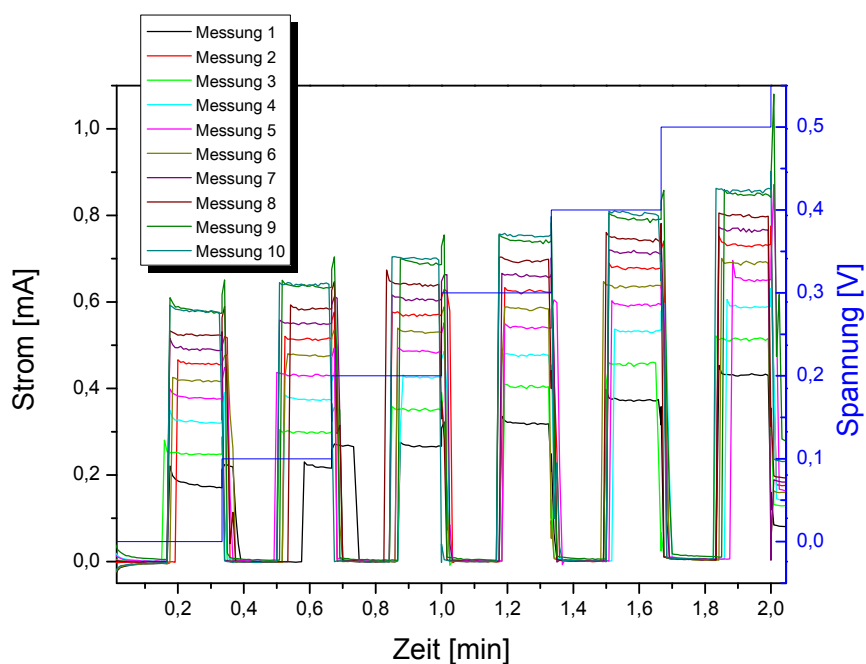


Abbildung 5.18: Wiederholte photoelektrochemische Messungen an NaTaO_3/Ti -Elektrode

Dies könnte der Grund für die geringere Aktivität der reinen Natriumtantalat-Elektroden im Vergleich zu den gemischten Natriumtantalat/ TiO_2 -Elektroden sein. Im Unterschied zu den gemischten Elektroden, welche schon zuvor für erste photoelektrochemische Messungen verwendet wurden, handelt es sich bei den reinen Natriumtantalat-Elektroden um frisch hergestellte Katalysator-Elektroden. Es soll noch erwähnt werden, dass alle Natriumtantalat-beschichteten Elektroden der gleichen thermischen und elektrochemischen Vorbehandlung unterzogen wurden. Die durchgeführten Messungen sind also durchaus miteinander vergleichbar.

Ein weiterer Grund könnte natürlich auch in der Aktivität des Titandioxids liegen, welches als aktives Katalysatormaterial für die Wasseroxidation bekannt ist.

5.2.3 Fazit

Es wurde eine photoelektrochemische Zelle entwickelt, die durch die modulare Bauweise sehr gut für die schnelle Messung von unterschiedlichen Elektroden geeignet ist und zudem einen geringen elektrischen Widerstand aufweist. Wasserstoff und Sauerstoff werden in dieser Zelle getrennt gebildet und über den Elektrolyten aus der Zelle transportiert, wo sie dann gesammelt werden können.

Durch Variation der Synthese von Katalysatorschichten auf Titanelektroden konnte eindeutig gezeigt werden, dass Natriumtantalat trotz der großen Bandlücke als Photoanode für die photoelektrochemische Sauerstoffbildung genutzt werden kann. Dabei sind geringe Schichtdicken von Vorteil, bezüglich der absoluten und erst recht bezüglich der spezifischen Aktivität. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich die Verwendung verdünnter Sole positiv auf die Homogenität und die Aktivität der beschichteten Elektroden auswirkt. Die photoelektrochemische Aktivität steigert sich mit UV-Bestrahlung, es erfolgt also eine Aktivierung der Katalysatorschicht durch die Anregung mit elektromagnetischer Strahlung.

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurde die photo(elektro)katalytische Wasserspaltung an Halbleiter-Katalysatoren ausgehend von dem im UV-Licht aktiven Natriumtantalat untersucht.

