

# **Photokatalytische Wasserreinigung an Elektroden von Wolframtrioxid**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation  
von

Christoph Haisch, M. Sc.

**2019**

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Detlef W. Bahnemann

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 23.05.2019





## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich beim Erstellen dieser Doktorarbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Detlef Bahnemann für die intensive Betreuung und Begleitung während meiner Promotionszeit. Außerdem danke ich ihm für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen.

Bei Prof. Dr. Jürgen Caro bedanke ich mich herzlich für die Übernahme des Korreferats bei meiner Doktorarbeit.

Prof. Dr. Thomas Scheper danke ich für die Möglichkeit in der sehr angenehmen Atmosphäre des Instituts für Technische Chemie promovieren zu können.

Meinen Studenten Agate Broda und Carsten Günnemann danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung experimenteller Arbeiten und die gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt meinen Kollegen im Arbeitskreis Bahnemann und im Arbeitskreis Scheper für schöne Zeit am TCI, die ich nie vergessen werde. Insbesondere danke ich hier meinen Besten aus der Bib Original.

Meinen Eltern Hiltrud und Joachim Haisch danke ich vielmals für die finanzielle und emotionale Unterstützung während des gesamten Studiums. Meiner Mutter danke ich hier insbesondere für den Rückhalt und die Unterstützung auf die ich mich während meines gesamten Werdegangs immer verlassen konnte. Außerdem möchte ich mich herzlich bei Erwin, Katja, Marlis, Celia, Adolf, Katharina, Peter und meiner Patentochter Penelope bedanken.

Zum Abschluss möchte ich mich bei meiner Frau Theresa bedanken, der ich diese Doktorarbeit widme. Der Dank, den ich Dir gegenüber empfinde, ist schwer in Worte zu fassen. Du bist seit über 11 Jahren an meiner Seite und ich konnte immer auf dich zählen. Ohne deine Unterstützung wäre ich nicht so weit gekommen. Du hast mich zu einem besseren Menschen gemacht und dafür möchte ich mich bei dir bedanken!

## Kurzfassung

Die weltweite industrielle Entwicklung sowie der gesteigerte Energiebedarf liefern einen entscheidenden Beitrag zur Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Emission in die Atmosphäre und zum globalen Klimawandel. Daher ist es nötig eine Energie-Infrastruktur mit geringerem CO<sub>2</sub>-Ausstoß zu etablieren. Eine wesentliche Rolle als regenerative Energiequelle kann dabei die Sonne spielen. Um die Sonnenenergie nutzbar machen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit solaraktive Wolframtrioxid-Photoelektroden für ein Verfahren untersucht, bei welchem mithilfe von photogenerierten Ladungsträgern Schadstoffe aus dem Wasser abgebaut werden und simultan Wasserstoff als Energieträger erzeugt wird. Um diese duale Nutzung des Sonnenlichts zu ermöglichen, wurden die photokatalytisch aktiven WO<sub>3</sub>-Elektroden auf ihre physikalischen, optischen und photoelektrochemischen Eigenschaften untersucht.

Neben den Eigenschaften der Photoelektroden wurden auch verschiedene Beschichtungsverfahren untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass mithilfe des Kaltgasspritzens als Beschichtungstechnik chemisch stabile Halbleiterfilme von WO<sub>3</sub> auf Titanmetallsubstraten ohne Verwendung eines Additivs oder Binders produziert werden können. Die so hergestellten WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektroden wurden mit einer Reihe von anderen Elektroden verglichen. Dabei kamen das Siebdruckverfahren als Vergleichsmethode zur Elektrodenbeschichtung und der kommerzielle Photokatalysator TiO<sub>2</sub> P25/20 als Benchmark-Halbleitermaterial zum Einsatz.

Bezüglich der photoelektrochemischen Aktivitäten für den Abbau von Methanol als Modellschadstoff wurde gefunden, dass die höchsten anodischen Photoströme der WO<sub>3</sub>-Photoelektroden in einem Potentialbereich von 0,6 – 1,6 V vs. NHE erreicht werden. Wird keine oder eine niedrigere externe Spannung an die Zelle angelegt, sind jedoch die TiO<sub>2</sub>-Photoanoden aktiver für die Methanoloxidation. Der größte Vorteil von WO<sub>3</sub> gegenüber TiO<sub>2</sub> zeigte sich bei der Effizienz zur Nutzung der Sonnenenergie (nach AM 1.5G). Die Absorptionskante von WO<sub>3</sub> ist um ca. 70 nm zu längeren Wellenlängen verschoben, weshalb mehr Photonen des Sonnenlichts für den photoelektrochemischen Methanolabbau genutzt werden können.

Zusätzlich wurden die Produkte des photoelektrochemischen Abbaus von Methanol untersucht. Dabei konnte Wasserstoff als das einzige Reduktionsprodukt der photoelektrochemischen Zelle, bestehend aus einer WO<sub>3</sub>-Photoanode und einer Pt-Gegenelektrode, quantitativ nachgewiesen werden. Auf der Seite der Oxidationsprodukte konnten Formaldehyd, Ameisensäure und CO<sub>2</sub> als Produkte des Methanolabbaus gefunden werden. Außerdem konnten insgesamt 29 % der Stromdichte in der photoelektrochemischen Zelle der Wasseroxidation zu Sauerstoff zugeordnet werden (FARADAY'sche Effizienz), die bei dem Methanolabbau damit die wichtigste Konkurrenzreaktion darstellt.

**Stichworte:** Wolframtrioxid, Photokatalyse, Photoelektrochemie, Abwasserreinigung, Sonnenenergie, Wasserstoffproduktion, Kaltgasspritzen.

## Abstract

The global industrial development, accompanied by concomitant rises in atmospheric CO<sub>2</sub> levels has triggered a global climate change on Earth. As worldwide energy demand also increases steadily due to human population growth, it is necessary to create an energy infrastructure with lower CO<sub>2</sub> emissions. As part of the solution, mankind needs to exploit the solar energy as a regenerative energy source. In order to convert photon energy into chemical energy solar light active cold gas sprayed photoelectrodes made of tungsten trioxide were investigated. These photoelectrodes were tested for a process, in which photogenerated charge carriers decompose organic pollutants in water, and simultaneously generate hydrogen as an energy carrier. To enable this dual use of sunlight, photocatalytically active WO<sub>3</sub> electrodes were investigated for their physical, optical and photoelectrochemical properties.

Besides the study of the photoelectrode properties different electrode coating techniques have been investigated. Within the scope of this work it was shown that the coating technique of cold gas spray produces chemically stable semiconductor films on titanium metal substrates without the use of an additive or binder. These WO<sub>3</sub>/Ti photoelectrodes were compared with a series of other electrodes. The screen printing technique was used as a different method for electrode coating and the commercial photocatalyst TiO<sub>2</sub> P25/20 was employed as benchmark semiconductor material.

With regard to the photoelectrochemical activities for the degradation of methanol as a model pollutant, the highest anodic photocurrents were found for the WO<sub>3</sub> photoelectrodes in a potential range of 0.6 – 1.6 V vs. NHE. If no or lower external voltage is applied to the cell, the TiO<sub>2</sub> photoanodes are more active for the methanol oxidation. The biggest advantage of WO<sub>3</sub> in comparison to TiO<sub>2</sub> was found by the analysis of the photoelectrochemical efficiency under solar irradiation (AM 1.5G). The absorption edge of WO<sub>3</sub> is shifted by about 70 nm to longer wavelengths. This means that twice as many photons of sunlight can be used for the photoelectrochemical degradation of methanol.

Additionally, the products of the photoelectrochemical degradation of methanol were investigated. Hydrogen was quantitatively detected as the only reduction product of the photoelectrochemical cell consisting of a WO<sub>3</sub> photoanode and a Pt counter electrode. As oxidation products of methanol degradation, formaldehyde, formic acid and CO<sub>2</sub> were found. In addition, 29 % of the current density in the photoelectrochemical cell could be attributed to water oxidation to oxygen (FARADAY efficiency), which reveals as the most important side reaction in methanol degradation.

**Keywords:** Tungsten trioxide, photocatalysis, photoelectrochemistry, waste water treatment, solar energy, hydrogen production, cold gas spray.



## Abkürzungsverzeichnis

|               |  |
|---------------|--|
| ABPE          | Photostromeffizienz unter externem Potential (engl. „ <i>Applied Bias Photon to Current Efficiency</i> “)  |
| ad.           | adsorbiert   |
| AOP           | Erweiterte Oxidation (engl. „ <i>Advanced Oxidation Process</i> “)   |
| AM 1.5G       | Standardisiertes Sonnenspektrum (engl. „ <i>Air Mass 1.5 Global</i> “)   |
| CA            | Chronoamperometrie   |
| CLV           | engl. „ <i>Chopped Light Voltammetry</i> “   |
| CV            | Cyclovoltammetrie  |
| DDL           | Diacetyldihydrolutidin   |
| DLS           | Dynamische Lichtstreuung (engl. „ <i>Dynamic Light Scattering</i> “)   |
| DMFC          | Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl. „ <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> “)   |
| <i>et al.</i> | und andere (lat. „ <i>et alii</i> “ bzw. „ <i>et aliae</i> “)  |
| FID           | Flammenionisations-Detektor  |
| FTO           | Fluor-dotiertes Zinnoxid (engl. „ <i>Fluorine Tin Oxide</i> “)   |
| HER           | Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. „ <i>Hydrogen Evolution Reaction</i> “)   |
| 2-HTA         | 2-Hydroxyterephthalsäure   |
| ICCD          | engl. „ <i>International Centre for Diffraction Data</i> “   |
| ICP-OES       | Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (engl. „ <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> “) |
| IPCE          | Photostromeffizienz (engl. „ <i>Incident Photon to Current Efficiency</i> “)   |
| ITO           | Indiumzinnoxid (engl. „ <i>Indium Tin Oxide</i> “)   |
| IR            | Infrarotes Licht   |
| LED           | Leuchtdiode (engl. „ <i>Light Emitting Diode</i> “)  |
| LEI           | engl. „ <i>Lower Secondary Electron Image</i> “  |
| LUMO          | niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. „ <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> “)  |
| MID           | engl. „ <i>Multiple Ion Detection</i> “  |
| MS            | Massenspektrometrie  |
| MSE           | Quecksilbersulfatelektrode (engl. „ <i>Mercury sulfate electrode</i> “)  |
| NHE           | Normal-Wasserstoffelektrode (engl. „ <i>Normal Hydrogen Electrode</i> “)   |
| NIST          | engl. „ <i>National Institute of Standards and Technology</i> “  |
| OER           | Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. „ <i>Oxygen Evolution Reaction</i> “)  |
| ORR           | Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. „ <i>Oxygen Reduction Reaction</i> “)  |
| PEC           | Photoelektrochemie   |
| REM           | Rasterelektronenmikroskopie  |
| SEI           | Sekundärelektronenbild (engl. „ <i>Secondary Electron Image</i> “)   |
| SEV           | Sekundärelektronenvervielfacher  |
| STH           | engl. „ <i>Solar to Hydrogen (Efficiency)</i> “  |
| TA            | Terephthalsäure  |
| TCO           | Transparentes leitfähiges Oxid (engl. „ <i>Transparent Conductive Oxide</i> “)   |
| TGA           | Thermogravimetrische Analyse   |

|     |  |
|-----|--|
| UV  | Ultraviolettes Licht                               |
| VIS | Sichtbares Licht                                   |
| vs. | gegen (lat. „versus“)                              |
| XRD | Röntgendiffraktometrie (engl. „X-ray Diffraction“) |

## Physikalische Konstanten und Formelzeichen

|            |   |
|------------|---|
| $A$        | Beschichtungsfläche (cm <sup>2</sup> )                              |
| $c$        | Lichtgeschwindigkeit (299792458 m/s)                                |
| $C$        | Kapazität (F/cm <sup>2</sup> )                                      |
| $C_{RLZ}$  | Raumladungskapazität (F/cm <sup>2</sup> )                           |
| $d$        | Schichtdicke (µm)   |
| $d_{hkl}$  | Abstand der Netzebenen (Å)  |
| $d_{RLZ}$  | Ausdehnung der Raumladungszone (µm)                                 |
| $D$        | Donormolekül  |
| $e$        | Elementarladung ( $1,602176487 \times 10^{-19}$ C)                  |
| $e^-$      | Elektron  |
| $E$        | Potential/ Spannung (V)   |
| $E_{BL}$   | Bandlückenenergie (eV)  |
| $E_F$      | FERMI-Energie (V vs. NHE)   |
| $E_{FB}$   | Flachbandpotential (V vs. NHE)                                      |
| $E_{LB}$   | Energie der Leitungsbandkante (V vs. NHE)                           |
| $E_{LUMO}$ | Energie des LUMO (V vs. NHE)  |
| $E_{PA}$   | Photostrom-Anfangspotential (V vs. NHE)                             |
| $E_R$      | Redoxpotential (V vs. NHE)  |
| $E_{VB}$   | Energie der Valenzbandkante (V vs. NHE)                             |
| $EA_{HL}$  | Elektronenaffinität des Halbleiters (eV)                            |
| $F$        | FARADAY-Konstante (96485,3399 C/mol)                                |
| $\Delta G$ | Freie Reaktionsenthalpie (kJ/mol)                                   |
| $h$        | PLANCK'sches Wirkungsquantum ( $6,62606896 \times 10^{-34}$ J s)    |
| $h^+$      | Elektronenloch/ Loch  |
| $I$        | gemessener Strom (mA)   |
| $j_{Ph}$   | Photostromdichte (mA/cm <sup>2</sup> )                              |
| $K$        | Gleichgewichtskonstante   |
| $k_B$      | BOLTZMANN-Konstante ( $1,3806504 \times 10^{-23}$ J/K)              |
| $L_{h^+}$  | Lochdiffusionslänge (µm)  |
| $m$        | Steigung der Regressionsgeraden (cm <sup>4</sup> /F <sup>2</sup> V) |
| $m_e$      | Elektronenmasse ( $9,10938215 \times 10^{-31}$ kg)                  |
| $m_e^*$    | effektive Masse der Elektronen (kg)                                 |
| $n$        | Stoffmenge (mol)  |
| $n_{e^-}$  | Parameter für Elektronenübergang                                    |
| $n_{hkl}$  | Anzahl der Netzebenen   |

|                 |  |
|-----------------|--|
| $N_A$           | Avogadrozahl ( $6,02214179 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )                |
| $N_D$           | Donordichte ( $\text{cm}^{-3}$ )   |
| $N_{LB}$        | effektive Zustandsdichte im Leitungsband ( $\text{cm}^{-3}$ )                |
| $P_{mono}$      | monochromatische Lichtleistung ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ )                   |
| $P_{Solar}$     | Lichtleistung der Sonne bzw. des Solarsimulators ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) |
| $Q$             | Ladungsmenge (C)   |
| $R_\infty$      | diffuses Reflexionsvermögen  |
| $t$             | gemessene Zeit (s)   |
| $T$             | Temperatur (K)   |
| $V_{ex}$        | angelegte (externe) Spannung (V vs. NHE)                                     |
| $W$             | Breite der Raumladungszone ( $\mu\text{m}$ )                                 |
| $z$             | Ladungszahl/ Zahl ausgetauschter Elektronen                                  |
| $\alpha$        | optische Absorptionstiefe ( $\mu\text{m}$ )                                  |
| $\epsilon_0$    | elektrische Feldkonstante ( $8,854187817 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ )      |
| $\epsilon_{HL}$ | stoffspezifische Dielektrizitätskonstante                                    |
| $\eta_{EF}$     | FARADAY'sche Effizienz   |
| $\Theta$        | Beugungswinkel (rad)   |
| $\lambda$       | Wellenlänge (nm)   |
| $\mu_{h+}$      | Mobilität der Löcher ( $\text{cm}^2/\text{V s}$ )                            |
| $\nu$           | Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )  |
| $\rho$          | Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )  |
| $\Phi_B$        | Potentialbarriere (eV)   |
| $\Phi_M$        | Austrittsarbeit des Metalls (eV)   |



## Inhaltsverzeichnis

|   |     |
|---|-----|
| Kurzfassung.....  | II  |
| Abstract.....   | III |
| Abkürzungsverzeichnis .....   | V   |
| 1. Einleitung und Zielsetzung.....                                  | 3   |
| 2. Theoretische Grundlagen .....                                    | 6   |
| 2.1 Wolframtrioxid als Photokatalysator .....                       | 6   |
| 2.2 Metall-Halbleiter-Kontakt .....                                 | 8   |
| 2.3 Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche .....                         | 11  |
| 2.4 Photoelektrochemie.....   | 15  |
| 2.5 Mehrelektronentransferkatalyse .....                            | 18  |
| 2.6 Mechanismus der Methanoxidation.....                            | 19  |
| 2.7 Stand der Technik.....  | 22  |
| 3. Experimenteller Teil und Methoden.....                           | 25  |
| 3.1 Herstellung der Halbleiterfilme.....                            | 25  |
| 3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD) .....                              | 27  |
| 3.3 Brunauer-Emmett-Teller Messung (BET) .....                      | 28  |
| 3.4 UV/VIS-Spektroskopie .....                                      | 28  |
| 3.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....                          | 29  |
| 3.6 Impedanzspektroskopie und Mott-Schottky-Auftragungen.....       | 29  |
| 3.7 Photoelektrochemische Experimente (PEC) .....                   | 30  |
| 3.8 Hydroxylradikal-Bestimmung.....                                 | 33  |
| 3.9 Formaldehyd-Bestimmung.....                                     | 34  |
| 4. Ergebnisse .....   | 36  |
| 4.1 Struktur und Eigenschaften des WO <sub>3</sub> Pulvers.....     | 36  |
| 4.1.1 Kristallstruktur und Reinheit .....                           | 36  |
| 4.1.2 Physikalische Eigenschaften des Pulvers.....                  | 38  |
| 4.1.3 Optische Eigenschaften des Pulvers.....                       | 38  |
| 4.1.4 Photokatalytische Aktivität des Pulvers .....                 | 40  |
| 4.2 Struktur und Eigenschaften der WO <sub>3</sub> Elektroden ..... | 41  |
| 4.2.1 Kristallstruktur der Elektroden .....                         | 41  |
| 4.2.2 Morphologie und Schichtdicke .....                            | 43  |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 4.2.3 | Optische Eigenschaften der Elektroden .....   | 46  |
| 4.2.4 | Elektrochemische Eigenschaften der Elektroden .....                                       | 48  |
| 4.3   | Photoelektrochemischer Abbau von Methanol .....   | 51  |
| 4.3.1 | Messungen des Photostroms .....   | 52  |
| 4.3.2 | Bestimmung der potentialabhängigen Hydroxylradikalbildung.....                            | 61  |
| 4.3.3 | Photoneneffizienz für den Methanolabbau .....   | 64  |
| 4.3.4 | Bestimmung der Formaldehydbildung im luftgesättigten System.....                          | 68  |
| 4.4   | Produktanalyse des photoelektrochemischen Methanolabbaus .....                            | 71  |
| 4.4.1 | Bestimmung der Formaldehydbildung unter Luftausschluss .....                              | 71  |
| 4.4.2 | Bestimmung der gasförmigen Produkte unter Luftausschluss.....                             | 73  |
| 4.5   | Untersuchungen in einer 2-Elektroden-Photoelektrolysezelle .....                          | 82  |
| 5.    | Diskussion.....   | 86  |
| 5.1   | Mechanismus der anodischen Oxidation von Methanol .....                                   | 86  |
| 5.1.1 | Photoelektrochemischer Abbau von Methanol .....   | 86  |
| 5.1.2 | Vergleich mit der Elektrooxidation von Methanol .....                                     | 89  |
| 5.2   | Einfluss der Metall-Halbleiter-Grenzflächen .....   | 92  |
| 5.2.1 | Einfluss der Metall-Halbleiter-Grenzflächen auf die Aktivität der<br>Photoelektrode ..... | 92  |
| 5.2.2 | Einfluss des Metallsubstrats auf die Eigenschaften der Photoelektroden .....              | 97  |
| 5.3   | Bewertung und Vergleich der Aktivität der WO <sub>3</sub> -Photoelektroden.....           | 99  |
| 5.3.1 | Vergleich mit Titandioxid-Photoelektroden .....   | 99  |
| 5.3.2 | Vergleich mit Wolframtrioxid-Photoelektroden aus der Literatur.....                       | 103 |
| 5.3.3 | Effizienzen für die solare Wasserstoffproduktion .....                                    | 104 |
| 6.    | Zusammenfassung und Ausblick .....  | 107 |
| 7.    | Literaturverzeichnis.....   | 113 |
| 8.    | Anhang.....   | 128 |
| 9.    | Publikationsliste .....   | 135 |
| 10.   | Lebenslauf .....  | 137 |

# 1. Einleitung und Zielsetzung

Die Zukunft der Menschheit ist untrennbar mit Energie verknüpft. Unsere gesamte moderne Industrie und Gesellschaft basiert auf der Umwandlung von chemischer Energie aus fossilen Rohstoffen in Arbeit, Wärme und Kohlenstoffdioxid. Mit immer weiter steigenden Umsatzraten werden die fossilen Energieträger vom Menschen ausgebeutet, was zu steigenden CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Atmosphäre führt und damit einen Klimawandel einleitet, der die Zukunft des Lebens auf der Erde bedroht.<sup>1,2</sup> Außerdem wird der internationale Bedarf an Energie in den kommenden 20 Jahren von derzeit rund  $1,48 \times 10^5$  TWh pro Jahr auf etwa  $2,02 \times 10^5$  TWh jährlich ansteigen, was die Erschließung neuer Energiequellen erforderlich macht.<sup>3</sup> In diesem Sinne ist es die Aufgabe der Wissenschaft realisierbare Wege für die Entwicklung einer Energie-Infrastruktur mit weniger CO<sub>2</sub>-Emission zu schaffen. Als Teil dieser Lösung ist es nötig, die  $1,07 \times 10^9$  TWh Solarenergie, die jährlich auf unsere Erde treffen, als Energiequelle zu nutzen.<sup>1</sup> Im Kontext bedeutet diese Energiemenge, dass die Sonne in einer Stunde mehr Energie liefert, als weltweit in einem Jahr verbraucht wird.<sup>4</sup>

Gleichzeitig sorgt das globale Bevölkerungswachstum für eine weltweite Verknappung von unbelasteten Wasserressourcen. Seit den fünfziger Jahren hat sich der Wasserbedarf der Erdbevölkerung verdreifacht.<sup>5</sup> Aus diesem Grund ist die Entwicklung neuer Verfahren, welche in der Lage sind die Sonnenenergie zu nutzen um zukünftige Energie- und Wasserprobleme simultan zu lösen, von essentieller Bedeutung für eine nachhaltige Gesellschaft. Die photoelektrochemische Abwasserreinigung ist hierbei ein mögliches Verfahren. Der Ansatz dieser Arbeit sieht vor, organisch belastete Abwässer zu reinigen und gleichzeitig den chemischen Energieträger Wasserstoff als so genannten „*solar fuel*“ zu erzeugen.<sup>1,6</sup> Auf diese Weise genutzt, sind photoelektrochemische Zellen eine Speichertechnologie für Solarenergie, um diese auch in Perioden mit verringerter Sonneneinstrahlung verfügbar zu machen.

Dementsprechend gab es nach der Beschreibung der ersten photoelektrochemischen Zelle von FUJISHIMA und HONDA aus dem Jahr 1972 eine Vielzahl an wissenschaftlichen Publikationen in dem Themenbereich der Photoelektrochemie.<sup>7-14</sup> Häufig wurden dabei n-Halbleiter als Photoanoden für die Sauerstoffentwicklungsreaktion und Platin als Kathode für die Wasserstoffentwicklungsreaktion eingesetzt.<sup>15</sup> Als n-dotiertes Halbleitermaterial für die Photoanode hat sich Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) als Benchmark-Photokatalysator herauskristallisiert, welcher schon in der ersten photoelektrochemischen Zelle von FUJISHIMA und HONDA eingesetzt wurde.<sup>7,16,17</sup>

Allerdings hat TiO<sub>2</sub> den Nachteil, dass die Bandlücke der photoelektrochemisch aktivsten Modifikation Anatas (3,2 eV) so groß ist, dass die Nutzung des sichtbaren Lichts, mit einem Energieinhalt von 43 % des Sonnenspektrums, für die Photokatalyse nicht möglich ist.<sup>18</sup> Mit einer Bandlücke im sichtbaren Bereich des Lichts (2,1 eV) und als n-dotiertes Halbleitermaterial würde sich Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ideal für die photoelektrochemische Anwendung unter Solarlicht eignen. In der praktischen Anwendung ist die photokatalytische Aktivität von Hämatit allerdings aufgrund einiger ungünstiger intrinsischer Eigenschaften gering. Dazu gehören eine niedrige elektrische Leitfähigkeit, eine geringe Diffusionslänge für Elektronenlöcher und ein geringer

Absorptionskoeffizient im spektralen Bereich des sichtbaren Lichts.<sup>19-21</sup> Als ein weiteres alternatives n-dotiertes Anodenmaterial bietet sich Wolframtrioxid ( $\text{WO}_3$ ) an, welches 1976 erstmals von HODES als Photoelektrode getestet wurde.<sup>22,23</sup> Mit einer Bandlücke von 2,6 eV ist es ebenfalls in der Lage, sichtbares Licht bis zu einer Wellenlänge von  $\leq 470$  nm zu absorbieren.<sup>11</sup> Darüber hinaus weisen die Elektronenlöcher im  $\text{WO}_3$  eine höhere Mobilität als die Löcher im  $\text{TiO}_2$  auf.<sup>24</sup> Aufgrund dieser vielversprechenden Eigenschaften wurden  $\text{WO}_3$ -Elektroden schon zum photoinduzierten Abbau von umweltgefährdenden Substanzen wie Methanol verwendet.<sup>25-27</sup> Die Untersuchung von Photoanoden zur Wasseraufreinigung ist von hohem wissenschaftlichen Interesse, weil organische Schadstoffe über photokatalytische Reaktionen vollständig mineralisiert werden können.<sup>28</sup> Dabei werden diese Schadstoffe durch die stark oxidativen Eigenschaften der Elektronenlöcher auf eine umweltfreundliche Art der Katalyse bei Raumtemperatur und mit Sonnenlicht als einzige Energiequelle abgebaut.<sup>17,29</sup>

Die hier vorgelegte Doktorarbeit hat zum Ziel, kaltgasgespritzte  $\text{WO}_3$ -Photoanoden auf ihre physikalischen, optischen und photoelektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen. Die  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden sollen dabei auf ihre Verwendbarkeit für die Anwendung in einer photoelektrochemischen Elektrolysezelle getestet werden. In dieser Zelle sollen Schadstoffe aus dem Abwasser oxidativ an der Photoanode mithilfe von photogenerierten Löchern zersetzt werden, während auf der Kathodenseite reduktiv Wasserstoff als Energieträger an einer Platinelektrode erzeugt wird. Die beiden Halbzellen sind durch eine Kationenaustauschermembran voneinander getrennt. Dadurch ist ein sauerstofffreies Arbeiten im Kathodenraum bei gleichzeitigem Einsatz von Luftsauerstoff als notwendiges Oxidationsmittel im Anodenraum möglich. Weitere Vorteile sind, dass die Rückreaktion von Wasserstoff und Sauerstoff in der photoelektrochemischen Elektrolysezelle durch die räumliche Auftrennung von Oxidations- und Reduktionsreaktion unterbunden wird und der entstehende Wasserstoff an der Platinelektrode ohne eine kostenaufwendige Gastrennung aus dem Kathodenraum gewonnen werden kann. Auf diese Weise werden in beiden Halbzellen der photoelektrochemischen Zelle technisch und ökologisch sinnvolle Prozesse durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird Methanol als organischer Modellschadstoff zur Simulation von Abwässern verwendet, da der photokatalytische Abbaumechanismus von Methanol aus der Literatur bekannt und somit ein Vergleich mit den Erkenntnissen aus dieser Arbeit möglich ist. Dazu werden die Abbauprodukte der photoelektrochemischen Methanoxidation an den  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden mithilfe von geeigneten Analysemethoden detektiert und die Photostromausbeuten bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse über die Aktivität von Kaltgaselektroden werden dann im Anschluss mit den Effizienzen von anderen Photoelektroden aus der Literatur verglichen.

Zur Herstellung der Photoelektroden mit einem  $\text{WO}_3$ -Film auf Titanmetall wurde die Methode des Kaltgasspritzens eingesetzt, da dieses Verfahren es ermöglicht Photoelektroden in einem technischen Maßstab für eine mögliche Anwendung zu produzieren. Diese Beschichtungstechnik hat den Vorteil, dass die Halbleiterpartikel ohne zusätzliches Bindemittel auf den Rückkontakt der Elektrode aufgebracht werden können, was den elektrischen Kontakt zwischen dem Halbleiter und dem Substrat verbessert.<sup>30,31</sup> Um die Ergebnisse der kaltgasgespritzten  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden besser vergleichen zu können, wurde der Siebdruck als zweite Beschichtungsmethode gewählt.