Der erste thematische Teil der Arbeit behandelt die photokatalytische Wasserspaltung an Halbleiterpartikeln. Bezüglich der Synthese dieser Photokatalysatorpartikel konnte dabei das Sol-Gel-Verfahren als die mit Abstand beste Methode identifiziert werden. Im Gegensatz zu über Hydrothermal- und Festphasensynthese hergestellten Photokatalysatoren weisen Sol-Gel-Partikel eine deutlich geringere Partikelgröße und somit eine größere aktive Oberfläche auf, was sich grundsätzlich positiv auf die photokatalytische Aktivität auswirkt. Dem kommerziellen P-25 ist dieser Photokatalysator deutlich überlegen. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Aktivität des Sol-Gel-Katalysators selbst nach einigen Stunden Bestrahlung nicht geringer wird.

Neben der kompletten photokatalytischen Wasserspaltung wurde zudem die Wasserstoffbildungsreaktion als Teilreaktion untersucht, indem der Reaktionsmischung Alkohole zugegeben wurden, die anstelle des Wassers oxidiert wurden. Eine Untersuchung verschiedener Oxidationsreaktionen (Zugabe von unterschiedlichen Alkoholen) zeigte, dass grundsätzlich kurzkettige Alkohole besser als Redoxreagenzien geeignet sind. Dies ist zum einen in der besseren Löslichkeit der kürzeren Alkohole zu begründen, zum anderen in der leichteren Bildung von CO_2 .

Ein besonderer Vorteil der verwendeten Messmethoden (sowohl für den Brennstoffzellensensor als auch für den Wärmeleitfähigkeitsdetektor) für den bei der Photoreaktion gebildeten Wasserstoff ist, dass eine geringfügige Änderung im Katalysatorsystem sich sofort im Messsignal bemerkbar macht. Dies wurde vor allem bei der Photodeposition von Metallen deutlich, die während der photokatalytischen Aktivitätsmessung abgeschieden wurden. Es konnte eindeutig eine Verbesserung der Aktivität durch eine Beladung des Natriumtantalats mit Gold oder Platin festgestellt werden, Silber verminderte hingegen die Aktivität.

Zusätzlich zum reinen Natriumtantalat-Katalysator wurden mit verschiedenen Gehalten an Fremdatomen dotierte Katalysatoren hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften, ihren strukturellen Eigenschaften und ihrer photokatalytischen Aktivität untersucht. Von diesen

Dotierungen ist vor allem Wolfram hervorzuheben, welches nachweislich in das Natriumtantalat-Gitter eingebaut wurde und zu einer geringeren Kristallitgröße des Oxids führte. Mit 10% Fremdatomanteil konnte hier die komplette Wasserstoffspaltung gut katalysiert werden, für die reine Wasserstoffbildungsreaktion war die Dotierung allerdings von Nachteil. Hier könnte in weiterführenden Arbeiten versucht werden, den Katalysator weiter zu optimieren. Da eine Wolfram-Dotierung die Lichtabsorption im sichtbaren Licht nicht signifikant verbessert, wäre es denkbar durch eine Kombination von Dotierungen oder eine Sensibilisierung die Absorptionseigenschaften zu optimieren.

Neben Natriumtantalat wurden mit einer analogen Sol-Gel-Synthese die entsprechenden Kalium- und Lithiumtantalate hergestellt. Diese sind für die komplette Wasserspaltung sogar noch etwas aktiver als Natriumtantalat, für die Teilreaktion der Wasserstoffbildung ist allerdings Natriumtantalat überlegen.

Im zweiten thematischen Teil der Arbeit wurde das nachweislich aktive Natriumtantalat erfolgreich als Photoanode in einer photoelektrochemischen Zelle verwendet. Die verwendete Zelle wurde dabei eigens für diese Messungen entwickelt und wies einen geringen elektrischen Widerstand auf. Der besondere Vorteil der photoelektrochemischen Spaltung von Wasser ist die räumlich getrennte Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff. Eine aufwendige nachgeschaltete Trennung der Gase entfällt also.

Da im ersten Teil der Arbeit gezeigt wurde, dass Natriumtantalat sehr gut die Wasserstoffbildungsreaktion katalysiert, wäre es für weiterführende Studien interessant, dieses Material statt als Photoanode als Photokathode zu testen. Ebenso könnten wie für Natriumtantalat-Partikel beschrieben, auch die Zusammensetzung und Eigenschaften der Katalysatorschicht optimiert werden.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass die photo(elektro)katalytische Wasserspaltung ein sehr spannendes Forschungsgebiet ist, das viel Raum für die Entwicklung neuer und die Optimierung bekannter Photokatalysatoren lässt und bei einer Steigerung der Effizienz die Energiegewinnung revolutionieren könnte.