Außerdem wurden TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden mit dem kommerziellen Photokatalysator P25/20 mit beiden Beschichtungstechniken hergestellt und ebenfalls untersucht.

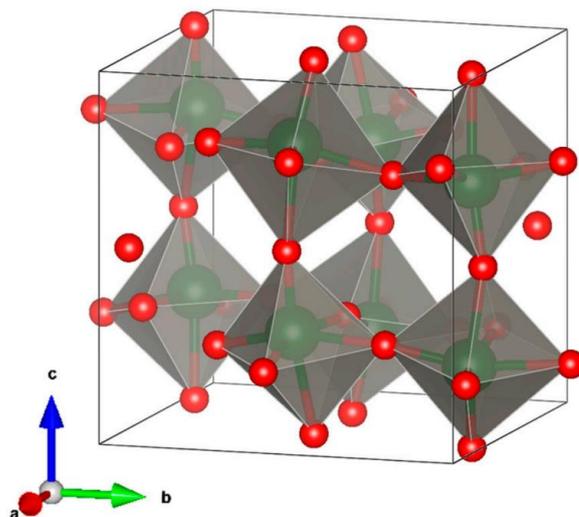
Zu Beginn der Arbeit stehen die wichtigsten physikalischen und optischen Eigenschaften der kaltgasgespritzten WO<sub>3</sub>-Elektroden im Fokus der Untersuchungen. Mithilfe der photoelektrochemischen Methanoxidation wird im Anschluss direkt untersucht, ob sich die Photoelektroden für den Abbau von Schadstoffen eignen. Dazu werden auch die photoelektrochemischen Effizienzen und die Produktausbeuten der Methanoxidation bestimmt. In diesem Zusammenhang werden die Bildungsdaten der gasförmigen Produkte der photoelektrochemischen Zelle untersucht. Des Weiteren ist neben der photoelektrochemischen Aktivität auch das Verständnis der ablaufenden Prozesse auf der Halbleiterelektrode von Interesse, um dem Abbaumechanismus von Methanol folgen zu können. Zudem werden die erhaltenen Ergebnisse mithilfe der publizierten Daten von anderen Autoren verglichen, um einen Zusammenhang zwischen der photoelektrochemischen Aktivität und den Eigenschaften der Photoelektroden herzustellen.

## 2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen erläutert und zusammengefasst. Dabei wird im ersten Abschnitt zunächst auf Wolframtrioxid als Photokatalysator eingegangen und die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Materials erläutert. Anschließend werden Metall-Halbleiter-Kontakte, sowie Halbleiter-Elektrolyt-Grenzflächen beschrieben, wobei der Fokus jeweils auf n-Halbleitern liegt. Zum Abschluss des Kapitels werden die photoelektrochemischen Reaktionsprozesse der Methanoloxidation erläutert und auf den aktuellen Stand der Technik eingegangen.

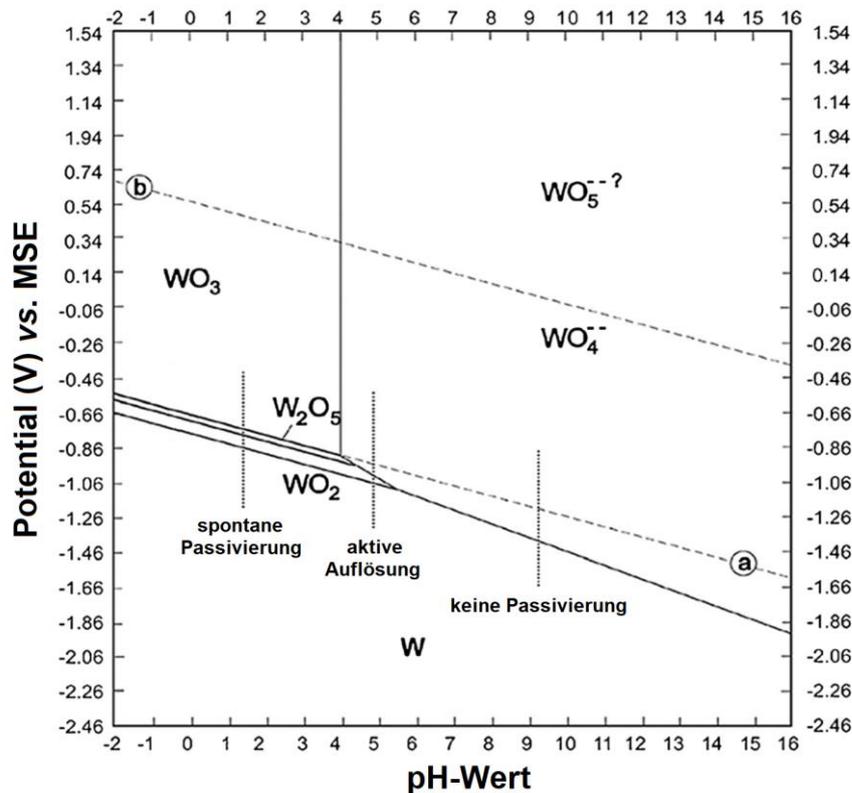
### 2.1 Wolframtrioxid als Photokatalysator

Wolframtrioxid ( $\text{WO}_3$ ) ist eine Verbindung aus Wolfram und Sauerstoff, die in der Natur in Form ihrer Hydrate Tungstit, Elsmoreit und Meymacit vorkommt. Amorphes  $\text{WO}_3$  durchläuft bei Temperaturen oberhalb von  $315\text{ °C}$  einen irreversiblen Phasenübergang zur kristallinen Phase. Die genaue Struktur von kristallinem  $\text{WO}_3$  ist temperaturabhängig. Bei Temperaturen von  $-50 - 17\text{ °C}$  liegt es in einer triklinen, bei  $17 - 330\text{ °C}$  in einer monoklinen, bei  $330 - 740\text{ °C}$  in einer orthorhombischen und bei über  $740\text{ °C}$  in einer tetragonalen Kristallstruktur vor.<sup>32</sup> Die Schmelztemperatur von  $\text{WO}_3$  liegt bei  $1473\text{ °C}$ . Bei Raumtemperatur ist Wolframtrioxid ein grün-gelber Feststoff, der monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  vorliegt.<sup>33</sup> Die Struktur des monoklinen  $\gamma\text{-WO}_3$  ist in Abbildung 1 dargestellt und weist eine verzerrte Perowskit-Struktur  $\text{AMO}_3$  mit einem unbesetzten Zentralatom A auf. Das von der zentralen Position leicht verschobene Wolframatom ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Die entsprechenden  $\text{WO}_6$ -Oktaeder sind eckenverknüpft.



**Abbildung 1:** Kugel-Stab-Modell von monoklinem  $\gamma\text{-WO}_3$ . Die Elementarzelle ist durch die schwarzen Linien dargestellt. Das Volumen der Elementarzelle ist  $V = 423,2\text{ Å}^3$  mit  $a = 7,301\text{ Å}$ ,  $b = 7,539\text{ Å}$ ,  $c = 7,689\text{ Å}$ ,  $\alpha = \gamma = 90\text{ °}$  und  $\beta = 90,9\text{ °}$ .<sup>34,35</sup> Das Modell wurde aus Quelle 36 adaptiert (Copyright IOP Publishing).<sup>36</sup>

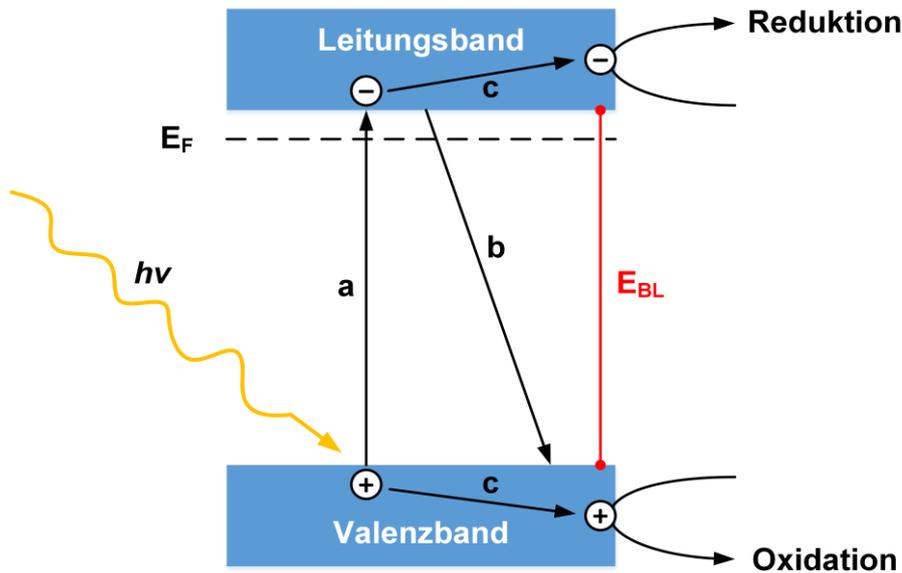
Wolframtrioxid ist in Säuren unlöslich, kann aber mit Laugen zu Wolframaten reagieren. Bereits ab einem pH-Wert von  $> 4$  ist  $\text{WO}_3$  in wässriger Lösung nicht mehr stabil und sollte daher in saurem Medium als Photokatalysator verwendet werden.<sup>37</sup> Der Stabilitätsbereich von  $\text{WO}_3$  in wässriger Lösung ist im POURBAIX-Diagramm in Abbildung 2 zu erkennen.



**Abbildung 2:** POURBAIX-Diagramm für elementares Wolfram (25 °C,  $[\text{WO}_4^{2-}] = 10^{-6}$  mol/L). Linie **a** zeigt das Reduktionsgleichgewicht von Wasser  $E_{0,a} = -0,0591 \text{ V} \times \text{pH}$  bei einem  $\text{H}_2$  oder  $\text{O}_2$  Druck von 1 bar. Linie **b** zeigt das Oxidationsgleichgewicht von Wasser  $E_{0,b} = 1,228 \text{ V} - 0,0591 \text{ V} \times \text{pH}$ . Der Stabilitätsbereich von  $\text{WO}_3$  ist oben links im Diagramm dargestellt. Die Potentiale sind gegen eine Quecksilbersulfatelektrode (MSE) mit 0,64 V vs. NHE angegeben. Das Diagramm wurde aus Quelle 37 adaptiert (Copyright John Wiley and Sons).<sup>37</sup>

Wolframtrioxid findet bereits als elektrochromes und gassensitives Material Verwendung. Eine weitere Anwendung als n-Halbleiter in der Photokatalyse ist von Interesse, da  $\text{WO}_3$  eine gute Elektronenleitfähigkeit aufweist, stabil gegen Photokorrosion ist und im Vergleich zu anderen n-Halbleitern wie  $\text{TiO}_2$  eine kleinere indirekte Bandlücke von 2,6 – 2,8 eV aufweist.<sup>11,22,24,38</sup> Die Leitungsbandkante von  $\text{WO}_3$  wird aus den  $5d$ -Orbitalen der  $\text{W}^{6+}$ -Kationen und die Valenzbandkante aus den  $2p$ -Orbitalen der  $\text{O}^{2-}$ -Anionen gebildet. Die Ladungsträgerdichte von  $\text{WO}_3$  und seine elektronischen Eigenschaften hängen stark von der exakten  $\text{WO}_{3-x}$  Stöchiometrie ab. Da Wolframtrioxid beim Erwärmen leicht Sauerstoff abgibt, ist es ein natürlicher n-Halbleiter. Im Bereich kleiner  $x$  sind die Sauerstofffehlstellen im Anionengitter die dominierenden Defekte.<sup>39</sup> Als n-Halbleiter weist das Material eine recht große Zahl von Sauerstofffehlstellen und somit eine hohe Donordichte auf, wodurch das FERMI-Niveau ( $E_F$ ) knapp unterhalb des Leitungsbandes liegt.<sup>40</sup>

Die Photokatalyse an Halbleitern wie  $\text{WO}_3$  nutzt deren Eigenschaft Photonen zu absorbieren und Elektron-Loch-Paare zu bilden. Die Energie der absorbierten Photonen ist dabei stets höher oder gleich der Bandlückenenergie  $E_{BL}$  des Halbleiters ( $h\nu \geq E_{BL}$ ). Die photogenerierten Ladungsträger können an die Oberfläche des Halbleiters migrieren und dort Redoxreaktionen eingehen. Abbildung 3 zeigt einen n-Halbleiter wie  $\text{WO}_3$  mit den unter Belichtung ablaufenden Prozessen.



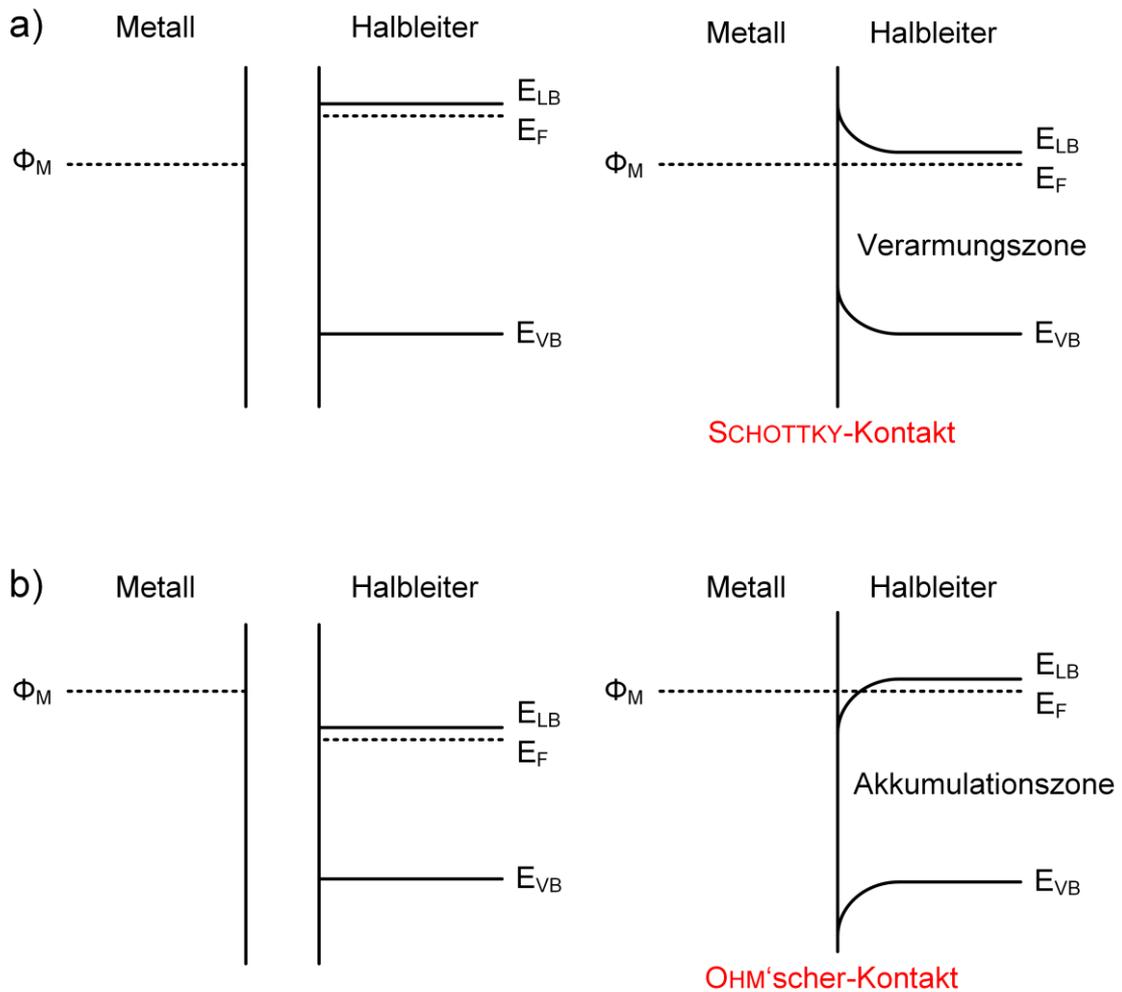
**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse in einem n-Halbleiter unter Belichtung.  $E_F$  ist das FERMI-Niveau und  $E_{BL}$  die Bandlücke des Halbleiters. Im ersten Schritt (a) wird durch die Lichtabsorption ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband angeregt, es entsteht ein Elektron-Loch-Paar. (b) zeigt die Rekombination des Elektron/Loch-Paares. (c) zeigt die mögliche Diffusion der photogenerierten Ladungsträger an die Oberfläche. Dort können die Löcher ein adsorbiertes Molekül oxidieren bzw. die Elektronen ein adsorbiertes Molekül reduzieren.

Im Detail wird durch die Bestrahlung von  $\text{WO}_3$  mit Licht entsprechender Energie ein Elektron ( $e^-$ ) aus dem Valenzband in das energetisch höher liegende Leitungsband angeregt. Es bleibt ein positiv geladenes Defektelektron, auch Loch ( $h^+$ ) genannt, im Valenzband zurück.<sup>41</sup> Durch die Rekombination von Elektron und Loch wird thermische Energie oder ein Photon emittiert. Nur wenn die Ladungsträger an die Oberfläche des Halbleiters diffundieren können sie eine dort Redoxreaktionen mit Akzeptormolekülen (für  $e^-$ ) oder Donormolekülen (für  $h^+$ ) eingehen.

## 2.2 Metall-Halbleiter-Kontakt

In einem isolierten Halbleiter nehmen Leitungsband ( $E_{LB}$ ) und Valenzband ( $E_{VB}$ ) charakteristische Energiewerte ein, die in dem gesamten Material konstant sind. Das gleiche gilt für das FERMI-Niveau ( $E_F$ ), welches sich im n-Halbleiter dicht unterhalb des Leitungsbandes befindet. Wird der n-Halbleiter mit einem Metall in Kontakt gebracht, gleichen sich die FERMI-Niveaus der beiden Materialien im thermischen Gleichgewicht an, wie in Abbildung 4 gezeigt wird. Dabei ist es entscheidend, ob der Halbleiter vor dem Kontakt ein höheres (a) oder niedrigeres FERMI-Niveau (b) als das Metall aufweist. In

jedem Fall kommt es an der Phasengrenze zu einer Bandverbiegung im Halbleiter. Liegt das FERMI-Niveau des Halbleiters vor dem Kontakt oberhalb vom FERMI-Niveau des Metalls (a), kommt es zu einem geringen Elektronenfluss in Richtung des Metalls. Es bildet sich eine positive Raumladungszone im Halbleiter aus, welche auch als Verarmungszone bezeichnet wird. Liegt das FERMI-Niveau des Halbleiters vor dem Kontakt unterhalb von dem des Metalls (b), kommt es zur Ausbildung einer negativen Raumladungszone (Akkumulationszone) im Halbleiter. In diesem Fall fließen die Elektronen vom Metall in den Halbleiter.<sup>42</sup>



**Abbildung 4:** Darstellung von Metall-Halbleiter-Kontakten. Auf der linken Seite sind Metall und Halbleiter gezeigt, bevor sie miteinander in Kontakt treten. Dabei handelt es sich um einen Idealfall ohne Bandverbiegung. Die Lage des FERMI-Niveaus im Metall entspricht seiner Austrittsarbeit ( $\Phi_M$ ). (a) zeigt einen Halbleiter mit einem höheren FERMI-Niveau als das Metall. Nachdem der Kontakt zwischen Metall und Halbleiter hergestellt wird, kommt es zur Ausbildung einer Verarmungszone infolge der Angleichung der FERMI-Niveaus  $E_F$  bzw. der Austrittsarbeit  $\Phi_M$ . (b) zeigt einen Halbleiter mit einem geringeren FERMI-Niveau als das Metall. Im thermischen Gleichgewicht nach Kontaktherstellung hat sich eine Akkumulationszone im Halbleiter ausgebildet.

Die Ausdehnung der Raumladungszone ( $d_{RLZ}$ ) ist umgekehrt proportional zur Wurzel der Donordichte ( $N_D$ ) des Halbleiters:

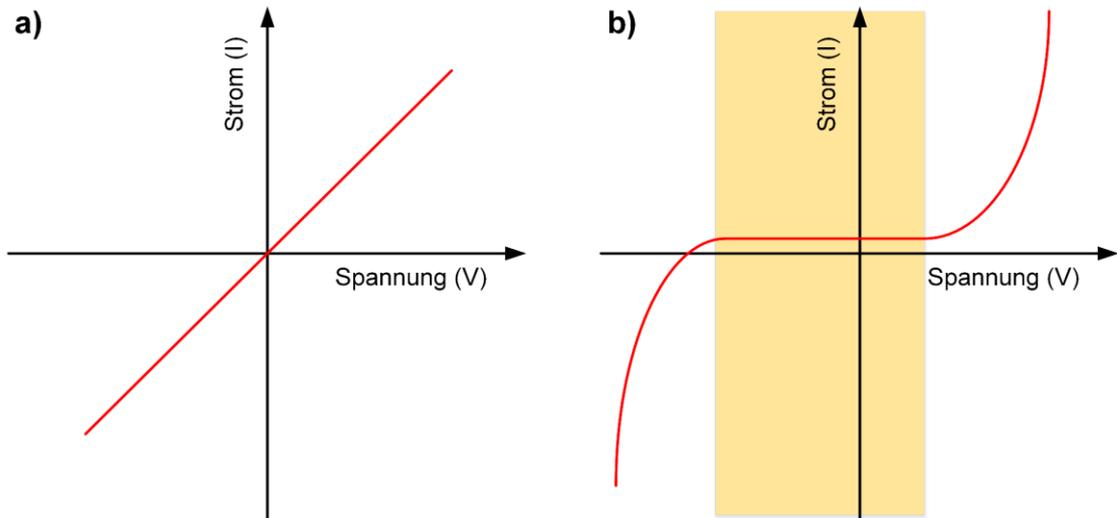
$$d_{RLZ} \propto \frac{1}{\sqrt{N_D}} \quad [1]$$

Das bedeutet, dass eine niedrige Donordichte im Halbleiter zu einer breiten Raumladungszone führt und umgekehrt.<sup>43</sup> Beispielsweise bestimmte BUTLER in seiner Arbeit über  $WO_3$ -Halbleiterelektroden mit einer Donordichte von  $N_D = 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  eine entsprechende Raumladungszone von  $W = 3 \text{ }\mu\text{m}$ .<sup>24</sup>

Die Austrittsarbeit des Metalls ( $\Phi_M$ ) und die Elektronenaffinität des Halbleiters ( $EA_{HL}$ ) sind die bestimmenden Größen für die Art des Metall-Halbleiter-Kontakts. Es wird im Allgemeinen zwischen einem SCHOTTKY-Kontakt und einem OHM'schen-Kontakt unterschieden. Für die verwendeten Titanmetallsubstrate in dieser Arbeit beträgt die Austrittsarbeit  $\Phi_M = 4,33 \text{ eV}$ .<sup>44</sup> Die Elektronenaffinität von  $WO_3$  beträgt  $EA_{HL} = 5,13 \text{ eV}$ .<sup>45</sup> Ist die Differenz zwischen der Austrittsarbeit  $\Phi_M$  und der Elektronenaffinität  $EA_{HL}$  groß, wie im vorliegenden Beispiel, kommt es zur Ausbildung eines SCHOTTKY-Kontakts. Ist die Differenz der beiden Werte gering, bildet sich ein OHM'scher Kontakt an der Metall-Halbleiter Grenzfläche aus, wie in Abbildung 4 zu erkennen ist.

Bei einem SCHOTTKY-Kontakt entsteht ein Metall-Halbleiter-Kontakt mit einem hohen elektrischen Widerstand, der eine gleichrichtende Wirkung auf den Stromfluss hat. Das heißt, es bildet sich eine Potentialbarriere ( $\Phi_B$ ), die dafür sorgt, dass der Stromfluss nur noch in eine Richtung durch den Metall-Halbleiter-Kontakt möglich ist. Die Strom-Spannungs-Kennlinie eines SCHOTTKY-Kontakts ist in Abbildung 5 (b) dargestellt. Der Strom steigt mit der Spannung bis ein Sperrbereich erreicht wird (gelber Bereich). Hier findet durch den Widerstand der Potentialbarriere kein Ladungsträgertransport zwischen dem Metall und dem Halbleiter statt. Wird eine höhere Spannung als die Potentialbarriere angelegt, findet erneut ein Ladungsträgertransport statt und der Strom steigt wieder an. Der Bereich der Strom-Spannungs-Kennlinie außerhalb des Sperrbereichs wird Durchbruchsbereich genannt.

Bei einem OHM'schen-Kontakt bildet sich ein linearer Übergang am Metall-Halbleiter-Kontakt mit einem niedrigen elektrischen Widerstand aus. An dieser Grenzfläche kann ein ungehinderter Ladungsträgertransport vom Halbleiter zum Metall und umkehrt stattfinden. Die Strom-Spannungs-Kennlinie des OHM'schen Kontakts ist in Abbildung 5 (a) dargestellt. Im Gegensatz zum SCHOTTKY-Kontakt gibt es hier keine Potentialbarriere und damit auch keinen Sperrbereich.



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung von Strom-Spannungs-Kennlinien. (a) zeigt die Kennlinie eines OHM'schen Kontaktes. (b) zeigt die Kennlinie eines SCHOTTKY-Kontaktes. Im Sperrbereich (gelber Bereich) findet durch die Potentialbarriere kein Ladungsträgertransport vom Halbleiter zum Metall statt. Außerhalb des Sperrbereichs ist eine ausreichend hohe Spannung angelegt um die Potentialbarriere zu überwinden. Diese Bereiche, in denen ein Ladungsträgertransport stattfindet, werden Durchbruchbereiche genannt.

Um die photoelektrochemischen Prozesse in dieser Arbeit vollständig beschreiben zu können, muss das System noch um eine weitere Grenzfläche vom Halbleiter zum Elektrolyten erweitert werden. Diese wird im folgenden Abschnitt erläutert.

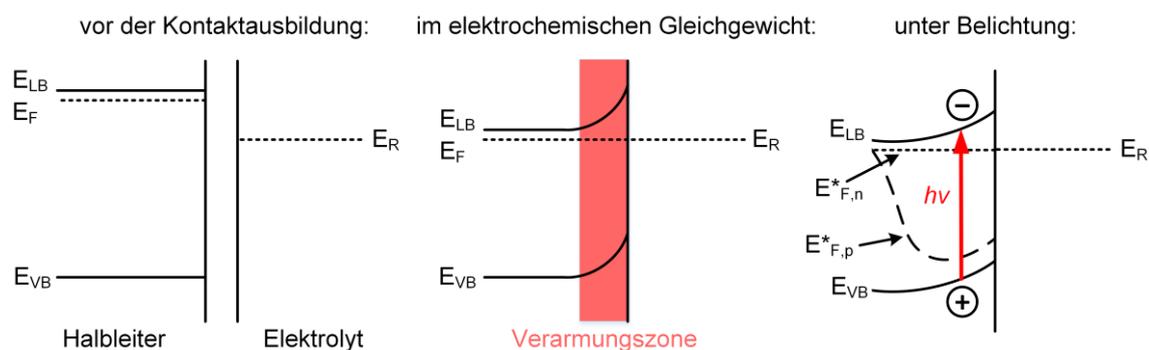
## 2.3 Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche

Nach der Betrachtung der Grenzfläche zwischen n-Halbleiter und Metall-Rückkontakt soll nun das energetische Gleichgewicht an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche beschrieben werden (Abbildung 6). Vor dem Kontakt unterscheiden sich die Lagen der FERMI-Niveaus der Elektronen des n-Halbleiters ( $E_F$ ) von denen des Redoxsystems des Elektrolyten ( $E_R$ ). Wird der n-Halbleiter in den Elektrolyten eingebracht, kommt es zu einer Gleichgewichtseinstellung ( $E_F = E_R$ ) durch einen Ladungstransfer vom höheren zum niedrigeren Energieniveau, wie in Abbildung 6 zu sehen ist. Die energetischen Lagen im Inneren des Halbleiters bleiben dabei unverändert, da sich der Ladungstransfer hauptsächlich an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche abspielt. Zudem resultiert aufgrund der Verarmung an Majoritätsladungsträgern im Halbleiter eine Bandverbiegung an der Phasengrenze. Die Richtung der Bandverbiegung ist abhängig von der Art des Halbleiters.