7 ANHANG

7.1 Literaturverzeichnis

- [1] R. L. Orbach, *Rep. Prog. Phys.* **2011**, *74*, 112801.
- [2] A. Tacca, L. Meda, G. Marra, A. Savoini, S. Caramori, V. Cristino, C. A. Bignozzi, V. Gonzalez Pedro, P. P. Boix, S. Gimenez, J. Bisquert, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 3025.
- [3] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, **2001**.
- [4] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter De Gruyter, **2004**.
- [5] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, **2005**.
- [6] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, **1995**.
- [7] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- [8] A. Mills, S. LeHunte, *J. Photochem. Photobiol. -Chem.* **1997**, *108*, 1.
- [9] A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, **1999**.
- [10] R. Groß, A. Marx, *Festkörperphysik*, Oldenbourg, **2012**.
- [11] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, Oldenbourg, **2009**.
- [12] W. Schatt, *Werkstoffwissenschaft*, Wiley-VCH, **2003**.
- [13] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367.
- [14] W. Doerffler, K. Hauffe, *J. Catal.* **1964**, *3*, 171.
- [15] A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi* **1969**, *72*, 108.
- [16] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [17] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis - Science and Technology*, Springer, **2002**.
- [18] B. Kaiser, D. Fertig, J. Ziegler, J. Klett, S. Hoch, W. Jaegermann, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 3053.
- [19] H. M. Chen, C. K. Chen, R.-S. Liu, L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5654.
- [20] H.-Y. Lin, H.-C. Yang, W.-L. Wang, *Catal. Today* **2011**, *174*, 106.
- [21] A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, *Catal. Lett.* **2006**, *108*, 6.
- [22] A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, *Appl. Catal. B-Environ.* **2013**, *136*, 89.
- [23] K. Maeda, A. Xiong, T. Yoshinaga, T. Ikeda, N. Sakamoto, T. Hisatomi, M. Takashima, D. Lu, M. Kanehara, T. Setoyama, T. Teranishi, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4096.
- [24] F. F. Wang, Z. Zheng, F. L. Jia, *Mater. Lett.* **2012**, *71*, 141.
- [25] M. Kitano, M. Hara, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 627.
- [26] F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 35.
- [27] M. Kawai, T. Kawai, S. Naito, K. Tamaru, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *110*, 58.
- [28] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer, **1996**.
- [29] [Http://www.helmholtz-Berlin.de/media/media/oea/bildarchiv/forschung/solar/sonnenspektrum.jpg](http://www.helmholtz-Berlin.de/media/media/oea/bildarchiv/forschung/solar/sonnenspektrum.jpg) (07.12.2013), **2013**.
- [30] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 229.
- [31] D. F. Wang, Z. G. Zou, J. H. Ye, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3255.
- [32] A. Kudo, M. Steinberg, A. Bard, A. Champion, M. Fox, T. Mallouk, S. Webber, J. White, *Catal. Lett.* **1990**, *5*, 61.
- [33] H. Kato, A. Kudo, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *295*, 487.
- [34] D. W. Hwang, H. G. Kirn, J. S. Lee, J. Kim, W. Li, S. H. Oh, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2093.