An der Grenzfläche zwischen n-Halbleiter und Elektrolyt findet ein Ladungstransfer von Elektronen statt, die sich vom Halbleiter in den Elektrolyten bewegen. Dadurch bilden sich in einem schmalen Volumenbereich an der Phasengrenze ein Überschuss an negativer Ladung im Elektrolyten und ein Überschuss an positiver Ladung im Halbleiter. Die entstandene Ladungsdoppelschicht wird HELMHOLTZ-Doppelschicht genannt. Die Halbleiter-Bandkanten an der Phasengrenze sind angehoben. In der Schicht, in der die Bandverbiegung stattfindet, der Raumladungszone, ist die Konzentration der

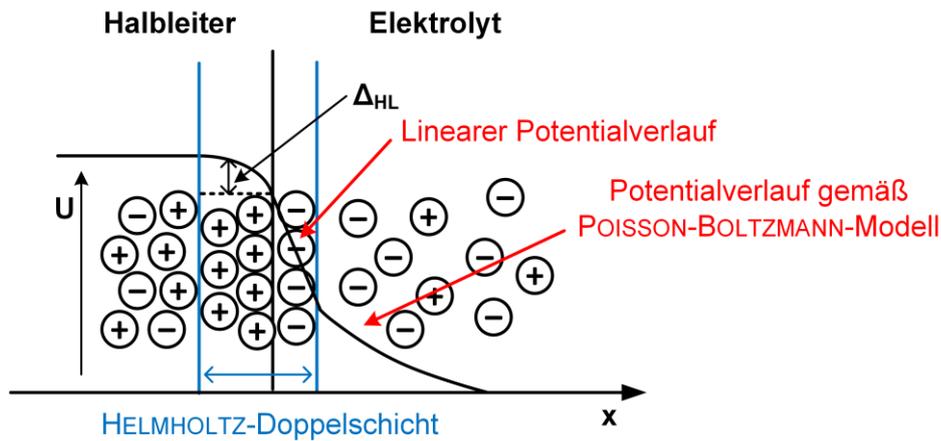
Majoritätsladungsträger (negative Ladungen im n-Halbleiter) erniedrigt. Der Bereich der Erniedrigung der Majoritätsladungsträgerkonzentration in der Raumladungszone im Halbleiter wird auch als Verarmungszone bezeichnet.<sup>46</sup> Die energetischen Verhältnisse des Halbleiter-Elektrolyt-Kontakts entsprechen damit in erster Näherung denen eines SCHOTTKY-Kontakts an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche (vgl. Abbildung 4).

Unter Belichtung ( $h\nu$ ) spaltet sich das FERMI-Niveau im Halbleiter in je ein Quasi-FERMI-Niveau für Elektronen ( $E^*_{F,n}$ ) und für Löcher ( $E^*_{F,p}$ ) auf. Die Lichtabsorption in der Raumladungszone führt zu einer Bewegung des angeregten  $e^-$  entlang der Leitungsbandkante ins Innere des Halbleiters, während das Elektronenloch  $h^+$  zur Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche wandert. Es schließt sich ein elektrochemischer Ladungstransfer des  $h^+$  auf eine oxidierbare (Redox)Spezies im Elektrolyten an. Das angeregte Elektron wandert im elektrischen Feld ins Innere der Halbleiterelektrode und baut dabei die bei der Gleichgewichtseinstellung mit dem Elektrolyten entstandene Bandverbiegung ab und die Photospannung zwischen dem Rückkontakt und dem Elektrolyten auf. In dem Energiediagramm in Abbildung 6 wird die Photospannung durch die Aufspaltung des FERMI-Niveaus in die entsprechenden Quasi-FERMI-Niveaus  $E^*_{F,n}$  und  $E^*_{F,p}$ , dargestellt. Die Differenz zwischen den Quasi-FERMI-Niveaus steht als Photospannung zur elektrochemischen Umsetzung von (Redox)Spezies im Elektrolyten zur Verfügung.



**Abbildung 6:** Das Prinzip der Entstehung von Raumladungszonen am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt. Vor der Kontaktausbildung (links) sind Leitungsband  $E_{LB}$  und Valenzband  $E_{VB}$  des n-Halbleiters flach. Es existiert keine Raumladungszone. Beim Kontakt mit dem Elektrolyten (mittig) kommt es zum Austausch von Ladungsträgern und das FERMI-Niveau des Halbleiters  $E_F$  hat sich an das Redoxpotential des Elektrolyten  $E_R$  angeglichen. Dabei hat sich infolge der Bandverbiegung eine Verarmungszone an der n-Halbleiteroberfläche ausgebildet. Bei Belichtung des Halbleiters (rechts) spaltet sich das FERMI-Niveau in je ein Quasi-FERMI-Niveau für Löcher  $E^*_{F,p}$  und Elektronen  $E^*_{F,n}$  auf. Durch das elektrische Feld werden die Ladungsträger separiert.<sup>47</sup>

In der Abbildung 7 ist die Potentialverteilung an einer Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche im elektrochemischen Gleichgewicht nach BARD gezeigt.<sup>48</sup> Hinter der Phasengrenzfläche fällt das Potential im Elektrolyten über die HELMHOLTZ-Schicht und die diffuse Doppelschicht nach dem GOUY-CHAPMAN-Ansatz ab. Nach diesem Ansatz ist der Potentialabfall in der starren HELMHOLTZ-Doppelschicht linear und in der diffusen Doppelschicht exponentiell (Verlauf nach dem POISSON-BOLTZMANN-Modell).



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der Potentialverteilung (schwarze Linie) an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche in Abhängigkeit des Ortes  $x$ . Es sind Halbleiter und Elektrolyt im elektrochemischen Gleichgewicht dargestellt. An der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyt hat sich eine HELMHOLTZ-Doppelschicht ausgebildet. Der Potentialverlauf im Elektrolyten ist innerhalb dieser starren Doppelschicht linear und verläuft in der diffusen Doppelschicht exponentiell gemäß der POISSON-BOLTZMANN-Gleichung.  $U$  ist das Elektrodenpotential und  $\Delta_{HL}$  der Betrag für die Bandverbiegung im Halbleiter. Es gibt ein materialspezifisches Elektrodenpotential  $U$  bei dem die Bänder flach sind (d.h.  $\Delta_{HL} = 0$ ), dabei handelt es sich um das Flachbandpotential.<sup>48,49</sup>

Für photoelektrochemische Anwendungen ist es wichtig, die energetische Lagen der Valenz- und Leitungsbandpositionen des n-Halbleiters an der Phasengrenzfläche zu kennen, da diese Energieniveaus maßgeblich die Oxidationskraft der Löcher bzw. die Reduktionskraft der Elektronen eines Halbleiters wie  $\text{WO}_3$  bestimmen.<sup>50</sup> Die photogenerierten Löcher im  $\text{WO}_3$  sind aus thermodynamischer Sicht in der Lage, Redoxpaare mit Redox-Potentialen oberhalb ihrer Valenzbandkante von 2,84 V vs. NHE zu oxidieren und die photogenerierten Elektronen sind in der Lage, Redoxpaare mit Redox-Potentialen unterhalb ihrer Leitungsbandkante von 0,24 V vs. NHE zu reduzieren. Dennoch kann eine Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion durch Überspannungseffekte kinetisch gehemmt sein. Zur Bestimmung der Lage des Leitungsbands bzw. des Flachbandpotentials im n-Halbleiter werden im Allgemeinen potentialabhängige Messungen der Raumladungskapazität, so genannte MOTT-SCHOTTKY-Messungen, verwendet.

Die Grundlage zur Bestimmung des Flachbandpotentials im Halbleiter mit MOTT-SCHOTTKY-Auftragungen liefert die Untersuchung der Proben mittels Impedanzspektroskopie. Dabei wird eine Wechselspannung mit bestimmter Amplitude und Frequenz an die Elektrode angelegt und die resultierende Stromantwort aufgezeichnet. Die Frequenz wird bei der Messung variiert und so ein komplexes Impedanzspektrum gewonnen, welches Informationen über die resistiven und kapazitiven Eigenschaften der Elektrode liefert.<sup>51</sup> Aus der Phasenverschiebung und dem Amplitudenverhältnis wird die Kapazität in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential bestimmt. Da der Potentialabfall an der Grenzschicht im Wesentlichen durch die Änderung der Bandverbiegung in der Raumladungszone im Halbleiter bestimmt wird, kann angenommen werden, dass es sich bei der bestimmten Kapazität hauptsächlich um die Raumladungskapazität  $C_{RLZ}$  handelt. Auf der Elektrolytseite erfolgt der Potentialabfall über die HELMHOLTZ-Schicht und die diffuse Doppelschicht nach dem GOUY-CHAPMAN-Ansatz (siehe Abbildung 7).

Eine gute Beschreibung der Potentialabhängigkeit der Raumladungskapazität liefert die so genannte MOTT-SCHOTTKY-Gleichung:<sup>52-54</sup>

$$\frac{1}{C_{RLZ}^2} = \frac{2}{\varepsilon_{HL} \varepsilon_0 e N_D} \left( U - E_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad [2]$$

$C_{RLZ}$  = Raumladungskapazität,  $\varepsilon_{HL}$  = stoffspezifische Dielektrizitätskonstante,  $\varepsilon_0$  = elektrische Feldkonstante,  $e$  = Elementarladung,  $N_D$  = Donordichte,  $U$  = angelegtes (externes) Elektrodenpotential,  $E_{FB}$  = Flachbandpotential,  $k_B$  = BOLTZMANN-Konstante,  $T$  = Temperatur.

Eine Auftragung der Raumladungskapazität  $1/C^2$  als Funktion gegen das angelegte Potential  $E$  wird als MOTT-SCHOTTKY-Auftragung bezeichnet. Am Nullladungspotential des Halbleiters existiert weder ein elektrisches Feld, noch eine Bandverbiegung und damit auch keine Raumladungszone. Daher wird dieses Potential, an dem die Bänder des Halbleiters flach sind, auch als Flachbandpotential  $E_{FB}$  bezeichnet.<sup>55</sup> Durch die Extrapolation des linearen Bereichs der MOTT-SCHOTTKY-Auftragung auf den Schnittpunkt mit der Potentialachse kann das Flachbandpotential bestimmt werden. Am Schnittpunkt  $1/C^2 = 0$  gilt:

$$U = E_{FB} + \frac{k_B T}{e} \quad [3]$$

Mithilfe der Steigung  $m$  aus der entsprechenden Regressionsgeraden kann auf Basis der MOTT-SCHOTTKY-Gleichung zusätzlich die Donordichte ( $N_D$ ) des Halbleiters mit der folgenden Beziehung berechnet werden:

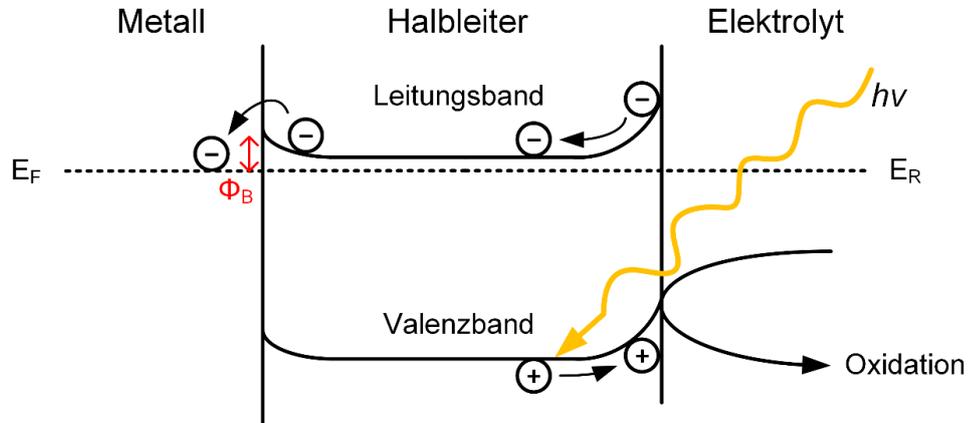
$$N_D = \frac{2}{\varepsilon_{HL} \varepsilon_0 e m} \quad [4]$$

Die Flachbandpotentiale von  $WO_3$  und  $TiO_2$  zeigen in wässrigen Elektrolyten ein NERNST'sches Verhalten und verschieben sich dementsprechend bei einer Temperatur von 25 °C um ca. 0,059 V pro pH-Einheit.<sup>24</sup> Der Grund dafür ist das Adsorptionsgleichgewicht von Protonen ( $H^+$ ) und Hydroxid-Ionen ( $OH^-$ ) an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche entsprechend Gleichung 5:



Um die photoelektrochemischen Prozesse gänzlich beschreiben zu können, muss auch das Gesamtsystem aus Metall, Halbleiter und Elektrolyt betrachtet werden. Dazu zeigt die Abbildung 8 einen schematischen Metall-Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt unter Bestrahlung. Wie bereits im Kapitel 2.2 beschrieben müssen sich auch hier die FERMI-Niveaus und das Redoxpotential der verschiedenen Materialien angleichen. Es kommt zu einer Bandverbiegung im Halbleiter an der Grenzfläche zum Metall und zum Elektrolyten. Im Fall einer n-Halbleiter-Elektrode wandern die photogenerierten Elektronen von der Halbleiteroberfläche ins Innere des Halbleiters und schließlich über den Metall-Halbleiter-Kontakt (hier am Beispiel eines SCHOTTKY-Kontakts) hinweg zur Gegenelektrode. Die photogenerierten Löcher hingegen wandern an die Oberfläche des Halbleiters und durchtreten die Phasengrenze zum Elektrolyten, wo sie Oxidationsreaktionen eingehen. Entscheidend für die Ladungsträgerseparation sind dabei die Potentialbarrieren an den entsprechenden Grenzflächen. Die Höhe der

Bandverbiegung am Metall-Halbleiter-Kontakt sollte geringer sein als die Höhe der Bandverbiegung an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche, um einen effizienten Transport der Elektronen zum Metall-Rückkontakt zu gewährleisten. Durch die Ladungsträgerseparation wird deren Rekombinationsrate verringert, was einen positiven Effekt auf die photoelektrochemische Aktivität hat.

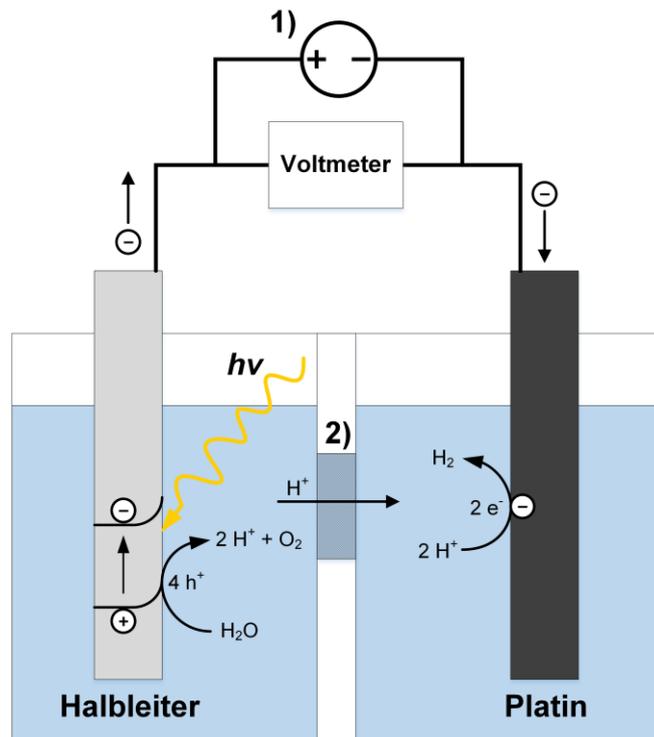


**Abbildung 8:** Schematische Darstellung eines Metall-Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes unter Belichtung. Durch den Kontakt der drei Medien gleichen sich die FERMI-Niveaus  $E_F$  von Metall und n-Halbleiter untereinander und mit dem Redoxpotential des Elektrolyten  $E_R$  an. Es kommt zur Bandverbiegung im Halbleiter an den entsprechenden Phasengrenzen. Durch die Bandverbiegung bewegen sich die Löcher des n-Halbleiters an dessen Oberfläche und können dort Oxidationsreaktionen durchführen. Die photogenerierten Elektronen im Leitungsband bewegen sich in das Innere des n-Halbleiters und werden auf das Metall übertragen. Durch die Potentialbarriere  $\Phi_B$  am SCHOTTKY-Kontakt (roter Doppelpfeil) zwischen Halbleiter und Metall können sich die Elektronen nur in diese eine Richtung bewegen.

Nachdem in den beiden letzten Kapiteln alle wichtigen Phasengrenzen für die n-Halbleiter-Elektrode beschrieben wurden, werden im nächsten Kapitel die photoelektrochemischen Prozesse betrachtet.

## 2.4 Photoelektrochemie

Der photoelektrische Effekt wurde erstmals 1839 von BECQUEREL beobachtet. Bei seinem Experiment tauchte er zwei gleichartige Edelmetallelektroden in eine Elektrolytlösung. Durch die Belichtung von einer der beiden Elektroden konnte BECQUEREL eine Spannung messen.<sup>56</sup> Das erste Experiment zur Photoelektrochemie an Halbleitermaterialien wurde jedoch erst bedeutend später in der Literatur beschrieben. 1972 untersuchten FUJISHIMA und HONDA die photoelektrochemische Wasserspaltung in einer Zelle mit einer  $\text{TiO}_2$ -Einkristall-Anode und einer Platin-Kathode.<sup>7</sup> Der entsprechende experimentelle Aufbau ist in Abbildung 9 dargestellt. Die gezeigten Prozesse gelten für Photoanoden aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{WO}_3$  gleichermaßen.



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung des Experiments von FUJISHIMA und HONDA.<sup>7</sup> Es sind die unter Belichtung ablaufenden Prozesse dargestellt. Der erste Schritt ist die Erzeugung eines Elektron/Loch-Paares durch die Absorption eines Photons. An der Halbleiter-Anode ( $\text{TiO}_2$ ) wird Wasser durch die photogenerierten Löcher oxidiert. Die photogenerierten Elektronen wandern durch die externe Spannung zur Platin-Kathode und reduzieren dort Protonen zu elementarem Wasserstoff. (1) ist eine äußere Spannungsquelle und (2) ist ein protonendurchlässiges Diaphragma.

Zunächst wird durch die Belichtung der Halbleiter-Anode mit einer Xenonlampe ein Elektron/Loch-Paar erzeugt, welches entweder wieder rekombiniert oder durch das elektrische Feld separiert wird. Die photogenerierten Elektronen im Leitungsband des Halbleiters werden über die elektrischen Kontakte zur Pt-Gegenelektrode bewegt. Dort reagieren die Elektronen mit Protonen aus der wässrigen Lösung zu elementarem Wasserstoff als Reduktionsprodukt. Die erzeugten Löcher im Valenzband wandern durch die Bandverbiegung an die Oberfläche des Halbleiters und oxidieren dort Wasser zu Sauerstoff. Die bei der Wasserspaltung ablaufenden Prozesse lassen sich in den folgenden Reaktionsgleichungen 6 – 9 zusammenfassen:



Für die photoelektrochemische Wasserspaltung wird eine Spannung von 1,23 V benötigt. Dieses Potential ergibt sich aus der Differenz der Redoxpotentiale für die Wasserstoff- und die Sauerstoffentwicklungsreaktion. Es ist zu beachten, dass diese Spannung alleine nicht ausreicht, um Wasser zu spalten, da auftretende Überspannungseffekte berücksichtigt werden müssen.<sup>55</sup> Reicht die Energie der absorbierten Photonen alleine

nicht aus, kann die Wasserspaltung durch eine externe Spannungsquelle unterstützt werden. Dies war auch bei dem Experiment von FUJISHIMA und HONDA der Fall, da TiO<sub>2</sub> Rutil als Photoelektrode benutzt wurde, dessen Lage des Leitungsbands nicht zur H<sub>2</sub>-Bildung ausreicht.<sup>7,57,58</sup>

Nur wenige Jahre später führten BUTLER *et al.* erste Experimente zur Photoelektrolyse von Wasser an WO<sub>3</sub>-Einkristallelektroden durch.<sup>23</sup> Dabei fanden sie heraus, dass das Flachbandpotential der WO<sub>3</sub>-Photoelektroden nach der NERNST-Gleichung vom pH-Wert abhängig ist. Untersuchungen der Stabilität der Einkristallelektroden ergaben, dass WO<sub>3</sub> mit basischen Elektrolyten zu Wolframaten (WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) reagiert. Bei Verwendung eines sauren Elektrolyten waren die WO<sub>3</sub>-Elektroden stabil und zeigen unter Beleuchtung keine Photokorrosion. 1977 veröffentlichte BUTLER weitere Ergebnisse seiner Arbeit an WO<sub>3</sub>-Einkristallelektroden. Dabei lag der Fokus der Untersuchungen auf der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyt.<sup>24</sup> BUTLER analysierte die Prozesse an der Phasengrenze bei 1 V externem Potential und fand für die Ausdehnung der Raumladungszone im WO<sub>3</sub>-Halbleiter  $d_{RLZ} \approx 3 \mu\text{m}$ , bei einer optischen Absorptionstiefe von  $\alpha \approx 6 \mu\text{m}$  für eine Wellenlänge von 327 nm. Die berechnete Diffusionslänge der photogenerierten Löcher gab er mit  $L_{h^+} \approx 0,5 \mu\text{m}$  an. Somit beträgt die Diffusionslänge der photogenerierten Löcher lediglich ca. 1/6 der Ausdehnung der Raumladungszone. Daraus schlussfolgerte BUTLER, dass der Photostrom der WO<sub>3</sub>-Elektroden hauptsächlich von den Ladungsträgern abhängt, die innerhalb der Verarmungsschicht an der Halbleiteroberfläche durch Lichtabsorption erzeugt werden und das ein Großteil der erzeugten Ladungsträger wieder im Bulk des WO<sub>3</sub> rekombinieren wird. Nichtsdestotrotz ist WO<sub>3</sub> als Photoelektrode interessant, da z.B. die Mobilität der WO<sub>3</sub>-Löcher mit  $\mu_{h^+} = 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  um den Faktor 20 höher ist als die Mobilität der Löcher im TiO<sub>2</sub> ( $\mu_{h^+} \approx 0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ).<sup>24,59</sup>

Die Leitungsbandkante im WO<sub>3</sub> liegt mit etwa 0,24 V *vs.* NHE deutlich unterhalb der Leitungsbandkante von TiO<sub>2</sub> mit ungefähr -0,3 V *vs.* NHE, weshalb die photogenerierten Elektronen im TiO<sub>2</sub> ein höheres Reduktionspotential haben.<sup>57</sup> Die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff ist daher mit WO<sub>3</sub> als Photokatalysator ebenfalls nicht ohne eine externe Hilfsspannung möglich. Das photogenerierte Loch im Valenzband von WO<sub>3</sub> hat ein Redoxpotential von etwa 2,8 V *vs.* NHE, weshalb Oxidationsreaktionen für WO<sub>3</sub>-Photoelektroden von großer Bedeutung sind. Das  $h^+$  ist in der Lage die meisten organischen Verbindungen zu oxidieren, weshalb sich WO<sub>3</sub> als Photoanodenmaterial zur Aufreinigung von Abwässern eignet.<sup>60</sup> Zudem kann das Loch an der Halbleiteroberfläche oxidative Sauerstoffspezies wie Hydroxylradikale ( $\cdot\text{OH}$ ), Superoxidradikale ( $\cdot\text{OH}_2/\cdot\text{O}_2^-$ ) und Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) bilden.<sup>16,17,61</sup> Das Redoxpotential seiner Leitungsbandelektronen liegt bei etwa 0,2 V, weshalb WO<sub>3</sub> nicht in der Lage ist Wasserstoff oder Sauerstoff zu reduzieren. Aus diesem Grund wird es ausschließlich als Anodenmaterial mit einer geeigneten Gegenelektrode bzw. Kathode verwendet. Durch eine ähnlich hohe Oxidationskraft seiner Löcher ist TiO<sub>2</sub> als Archetyp-Photokatalysator ebenfalls in der Lage viele anorganische und organische Verbindungen zu mineralisieren,<sup>62</sup> weshalb es in dieser Arbeit als Benchmark-Photoanode für den Schadstoffabbau verwendet wurde.

## 2.5 Mehrelektronentransferkatalyse

Die gleichzeitige Oxidation und Reduktion von Wasser zu Sauerstoff und Wasserstoff ist eine komplexe Mehrelektronen-Redoxreaktion, weshalb die photoelektrochemische Wasserspaltung (Reaktionsgleichungen 6 – 9) ein insgesamt ineffizienter Prozess ist. Am Ort der Reaktion stehen in der Regel nur einzelne Elektronen oder Löcher zur Verfügung, weshalb photokatalytische Reaktionen in der Regel Ein-Elektron-Übertragungen sind.<sup>18,63,64</sup> Die Multi-Elektronen-Reaktionen laufen daher entweder überhaupt nicht oder nur sehr langsam ab. Die größte Herausforderung in der Durchführung der Wasserspaltung an einem Halbleiter liegt daher in der Separation der photogenerierten Ladungsträger, um die Rekombination der Elektronen und Löcher zu verhindern und Mehrelektronentransfers möglich zu machen. Dies kann z.B. durch das Abscheiden eines Co-Katalysators auf der Oberfläche des Halbleiters erreicht werden. Die dabei eingesetzten Edelmetalle wie Platin bilden eine SCHOTTKY-Barriere an dem Halbleiter-Metall-Kontakt und dienen als Elektronenspeicher für die photogenerierten Elektronen. Die Zwei-Elektronen-Reduktion der Protonen zu Wasserstoff findet somit nicht mehr an der Halbleiteroberfläche, sondern am Platin statt, welches in saurer Lösung eine sehr kleine Überspannung für die Wasserstoffentwicklungsreaktion von ca. 0,09 V aufweist.<sup>55,65</sup>



Für  $\text{TiO}_2$  wurde beispielsweise beobachtet, dass die photokatalytische Aktivität mit Platin als Co-Katalysator durch die Ladungsträgerseparierung gesteigert werden kann.<sup>66,67</sup> Befindet sich kein Co-Katalysator auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche werden die photogenerierten Elektronen entsprechend Gleichung 11 als  $\text{Ti}^{3+}$  auf der Halbleiteroberfläche eingefangen (engl. „trapping“):<sup>18</sup>



In einer photoelektrochemischen Zelle ist die Halbleiteranode in der Regel mit einer Platingegenelektrode (Kathode) verbunden. Eine Ladungsträgerseparierung wird erreicht, indem sich die photogenerierten Elektronen im elektrischen Feld über die Leitungen zum Platin bewegen und dort akkumulieren, wodurch die Zwei-Elektronen-Reaktion zu Wasserstoff möglich wird (Reaktionsgleichung 10). Gleichzeitig findet an der Photoanode die Oxidation von Wasser statt. Damit diese Mehrelektronenreaktion photokatalytisch ablaufen kann, müssen vier photogenerierte Löcher an der Halbleiteroberfläche akkumulieren und umgesetzt werden, was eine effektive Ladungsträgerseparierung erforderlich macht.<sup>68,69</sup>



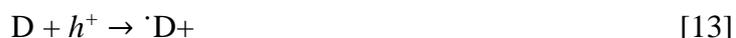
Iridiumdioxid ( $\text{IrO}_2$ ) und Cobaltmonoxid ( $\text{CoO}$ ) sind Beispiele für Co-Katalysatoren der  $\text{O}_2$ -Entwicklungsreaktion, die bislang in photokatalytischen Systemen auf Halbleiteroberflächen eingesetzt wurden, um die Rekombinationsrate zu verringern.<sup>70–73</sup> NØRSKOV *et al.* führten 2017 eine Analyse der thermodynamischen Daten für die GIBBS-Energien zur Bildung von  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_2$  und der Adsorption der entsprechenden Intermediate an verschiedenen Katalysatoroberflächen durch, darunter auch  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  und  $\text{IrO}_2$ .<sup>74</sup> Das Ergebnis der DFT-Berechnungen zeigt, dass  $\text{TiO}_2$  aufgrund seiner

schwachen OH-Adsorption im Vergleich zu den beiden anderen Katalysatormaterialien die höchste Triebkraft hat,  $\cdot\text{OH}$ -Radikale in wässriger Lösung zu erzeugen. Zudem weisen die Halbleiter  $\text{TiO}_2$  und  $\text{WO}_3$  eine Tendenz für die Zwei-Elektronen-Oxidation von Wasser zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf, was bereits durch photokatalytische Experimente bestätigt werden konnte.<sup>74,75</sup> Im Gegensatz dazu hat der Elektrokatalysator  $\text{IrO}_2$  aufgrund von starker Oberflächenadsorption der Intermediate höhere Bildungsenergien für  $\cdot\text{OH}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dies begründet die starke Triebkraft für die Vier-Elektronen-Oxidation von Wasser zu  $\text{O}_2$  auf der  $\text{IrO}_2$ -Oberfläche.<sup>74</sup> Auch Cobalt-basierte Co-Katalysatoren liegen im Fokus der Untersuchungen an photokatalytischen Wasserspaltungssystemen, da sie photogenerierte Löcher einfangen („trapping“) und somit die nötige Überspannung für die  $\text{O}_2$ -Bildung auf Halbleiter-Photoanoden deutlich reduzieren können.<sup>76,77</sup>