- [35] H. Kisch, L. Zang, C. Lange, W. F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3201.
- [36] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W. F. Maier, *Appl. Catal. B Environ.* **2001**, *32*, 215.
- [37] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891.
- [38] R. Bickley, T. Gonzalezcarreno, J. Lees, L. Palmisano, R. Tilley, *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 178.
- [39] J. H. Park, O. O. Park, S. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 163106.
- [40] M. D. Hernandez-Alonso, F. Fresno, S. Suarez, J. M. Coronado, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1231.
- [41] H. M. Luo, T. Takata, Y. G. Lee, J. F. Zhao, K. Domen, Y. S. Yan, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 846.
- [42] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* **2001**, *203*, 82.
- [43] A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- [44] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33.
- [45] H. Z. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3481.
- [46] M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, *Appl. Catal. -Gen.* **2007**, *325*, 1.
- [47] T. L. Thompson, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4428.
- [48] Y. Matsumoto, J. Kurimoto, Y. Amagasaki, E. Sato, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 2148.
- [49] Y. Matsumoto, T. Shimizu, E. Sato, *Electrochimica Acta* **1982**, *27*, 419.
- [50] F. T. Wagner, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5494.
- [51] M. S. Wrighton, A. B. Ellis, P. T. Wolczanski, D. L. Morse, H. B. Abrahamson, D. S. Ginley, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2774.
- [52] I. Watanabe, Y. Matsumoto, E. I. Sato, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *133*, 359.
- [53] J. Kim, D. W. Hwang, H. G. Kim, S. W. Bae, J. S. Lee, W. Li, S. H. Oh, *Top. Catal.* **2005**, *35*, 295.
- [54] R. Abe, M. Higashi, K. Sayama, Y. Abe, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2219.
- [55] H. G. Kim, D. W. Hwang, J. Kim, Y. G. Kim, J. S. Lee, *Chem. Commun.* **1999**, *12*, 1077.
- [56] Y. Inoue, T. Kubokawa, K. Sato, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1990**, *19*, 1298.
- [57] Y. Inoue, T. Kubokawa, K. Sato, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4059.
- [58] Y. Inoue, Y. Asai, K. Sato, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1994**, *90*, 797.
- [59] Y. Miseki, H. Kato, A. Kudo, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 306.
- [60] Y. Hosogi, H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17678.
- [61] H. Jeong, T. Kim, D. Kim, K. Kim, *Int. J. Hydrog. Energy* **2006**, *31*, 1142.
- [62] H. G. Kim, O. S. Becker, J. S. Jang, S. M. Ji, P. H. Borse, J. S. Lee, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1214.
- [63] T. Takata, Y. Furumi, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1063.
- [64] Y. W. Tai, J. S. Chen, C. C. Yang, B. Z. Wan, *Catal. Today* **2004**, *97*, 95.
- [65] T. Takata, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *J. Photochem. Photobiol. -Chem.* **1997**, *106*, 45.
- [66] S. Ogura, M. Kohno, K. Sato, Y. Inoue, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *121*, 521.
- [67] L. Wang, W. Wang, *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 3041.
- [68] D. Arney, T. Watkins, P. A. Maggard, *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 1483.
- [69] M. R. Allen, A. Thibert, E. M. Sabio, N. D. Browning, D. S. Larsen, F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1220.
- [70] P. Zhang, X. Liu, S. Yin, T. Sato, *Appl. Catal. B-Environ.* **2010**, *93*, 299.

- [71] J. Gopalakrishnan, T. Sivakumar, V. Thangadurai, G. N. Subbanna, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2802.
- [72] S. Xie, X. Lu, T. Zhai, W. Li, M. Yu, C. Liang, Y. Tong, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14272.
- [73] Y. Wei, L. Ke, E. S. P. Leong, H. Liu, L.-L. Liew, J. H. Teng, H. Du, X. W. Sun, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 365704.
- [74] X. Yang, A. Wolcott, G. Wang, A. Sobo, R. C. Fitzmorris, F. Qian, J. Z. Zhang, Y. Li, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2331.
- [75] A. Wolcott, W. A. Smith, T. R. Kuykendall, Y. Zhao, J. Z. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1849.
- [76] Y. Wei, L. Ke, J. Kong, H. Liu, Z. Jiao, X. Lu, H. Du, X. W. Sun, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 235401.
- [77] E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern, A. Rahm, H. C. Semmelhack, K. H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3901.
- [78] P. Spathis, I. Poullos, *Corros. Sci.* **1995**, *37*, 673.
- [79] H. Fu, T. Xu, S. Zhu, Y. Zhu, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 8064.
- [80] O. Akhavan, *Acs Nano* **2010**, *4*, 4174.
- [81] S. M. Chang, R. A. Doong, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18098.
- [82] A. Emeline, G. V. Kataeva, A. S. Litke, A. V. Rudakova, V. K. Ryabchuk, N. Serpone, *Langmuir* **1998**, *14*, 5011.
- [83] K. Sayama, H. Arakawa, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 531.
- [84] K. Maeda, *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* **2011**, *12*, 237.
- [85] W. J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1798.
- [86] K. Sayama, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. -Chem.* **1994**, *77*, 243.
- [87] A. Kudo, *Catal. Surv. Asia* **2003**, *7*, 31.
- [88] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253.
- [89] H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4285.
- [90] H. Kato, A. Kudo, *Catal. Lett.* **1999**, *58*, 153.
- [91] H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3082.
- [92] Z. Zou, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2003**, *158*, 145.
- [93] Z. G. Zou, J. H. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature* **2001**, *414*, 625.
- [94] A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 571.
- [95] Y. Hosogi, Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1299.
- [96] S. Qi, R. Zuo, Y. Liu, Y. Wang, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 1213.
- [97] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, S. H. Lim, S. Yoshikawa, *Chem. Eng. J.* **2013**, *215*, 322.
- [98] S. Furukawa, D. Tsukio, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12181.
- [99] Y. Zhao, C. Eley, J. Hu, J. S. Foord, L. Ye, H. He, S. C. E. Tsang, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2012**, *51*, 3846.
- [100] X. Wang, G. Chen, C. Zhou, Y. Yu, G. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *11*, 1742.
- [101] S. Ge, H. Jia, H. Zhao, Z. Zheng, L. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3052.
- [102] Y.-H. Pai, S.-Y. Fang, *J. Power Sources* **2013**, *230*, 321.
- [103] K. Domen, A. Kudo, M. Shibata, A. Tanaka, K. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1986**, *23*, 1706.
- [104] O. C. Compton, C. H. Mullet, S. Chiang, F. E. Osterloh, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6202.