Ein Problem der Wasserspaltung ist die schnelle Rückreaktion von entstandenem Sauerstoff mit entstandenem Wasserstoff zu Wasser, was die Effektivität eines Systems zur Wasserstofferzeugung verringert.<sup>78</sup> Durch den Einsatz einer photoelektrochemischen Zelle mit zwei getrennten Halbzellen kann das Problem der Rückreaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff umgangen werden, da diese an verschiedenen Orten (Elektroden) gebildet und aus der Zelle abgeführt werden. Eine Alternative wäre die Verwendung von organischen Verbindungen wie z.B. Alkoholen (Methanol, Ethanol, usw.) oder Aldehyden (Formaldehyd, Acetaldehyd, usw.) als Elektronendonatoren, so genannte Lochfänger. Sie reagieren mit den photogenerierten Löchern, weshalb kein oder weniger Sauerstoff gebildet wird. Dadurch wird Rückreaktion der Wasserbildung unterbunden, was wiederum die Ausbeute an Wasserstoff erhöht.<sup>79</sup>

## 2.6 Mechanismus der Methanoxidation

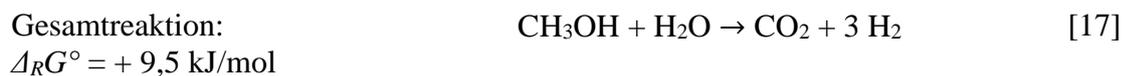
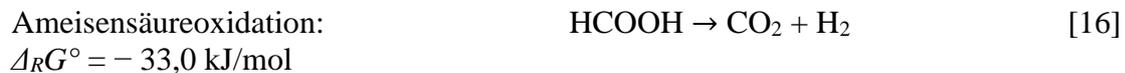
Damit eine Oxidation an der  $\text{WO}_3$ -Photoanode stattfinden kann, müssen die Reaktanden an der Halbleiteroberfläche adsorbiert vorliegen oder sich in der Lösung in der elektrischen Doppelschicht befinden.<sup>62,80</sup> Dann können die photogenerierten Löcher ( $h^+$ ) Donormoleküle (D) wie  $\text{H}_2\text{O}$  oder Methanol oxidieren:



In Abwesenheit geeigneter Reaktanden oder in Abwesenheit eines externen Potentials rekombinieren Elektronen und Löcher innerhalb weniger Nanosekunden und es finden keine Redoxreaktionen an den Elektroden statt.<sup>62,80</sup>

Einer der Gründe, dass die photokatalytische Wasserspaltung noch keine technische Anwendung gefunden hat, ist die fehlende Effizienz bei der Erzeugung von Sauerstoff an der Anode. Damit Wasser zu Sauerstoff oxidiert werden kann, müssen 4 photogenerierte Löcher akkumuliert und umgesetzt werden, was die Effizienz der Gesamtreaktion limitiert.<sup>68,69</sup> Zudem wird bei der Wasserspaltung mit Sauerstoff ein Oxidationsprodukt erzeugt, welches wirtschaftlich nicht von Interesse ist. Daher ist es aus ökonomischer und ökologischer Sicht besser, die oxidativen Eigenschaften der photogenerierten Löcher für die Aufreinigung von belasteten Abwässern zu verwenden.<sup>28,81</sup>

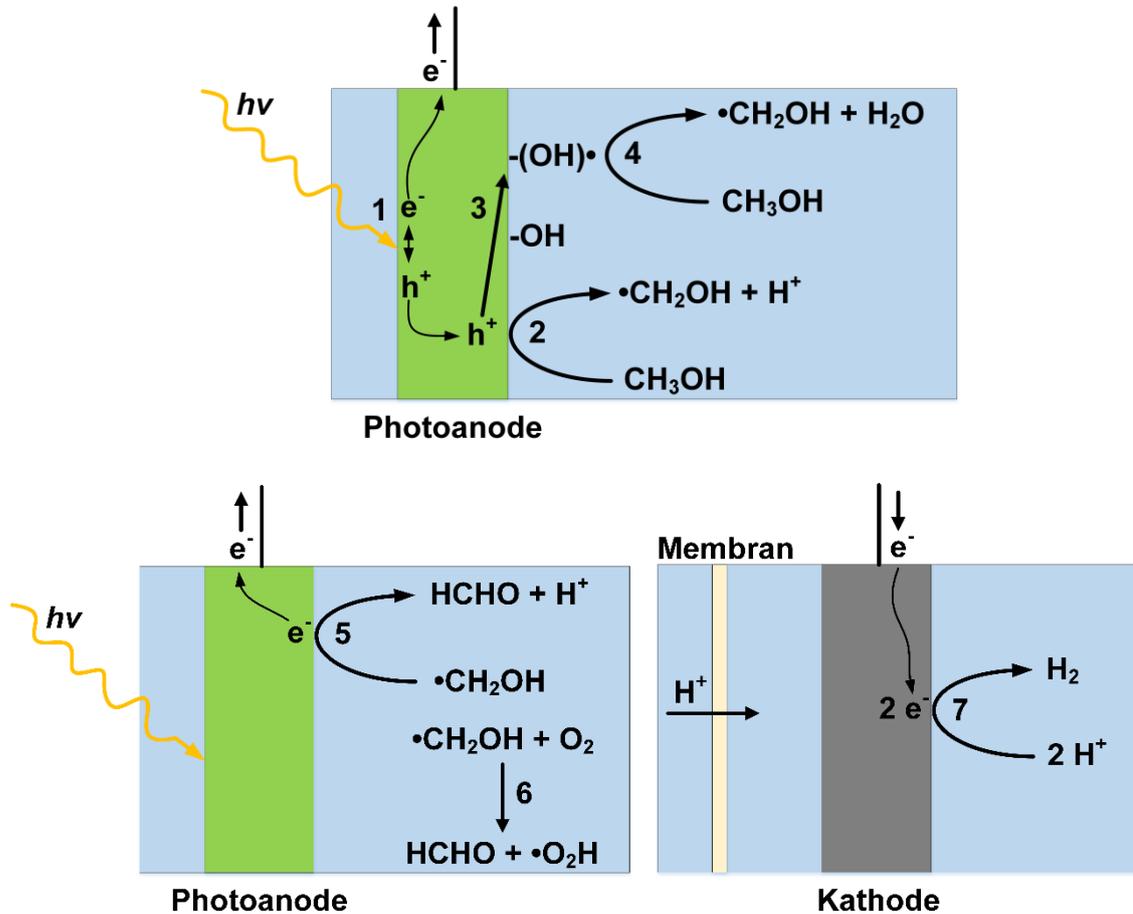
Im Rahmen dieser Arbeit wird Methanol als organischer Modellschadstoff zur Simulation von Abwässern verwendet. Es ist literaturbekannt, dass Methanol als effizienter Elektronendonator irreversibel mit photogenerierten Löchern reagiert.<sup>18,82-84</sup> Durch die Zugabe von Methanol wird die Rekombinationsrate des photokatalytischen Systems verringert und damit die Quantenausbeute erhöht.<sup>79</sup> Damit eignet es sich sehr gut als Modellschadstoff, da auf diese Weise sichergestellt werden kann, dass Methanol als erste Komponente in dem wässrigen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-basierten Elektrolyten der photoelektrochemischen Zelle oxidiert wird. Für die vollständige Methanoloxidation haben KAWAI *et al.* den folgenden Abbaumechanismus vorgeschlagen:<sup>82</sup>



Der erste Oxidationsschritt hat eine positive freie Enthalpie und läuft aus thermodynamischer Sicht nicht freiwillig ab. Die benötigte Energie wird durch die vom Halbleiter absorbierten Photonen geliefert. Im Vergleich zur Wasserspaltung ( $\Delta G = + 237,2 \text{ kJ/mol}$ ) wird jedoch nur ein Bruchteil der Energie benötigt. Die dritte Reaktion zum Kohlenstoffdioxid hat eine negative freie Enthalpie und liefert daher eine intrinsische Energiebarriere für die unerwünschte Rückreaktion von entstandenem Wasserstoffgas. Der Wasserstoff kann ab diesem Zeitpunkt theoretisch nur wieder mit den photogenerierten Löchern oxidiert werden. Der erwartete photoelektrochemische Mechanismus der Methanoloxidation zu Formaldehyd ist im Detail mit allen Intermediaten in Abbildung 10 dargestellt.

Nach der Bildung eines Elektron/Loch-Paares (1) gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Mechanismen für die Reaktion von Methanol. Die direkte Oxidation durch photogenerierte Löcher ( $h^+$ ) (2) und die indirekte Oxidation durch oberflächengebundene Hydroxyl-Radikale ( $\cdot\text{OH}$ ) (4). Die  $\cdot\text{OH}$ -Radikale sind Produkte aus der Reaktion von Löchern mit oberflächengebundenen  $-\text{OH}$  Gruppen oder absorbiertem Wasser (3).<sup>83,85,86</sup> Mit welchem Mechanismus die Methanoloxidation abläuft, ist derzeit noch Gegenstand der Forschung. WANG *et al.* haben die Theorie aufgestellt, dass der Mechanismus von den am Halbleiter adsorbierten Molekülen abhängt. Dazu untersuchten WANG *et al.* die kompetitiven Adsorptionsprozesse von Wasser und Methanol an TiO<sub>2</sub>-Oberflächen mit der Summenfrequenzspektroskopie.<sup>87</sup> Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die indirekte Oxidation durch  $\cdot\text{OH}$ -Radikale (4) der bevorzugte Mechanismus ist, wenn Wasser die dominante Oberflächenspezies ist. Dabei muss das kritische molare Verhältnis zwischen Wasser und Methanol bei  $\geq 300$  liegen. Liegt der Wasseranteil an adsorbierten Oberflächenmolekülen unter diesem Wert, ist die direkte Oxidation von Methanol durch photogenerierte Löcher (2) der dominante Mechanismus an der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche.<sup>87</sup> Im

Gegensatz dazu kamen NOSAKA *et al.* 2015 zu dem Ergebnis, dass der Abbau von organischen Molekülen auf der Oberfläche von TiO<sub>2</sub> bevorzugt immer über die direkte Oxidation mittels photogenerierter Löcher (2) abläuft.<sup>84</sup>



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung der unter Belichtung ablaufenden Prozesse (1–7) in einer photoelektrochemischen Zelle. An der Photoanode wird Methanol oxidiert und an der Kathode werden Protonen zu Wasserstoff reduziert. Zwischen den Halbzellen befindet sich eine protonendurchlässige Membran. (1) ist die Absorption eines Photons und die Erzeugung eines Elektron/Loch-Paars. (2) ist die direkte Oxidation von Methanol mit einem photogenerierten Loch. (3) ist die Erzeugung eines  $\cdot\text{OH}$ -Radikals durch die Reaktion eines  $h^+$  mit einer  $-\text{OH}$  Oberflächengruppe oder alternativ Wasser. (4) ist die indirekte Oxidation von Methanol mit einem  $\cdot\text{OH}$ -Radikal. (5) ist der „current doubling“-Effekt bei dem ein Hydroxymethyl-Radikal ein Elektron in das Leitungsband der Photoanode überträgt und so zu Formaldehyd reagiert. (6) ist die Oxidation des Hydroxymethyl-Radikals mit Sauerstoff zu Formaldehyd und einem  $\cdot\text{O}_2\text{H}$ -Radikal. (7) ist die Reduktion von zwei  $\text{H}^+$  an der Kathode zu elementarem Wasserstoff.

Das erste stabile Oxidationsprodukt von Methanol ist Formaldehyd, welches aus dem Hydroxymethyl-Intermediat ( $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ) mit Sauerstoff gebildet wird (6).<sup>83</sup> Bei dieser Reaktion entsteht auch ein protoniertes Superoxid-Radikal ( $\cdot\text{O}_2\text{H}$ ), welches ebenfalls wie folgt in der Lösung weiterreagieren kann:<sup>88</sup>





Durch die Bildung von aktiven Sauerstoffspezies wie Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und Singulett-Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ ) ist das Oxidationspotential von Photoanoden nicht nur auf ihre Oberfläche beschränkt. Diese reaktiven Spezies können in die Lösung hinein diffundieren und Redoxreaktionen mit Donormolekülen (D) im Elektrolyten auslösen. Dieser Effekt wird „*remote photocatalysis*“ genannt.<sup>41,89–93</sup> Auch wenn die Ausbeuten in der Regel ein bis zwei Größenordnungen geringer sind, als bei den Reaktionen direkt an der Halbleiteroberfläche, sollte der Abbau von Schadstoffen im Anodenraum an der Luft erfolgen, damit die reaktiven Sauerstoffspezies gebildet werden können.

In Abwesenheit von Sauerstoff wird Formaldehyd über die Injektion eines Elektrons in das Halbleiter-Leitungsband gebildet (5). Dieser Prozess wird „*current doubling*“ genannt, da dieses zusätzliche Elektron aus dem oxidativen Reaktionsmechanismus ebenfalls für die Wasserstofferzeugung an der Pt-Gegenelektrode verwendet werden kann (7).<sup>94,95</sup> Dadurch ist es möglich, dass die FARADAY'sche Effizienz für die Wasserstofferzeugung in einer solchen anaeroben photoelektrochemischen Zelle über 100 % betragen kann. Die reaktiven Sauerstoffspezies können in der Abwesenheit von  $\text{O}_2$  in diesem Fall nicht gebildet werden (6). Das bei der Methanoxidation gebildete Formaldehyd wird anschließend in einem analogen Reaktionsmechanismus weiter zu Ameisensäure und letztendlich zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt.<sup>96,97</sup>

## 2.7 Stand der Technik

Vor allem in dem Bereich der elektrokatalytischen Wasseraufreinigung (d.h. ohne photogenerierte Ladungsträger) sind  $\text{WO}_3$ -basierte Anoden in elektrochemischen Zellen mit Pt-Gegenelektroden intensiv untersucht worden. Gemischte Pt/ $\text{WO}_3$ -Anoden, hergestellt mithilfe der elektrophoretischen Abscheidung, zeigen hohe Aktivitäten für den oxidativen Abbau verschiedener organischer Moleküle wie Methanol,<sup>98,99</sup> Ameisensäure<sup>100,101</sup> und Glukose.<sup>102</sup> Ohne den Einsatz von Platin gelang es HABAZAKI *et al.* Phenol als Modellschadstoff an  $\text{WO}_3$ -Filmen elektrokatalytisch abzubauen.<sup>103</sup> Die dafür genutzten  $\text{WO}_3$ -Filme wurden vorher kathodisch auf ein mit  $\text{IrO}_2$ -beschichtetes Titanmetallsubstrat abgeschieden und anschließend kalziniert. Der Einsatz von photoelektrochemischen Zellen mit dem Ziel der Aufreinigung von Wasser ist ein vergleichsweise selten untersuchter Ansatz, da die meiste Forschung auf dem Gebiet der photoelektrochemischen Wasserspaltung in  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  betrieben wird.<sup>1,14,15,104–108</sup>