- [105] V. I. Ivanenko, E. P. Lokshin, O. G. Gromov, S. V. Alksenova, I. A. Udalova, V. T. Kalinnikov, *Inorg. Mater.* **2007**, *43*, 666.
- [106] Q.-P. Ding, Y.-P. Yuan, X. Xiong, R.-P. Li, H.-B. Huang, Z.-S. Li, T. Yu, Z.-G. Zou, S.-G. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18846.
- [107] K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 765.
- [108] A. Kudo, R. Niishiro, A. Iwase, H. Kato, *Chem. Phys.* **2007**, *339*, 104.
- [109] C. Lettmann, H. Hinrichs, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3258.
- [110] C. Lettmann, H. Hinrichs, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3160.
- [111] M. Seyler, K. Stoewe, W. F. Maier, *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *76*, 146.
- [112] M. Woodhouse, G. S. Herman, B. A. Parkinson, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4318.
- [113] M. Woodhouse, B. A. Parkinson, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2495.
- [114] R. M. Navarro Yerga, M. C. Alvarez Galvan, F. del Valle, J. A. Villoria de la Mano, J. L. G. Fierro, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 471.
- [115] A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1534.
- [116] I. Tsuji, A. Kudo, *J. Photochem. Photobiol. -Chem.* **2003**, *156*, 249.
- [117] A. Kudo, M. Sekizawa, *Chem. Commun.* **2000**, *15*, 1371.
- [118] A. Kudo, M. Sekizawa, *Catal. Lett.* **1999**, *58*, 241.
- [119] R. Konta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8992.
- [120] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler, *Science* **2002**, *297*, 2243.
- [121] G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Chem. Commun.* **2002**, *16*, 1698.
- [122] A. Kasahara, K. Nukumizu, G. Hitoki, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6750.
- [123] M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6968.
- [124] C. Le Paven-Thivet, A. Ishikawa, A. Ziani, L. Le Gendre, M. Yoshida, J. Kubota, F. Tessier, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6156.
- [125] A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13547.
- [126] A. Kasahara, K. Nukumizu, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 791.
- [127] H. Fu, S. Zhang, L. Zhang, Y. Zhu, *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, 864.
- [128] K. R. Reyes-Gil, E. A. Reyes-García, D. Raftery, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14579.
- [129] Y.-X. Zhao, D.-R. Liu, F.-F. Li, D.-F. Yang, Y.-S. Jiang, *Powder Technol.* **2011**, *214*, 155.
- [130] D.-R. Liu, Y.-S. Jiang, G.-M. Gao, *Chemosphere* **2011**, *83*, 1546.
- [131] Z. Hu, L. Xu, L. Wang, Y. Huang, L. Xu, J. Chen, *Catal. Commun.* **2013**, *40*, 106.
- [132] C. Wang, Q. Hu, J. Huang, L. Wu, Z. Deng, Z. Liu, Y. Liu, Y. Cao, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *283*, 188.
- [133] R. Niishiro, H. Kato, A. Kudo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2241.
- [134] R. Niishiro, R. Konta, H. Kato, W.-J. Chun, K. Asakura, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17420.
- [135] H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5029.
- [136] K. Maeda, K. Teramura, D. L. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature* **2006**, *440*, 295.
- [137] K. Maeda, K. Teramura, K. Domen, *J. Catal.* **2008**, *254*, 198.
- [138] K. Maeda, K. Domen, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 612.
- [139] Z. Li, Y. Wang, J. Liu, G. Chen, Y. Li, C. Zhou, *Int. J. Hydrog. Energy* **2009**, *34*, 147.
- [140] H. W. Kang, E.-J. Kim, S. B. Park, *Int. J. Photoenergy* **2008**, 519643.
- [141] C.-C. Hu, H. Teng, *J. Catal.* **2010**, *272*, 1.
- [142] Y. Takasu, S. Onoue, K. Kameyama, Y. Murakami, K. Yahikozawa, *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 1993.

- [143] K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7806.
- [144] B. Oregan, M. Gratzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [145] E. Pelizzetti, M. Visca, E. Borgarello, M. Gratzel, *J. Photochem.* **1981**, *17*, 154.
- [146] D. Duonghong, E. Borgarello, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4685.
- [147] E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6324.
- [148] N. Serpone, E. Borgarello, M. Gratzel, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1984**, *6*, 342.
- [149] J. Yoshimura, A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *147*, 401.
- [150] W.-H. Lin, C. Cheng, C.-C. Hu, H. Teng, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 211904.
- [151] C. C. Hu, H. Teng, *Appl. Catal. -Gen.* **2007**, *331*, 44.
- [152] A. Iwase, H. Kato, H. Okutomi, A. Kudo, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1260.
- [153] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4305.
- [154] K. Maeda, *Acs Catal.* **2013**, *3*, 1486.
- [155] R. Abe, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 339.
- [156] Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, *J. Catal.* **2008**, *259*, 133.
- [157] Y. Miseki, S. Fujiyoshi, T. Gunji, K. Sayama, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1750.
- [158] K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, *Chem. Commun.* **2001**, *23*, 2416.
- [159] R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, K. Domen, *Chem. Commun.* **2005**, *30*, 3829.
- [160] M. Higashi, R. Abe, T. Takata, K. Domen, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1543.
- [161] Y. Sasaki, H. Nemoto, K. Saito, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17536.
- [162] S. S. K. Ma, K. Maeda, T. Hisatomi, M. Tabata, A. Kudo, K. Domen, *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 7480.
- [163] A. Bard, *J. Photochem.* **1979**, *10*, 59.
- [164] H. S. Park, H. C. Lee, K. C. Leonard, G. Liu, A. J. Bard, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 2277.
- [165] M. Xu, P. Da, H. Wu, D. Zhao, G. Zheng, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1503.
- [166] S.-Y. Liu, J. K. Sheu, Y.-C. Lin, S. J. Tu, F. W. Huang, M. L. Lee, W. C. Lai, *Opt. Express* **2012**, *20*, A678.
- [167] P. Liao, J. A. Keith, E. A. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13296.
- [168] X. Lian, X. Yang, S. Liu, Y. Xu, C. Jiang, J. Chen, R. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 2307.
- [169] J. Cao, Y. Zhang, H. Tong, P. Li, T. Kako, J. Ye, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8649.
- [170] J. Shi, X. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7918.
- [171] T. Hisatomi, H. Dotan, M. Stefik, K. Sivula, A. Rothschild, M. Graetzel, N. Mathews, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2699.
- [172] T. W. Hamann, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7830.
- [173] A. Mao, J. K. Kim, K. Shin, D. H. Wang, P. J. Yoo, G. Y. Han, J. H. Park, *J. Power Sources* **2012**, *210*, 32.
- [174] Q. Chen, J. Li, B. Zhou, M. Long, H. Chen, Y. Liu, W. Cai, W. Shanguan, *Electrochem. Commun.* **2012**, *20*, 153.
- [175] S. Kawasaki, K. Nakatsuji, J. Yoshinobu, F. Komori, R. Takahashi, M. Lippmaa, K. Mase, A. Kudo, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 033910.
- [176] S. Fiechter, P. Bogdanoff, T. Bak, J. Nowotny, *Adv. Appl. Ceram.* **2012**, *111*, 39.
- [177] O. Winther-Jensen, K. Chatjaroenporn, B. Winther-Jensen, D. R. MacFarlane, *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 8185.
- [178] H. Gao, C. Liu, H. E. Jeong, P. Yang, *Acs Nano* **2012**, *6*, 234.
- [179] C. Cheng, S. K. Karuturi, L. Liu, J. Liu, H. Li, L. T. Su, A. I. Y. Tok, H. J. Fan, *Small* **2012**, *8*, 37.

- [180] Y. Li, J. Z. Zhang, *Laser Photonics Rev.* **2010**, *4*, 517.
- [181] M. Zhou, J. Bao, M. Tao, R. Zhu, Y. Zeng, Z. Wei, Y. Xie, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3439.
- [182] K. Shankar, J. I. Basham, N. K. Allam, O. K. Varghese, G. K. Mor, X. Feng, M. Paulose, J. A. Seabold, K.-S. Choi, C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6327.
- [183] A. Wolcott, W. A. Smith, T. R. Kuykendall, Y. Zhao, J. Z. Zhang, *Small* **2009**, *5*, 104.
- [184] Y. J. Hwang, C. Hahn, B. Liu, P. Yang, *Acs Nano* **2012**, *6*, 5060.
- [185] S. Palmas, A. Da Pozzo, M. Mascia, A. Vacca, R. Matarrese, I. Nova, *J. Appl. Electrochem.* **2012**, *42*, 745.
- [186] C.-H. Liao, C.-W. Huang, J. C. S. Wu, *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 11632.
- [187] M. Liao, J. Feng, W. Luo, Z. Wang, J. Zhang, Z. Li, T. Yu, Z. Zou, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3066.
- [188] C. M. Leroy, A. E. Maegli, K. Sivula, T. Hisatomi, N. Xanthopoulos, E. H. Otal, S. Yoon, A. Weidenkaff, R. Sanjines, M. Graetzel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 820.
- [189] K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken, B. Winter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 516.
- [190] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1247.
- [191] T. Huebert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, *Sens. Actuators B-Chem.* **2011**, *157*, 329.
- [192] L. Boon-Brett, J. Bousek, G. Black, P. Moretto, P. Castello, T. Huebert, U. Banach, *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 373.
- [193] W. J. Buttner, M. B. Post, R. Burgess, C. Rivkin, *Int. J. Hydrog. Energy* **2011**, *36*, 2462.
- [194] L. Clark, R. Wolf, D. Granger, Z. Taylor, *J. Appl. Physiol.* **1953**, *6*, 189.
- [195] A. Laconti, H. Maget, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 506.
- [196] V. Aroutiounian, *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32*, 1145.
- [197] K. Potje-Kamloth, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 367.
- [198] Y.-I. Chou, H.-C. Chiang, C.-C. Wang, *Sens. Actuators B-Chem.* **2008**, *129*, 72.
- [199] M. Butler, *Appl. Phys. Lett.* **1984**, *45*, 1007.
- [200] W. King, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 1735.
- [201] J. Mitzel, *Elektrochemische Herstellung von Brennstoffzellen-Katalysatoren in Gas-Diffusions-Elektroden*, Diplomarbeit, Universität Des Saarlandes, **2007**.
- [202] A. Eberhardt, *Aufbau Eines Teststands Zur Messung von Photokatalytisch an Halbleiter-Nanopartikeln Gebildetem Wasserstoff*, Diplomarbeit, Universität Des Saarlandes, **2008**.
- [203] G. Velayutham, C. Ramesh, N. Murugesan, V. Manivannan, K. S. Dhathathreyan, G. Periaswami, *Ionics* **2004**, *10*, 63.
- [204] C. Ramesh, N. Murugesan, M. V. Krishnaiah, V. Ganesan, G. Periaswami, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 1109.
- [205] C. Ramesh, G. Velayutham, N. Murugesan, V. Ganesan, K. S. Dhathathreyan, G. Periaswami, *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 511.
- [206] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [207] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017.
- [208] Y. He, Y. Zhu, N. Wu, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3868.
- [209] H. K. Schmidt, *Chem. Unserer Zeit* **2001**, *35*, 176.
- [210] G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 281.
- [211] R. Chen, *Electrochemical Chlorine Evolution at Sol-Gel Derived Mixed Oxide Electrocatalyst Coatings*, Dissertation, Universität Des Saarlandes, **2010**.
- [212] P. Scherrer, *Gött. Nachrichten 2* **1918**, 98.

-
- [213] O. Clemens, *Synthese Und Charakterisierung von Lithiumhaltigen Übergangsmetall-Phosphaten Und –Vanadaten Sowie von Deren Mischkristallen*, Dissertation, Universität Des Saarlandes, **2011**.
- [214] *Topas V4.2, General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, User's Manual*, Bruker AXS, Karlsruhe, **2008**.
- [215] R.W. Cheary, A. A. Coelho, J. P. Cline, *J Res Nat Inst Stand Technol* **2004**, 109, 1.
- [216] R. H. Mitchell, R. P. Liferovich, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 4420.
- [217] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60(2), 309.
- [218] X. Wang, G. Liu, Z.-G. Chen, F. Li, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 214.

7.2 Konferenzbeiträge

- A. Eberhardt, M. Schmitt, G. Frenzer, S. Sepeur, R. Hempelmann, "*Photocatalytic water splitting by doped NaTaO₃ photocatalysts*", Poster, International Bunsen Discussion Meeting on Light Harvesting and Solar Energy Conversion, Stuttgart, Deutschland, 2010.
- A. Eberhardt, M. Schmitt, G. Frenzer, S. Sepeur, R. Hempelmann, "*Photocatalytic water splitting by doped NaTaO₃ photocatalysts*", Poster, SP3 – Third International Conference on Semiconductor Photochemistry, Glasgow, Schottland, 2010.
- A. Eberhardt, V. Trieu, J. Lenz, M. Schmitt, R. Hempelmann, "*Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting*", Bunsen-Kolloquium „Photoelectrochemistry: From Fundamentals to Solar Applications“, Berlin, Deutschland, 2011.

7.3 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich bei der vorliegenden Arbeit unterstützt haben:

- Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann für die interessante und aktuelle Themenstellung, die ständige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft während der Arbeit, die Bereitstellung der hervorragenden Laborausrüstung und die Möglichkeit, an internationalen Konferenzen teilnehmen zu dürfen
- dem Industriepartner NANO-X GmbH und im Speziellen Herrn Dr. Stefan Sepur und Herrn Dr. Gerald Frenzer für die Unterstützung dieses Projekts, die freundliche Zusammenarbeit und die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen
- Herrn Matthias Niebergall für die gute Zusammenarbeit im Projekt
- Herrn Dr. Michael Schmitt, der stets geduldig nicht nur wissenschaftliche und technische Fragen beantwortete und mich während der gesamten Zeit im Arbeitskreis unterstützte
- Herrn Dr. Harald Natter für die zahlreichen Hilfestellungen und Problemlösungen, aber auch für die stets interessanten Diskussionen zu den verschiedensten Themen
- Frau Sylvia Kuhn für die Anfertigung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und für ihre aufheiternde Art
- Herrn Dr. Oliver Clemens für die Durchführung und auch sehr gute Erklärung der Rietveld-Verfeinerungen
- Herrn Fränk Wagener für die Durchführung von Physisorptionsmessungen, auch noch in allerletzter Minute
- Herrn Dr. Jens Mitzel für seine Hilfe bei Fragen rund um die Brennstoffzelle, vor allem aber für die Nachschichten und die darauf folgende konstruktive Kritik, die enorm zur Verbesserung dieser Arbeit beigetragen hat
- Herrn Francesco Arena, vor allem für die Hilfe bei der Erstellung von LabVIEW-Programmen und seine ständige Hilfsbereitschaft bei sonstigen Problemen
- Herrn Dr. Vinh Trieu für die Einführung in die Elektrochemie und die motivierenden Worte
- Herrn Matthias Wotocek für seine ständige Hilfsbereitschaft als auch für die moralische Unterstützung

- Herrn Rudolf Richter für das Design der photoelektrochemischen Zelle und allen Werkstatt-Mitarbeitern für die Herstellung dieser Zelle und die Anfertigung diverser anderer Materialien
- Frau Petra Theobald, der guten Seele des Arbeitskreises, für die Hilfe bei administrativen Angelegenheiten, vor allem aber dafür, dass sie immer ein offenes Ohr für jegliche Art von Sorgen hatte
- Herrn Josef Wilhelm, Herrn Dieter Münch und Frau Elfi Jungblut für das Besorgen von Chemikalien und für diverse andere Hilfestellungen
- Herrn Walid Amin für seine herzliche Art und die sehr gute Stimmung im Büro
- Frau Dr. Dr. Anne Jung für die Motivation und beratenden Worte und Frau Dr. Jennifer Lenz für die schöne Zusammenarbeit und die hilfreichen Anregungen
- dem gesamten Arbeitskreis, einschließlich ehemaliger Mitglieder, für die schöne gemeinsame Zeit, auch außerhalb der Arbeitszeit, die lustigen Mittagspausen und die gegenseitige Unterstützung
- ganz herzlich Frau Marie-Ann Kühne, die wann immer nötig für die notwendige Ablenkung von der Chemie sorgte und immer wieder gerne für sprachliche Korrekturen zur Verfügung steht und Frau Dr. Silvia Lauria, die durch das gemeinsame Studium eine tolle Freundin geworden ist, mit Verständnis für jede Art von Problemen
- ebenso ganz besonders Frau Dr. Patricia Triassi, die ich stets bewundert habe und ohne die die Zeit im Arbeitskreis niemals halb so schön gewesen wäre; ich zitiere sie hier gerne: "Get busy!"

Ganz besonders danke ich Michael Wecker für seine liebevolle Unterstützung während der gesamten Zeit, vor allem aber auch für die Hilfe bei der graphischen Gestaltung dieser Arbeit.

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, danke ich ebenso ganz herzlich für die jahrelange Unterstützung und die motivierenden und aufbauenden Worte. Ohne sie wären mein Studium und diese Promotion undenkbar gewesen.

Herzlichen Dank!