Im Gegensatz dazu ist die klassische Photokatalyse an Halbleiterpartikeln schon häufiger auf ihren Einsatz in der Abwasserwirtschaft getestet worden.<sup>28,109,110</sup> Der Vorteil bei der Verwendung der Photokatalyse zur Wasserbehandlung ist, dass im Gegensatz zu den konventionellen AOPs (engl.: „*Advanced Oxidation Process*“) keine zusätzlichen Reagenzien wie z.B. Wasserstoffperoxid oder Ozon für die Redoxreaktionen benötigt werden. Neben dem Photokatalysator selbst, wird nur Sonnenlicht bzw. UV-Licht benötigt, damit die Schadstoffmoleküle im Wasser abgebaut werden. Durch die

Unabhängigkeit von zusätzlichen Substanzen ist die Photokatalyse die womöglich billigere Alternative zur Wasseraufreinigung. Dazu kommt, dass der photokatalytische Schadstoffabbau auch für den Einsatz an entlegenen Standorten geeignet ist.<sup>111–113</sup> CHOI *et al.* haben bereits ein partikuläres Einkammersystem entwickelt, welches mittels Pt-modifiziertem TiO<sub>2</sub> als Photokatalysator organische Schadstoffe abbaut und gleichzeitig Wasserstoff produziert.<sup>6</sup>

Die größte Herausforderung, die bisher eine flächendeckende Anwendung der Photokatalyse zur Wasseraufreinigung verhindert hat, ist die Entwicklung eines passenden Photokatalysators. Dieser muss eine hohe und lang anhaltende Aktivität unter Solarbestrahlung aufweisen und in der Lage sein, durch entsprechende Bandpositionen ausreichend hohe Reaktivitäten für die photogenerierten Löcher und Elektronen bereitzustellen. Sobald eine Ladungsträgerspezies im umgebenden Medium keine Reaktionspartner findet, steigt die Rekombinationsrate und die Effizienz sinkt. Dieses Problem betrifft vor allem Materialien wie WO<sub>3</sub> und  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deren Leitungsband nicht negativ genug ist, um eine Reduktion von Sauerstoff zu ermöglichen.<sup>114,115</sup> Durch den Einsatz einer elektrochemischen Zelle mit einer n-typischen Halbleiteranode und mit einer p-typischen Halbleiterkathode bzw. einer Edelmetallkathode kann diese Limitierung überwunden werden.<sup>116</sup> Die unreaktiven Leitungsbandelektronen vom n-typischen Anodenmaterial werden durch eine elektrische Spannung auf die Kathode übertragen und können dann dort Protonen zu Wasserstoff reduzieren.<sup>13</sup> Dadurch ermöglicht es die Photoelektrochemie die beiden Teilreaktionen, Oxidation von Schadstoffen und Reduktion von Protonen, räumlich mit einer dazwischenliegenden Membran voneinander zu trennen. Dies wiederum führt zu einer Effizienzsteigerung durch sauerstofffreies Arbeiten im Kathodenraum bei gleichzeitigem Einsatz von Luft als notwendiges Oxidationsmittel im Anodenraum. Außerdem kann auf diese Weise die Rückreaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff in der Halbzelle unterbunden werden. Zudem kann der entstehende reine Wasserstoff ohne eine kostenaufwendige Gastrennung direkt aus dem Kathodenraum gewonnen werden.

Die Gruppe von AUGUSTYNSKI an der Universität Genf führte ab 1983 umfangreiche Studien an WO<sub>3</sub>-Photoanoden durch und untersuchte auch erstmalig die photoelektrochemische Methanoxidation in sauren Elektrolyten an WO<sub>3</sub>-Elektroden.<sup>26,27,107,117,118</sup> AUGUSTYNSKI *et al.* nutzten einen transparenten 2  $\mu$ m-dicken WO<sub>3</sub>-Film auf einem TCO-Glassubstrat (engl.: „*Transparent Conductive Oxide*“) für ihre Experimente. Sie zeigten, dass die Photostromdichten durch die Zugabe von Methanol im Vergleich zur Wasseroxidation verdoppelt werden konnten. Auch die Photoströmeffizienzen IPCE (engl.: „*Incident Photon to Current Efficiency*“) stiegen deutlich an und erreichten Werte über 100 %, was ein Nachweis für das „*current doubling*“ in der photoelektrochemischen Zelle ist. Der von AUGUSTYNSKI *et al.* vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der Methanoxidation stimmt mit dem Mechanismus aus Kapitel 2.5 überein.<sup>26</sup> Die Untersuchungen von verschiedenen Methanolkonzentrationen bestätigten was WANG *et al.* ebenfalls herausgefunden haben, ob Methanol direkt über  $h^+$  oder indirekt über  $\cdot$ OH oxidiert wird, hängt von dessen Konzentration in der Lösung ab.<sup>87</sup> AUGUSTYNSKI *et al.* vermuten anhand ihrer photoelektrochemischen Daten, dass bei Methanolkonzentrationen von  $\geq 0,1$  M die direkte Oxidation über photogenerierte Löcher stattfindet, während bei Konzentrationen von  $\leq 0,01$  M Methanol indirekt über Hydroxyl-Radikale oxidiert wird.<sup>26</sup>

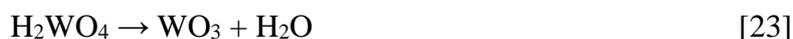
2016 konnten NIEDERBERGER *et al.* mit ihrer Arbeit über die photoelektrochemische Wasserspaltung an  $\text{WO}_3$ -Elektroden aufzeigen, dass es von großer Bedeutung ist neben den Photoströmen auch die Produkte der Redoxreaktionen zu untersuchen.<sup>119</sup> Sie verwendeten verschiedene kommerzielle  $\text{WO}_3$  Pulver für die Fertigung von Photoanoden mit der Rakel-Beschichtungstechnik und untersuchten ihre Elektroden in verschiedenen sauren Elektrolyten. In chronoamperometrischen Experimenten bei 1,23 V *vs.* NHE erreichten sie z.B. stabile Photoströme von 1 mA/cm<sup>2</sup> in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Bestrahlung mit AM 1.5G-Solarlicht. Zusätzlich zu den Photoströmen haben NIEDERBERGER *et al.* die Sauerstoffentwicklung gemessen und mit der theoretischen Menge an Sauerstoff verglichen, welche nach den FARADAY'schen Gesetzen entsprechend der gemessenen Stromdichten entstanden sein sollten. Auf diese Weise wurde für die Photostromdichte eine FARADAY'sche Effizienz von lediglich 8 % für die Sauerstoffentwicklung in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefunden. So konnte gezeigt werden, dass nicht die Wasseroxidation, sondern die Oxidation der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Anionen des Elektrolyten zu  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Ionen hauptverantwortlich für den gemessenen Strom ist.<sup>119</sup>

### 3. Experimenteller Teil und Methoden

Das folgende Kapitel beschreibt im Wesentlichen die Herstellung und die Charakterisierung der Halbleiter-Photoelektroden. Hierbei wird zunächst auf die beiden Beschichtungsverfahren, Kaltgasspritzen und Siebdruck, eingegangen. Im Anschluss folgen mit der Röntgendiffraktometrie, den BET-Messungen, der UV/VIS-Spektroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie Methoden, mit denen die physikalischen und optischen Eigenschaften der Halbleiterpulver und -filme untersucht wurden. Nachfolgend werden die elektrochemischen und photoelektrochemischen Untersuchungen als Schlüsselmethoden dieser Arbeit umfassend beschrieben. Zum Abschluss des Kapitels werden mit der Hydroxylradikal- und Formaldehyd-Bestimmung zwei Methoden erläutert, mit deren Hilfe die Elektrolytlösung nach den photoelektrochemischen Messungen analysiert wurde. Eine Tabelle mit allen verwendeten Chemikalien befindet sich im Anhang.

#### 3.1 Herstellung der Halbleiterfilme

Die WO<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Filme wurden über zwei verschiedene Beschichtungsmethoden auf die Substrate Titanmetall und FTO-Glas aufgebracht. Das Kaltgasspritzen wurde verwendet, um die WO<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Schichten auf die Ti-Substrate aufzubringen. Bei dem Prozess wird das Halbleiterpulver über eine automatisierte Sprühpistole auf das Titanmetall geschossen und durch die hohe kinetische Energie mit dem Substrat verschweißt. Das Verfahren wurde an der Helmut-Schmidt-Universität mit der Prototypanlage HSU 8000-X durchgeführt. Als weitere Prozessgeräte wurden eine Typ 24 WC-Co Sprühpistole und ein PF4000 Pulverförderer (Cold Gas Technology, Deutschland) verwendet. Das Prozessgas war Stickstoff bei einer Temperatur von 800 °C und einem Druck von 4 MPa. Der Abstand zwischen Sprühpistole und Metallsubstrat betrug 60 mm. Für die Herstellung von TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden wurde TiO<sub>2</sub> P25/20 (Evonik, Deutschland) auf das Titanmetallsubstrat gesprüht. Bei der Herstellung der WO<sub>3</sub>-Photoelektroden wurde H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O; Merck, USA) als Pulver gesprüht, welches sich noch im Sprühprozess durch die hohen Temperaturen in einer Dehydrierung nach Gleichung 23 in WO<sub>3</sub> umwandelte.<sup>120</sup>



Nach dem Sprühprozess wurden die Photoelektroden in einem Hochtemperaturofen (Nabertherm, Deutschland) für 2 h bei 500 °C kalziniert. Weitere Details zu dem Kaltgas-Sprühverfahren wurden 2017 von HAISCH *et al.* veröffentlicht.<sup>38</sup>

Als zweite Beschichtungsmethode wurde das Siebdruckverfahren zur Auftragung der Halbleiterfilme verwendet. Das für das Verfahren nötige Siebdrucksieb (80T Maschenweite) wurde mit Schablonen in Elektrodengeometrie von der Firma Blumenkamp & Reysen (Deutschland) bezogen. Für den Siebdruck der Halbleiterfilme wurden spezielle Siebdruckpasten angefertigt, deren Herstellung von FLEISCH,<sup>121</sup> basierend auf einer Publikation von ITO *et al.* aus dem Jahr 2007,<sup>122</sup> beschrieben wurde.

Als Halbleiter wurden kommerzielle Pulver von  $\text{WO}_3$  (Merck, USA) und  $\text{TiO}_2$  P25/20 (Evonik, Deutschland) eingesetzt und nach dem in Tabelle 1 beschriebenen Verfahren verarbeitet. Die Eigenschaften der eingesetzten Pulver für die Beschichtungstechniken sind am Ende dieses Kapitels in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 1:** Ansatzberechnung der Synthese von Siebdruckpasten.<sup>122</sup>

| Stoff          | $M$ (g/mol) | $m$ (g) | $n$ (mol) | $P$ (g/mL) | $V$ (mL) |
|----------------|-------------|---------|-----------|------------|----------|
| P25/20         | 79,9        | 6       | 0,075     | -          | -        |
| $\text{WO}_3$  | 231,8       | 17,39   | 0,075     | -          | -        |
| Essigsäure     | 60,05       | 1,05    | 0,017     | 1,05       | 1        |
| Wasser         | 18          | 5       | 0,278     | 1          | 1        |
| Ethanol        | 46,07       | 132,7   | 2,880     | 0,79       | 168      |
| Terpineol      | 154,25      | 20      | 0,130     | 0,93       | 21,5     |
| Ethylcellulose | -           | 3       | -         | -          | -        |

Zu Beginn der Pastenherstellung wurden 3 g Ethylcellulose (45 CP) unter starkem Rühren in 30 mL Ethanol gelöst. Anschließend wurde pulverförmiges P25/20 (6 g, 0,075 mol) bzw.  $\text{WO}_3$  (17,39 g, 0,075 mol) in einem Mörser zusammen mit jeweils 1 mL Essigsäure (17,49 mmol) für 5 min gemörsert. Dann folgte eine Sequenz von verschiedenen Behandlungsschritten, die in Tabelle 2 zusammengefasst sind.

**Tabelle 2:** Arbeitsschritte der Siebdruckpastenherstellung.<sup>122</sup>

| Schritt | Vorgang  |
|---------|--|
| 1       | 5x Zugabe von 1 mL Wasser, 1 min mörsern                     |
| 2       | 15x Zugabe von 1 mL Ethanol, 1 min mörsern                   |
| 3       | 6x Zugabe von 2,5 mL Ethanol, 1 min mörsern                  |
| 4       | Überführung der Paste mit 100 mL Ethanol in einen Rundkolben |
| 5       | 1 min rühren, 15 min Ultraschallbad, 1 min rühren            |
| 6       | Zugabe 20 g Terpeneol  |
| 7       | 1 min rühren, 15 min Ultraschallbad, 1 min rühren            |
| 8       | Zugabe 3 g Ethylcellulose, gelöst in 30 g Ethanol            |
| 9       | 1 min rühren, 15 min Ultraschallbad, 1 min rühren            |
| 10      | Entfernung des Ethanols am Rotationsverdampfer (ca. 40 min)  |

Am Ende der Pastenherstellung wurde das Ethanol mithilfe eines Rotationsverdampfers bei einem Druck von 50 mbar und einer Temperatur von 70 °C über einen Zeitraum von ca. 40 min entfernt. Als Produkt wurden im Fall von P25/20 eine weiße und im Fall von  $\text{WO}_3$  eine grüne, zähflüssige Paste erhalten. Die Pasten wurden unter Argon als Schutzgas aufbewahrt. Zur Beschichtung der Substrate wurde analog zu FLEISCH eine geringe Menge an Halbleiterpaste neben der Siebschablone verteilt und dann über das Sieb gerakelt.<sup>121</sup> Es wurde pro Elektrode je eine einzelne Siebdruckschicht von P25/20 bzw.  $\text{WO}_3$  auf das FTO-Glas oder Titanmetall aufgebracht. Anschließend wurden die erzeugten Photoelektroden in einem Hochtemperaturofen für 2 h bei 500 °C kalziniert.

**Tabelle 3:** Eigenschaften der für die Halbleiterfilme verwendeten Pulver († laut Herstellerangaben).

| Halbleiterpulver/<br>Präkursorpulver | BET-Oberfläche<br>(m <sup>2</sup> /g) | Mittlere<br>Partikelgröße (µm) | Partikelmorphologie |
|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------|
| H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>       | 1,70                                  | ~ 20 <sup>†</sup>              | sphärisch           |
| WO <sub>3</sub>                      | 2,20                                  | ≤ 20 <sup>†</sup>              | sphärisch           |
| P25/20                               | 50 <sup>†</sup>                       | 20 <sup>†</sup>                | sphärisch           |

In dieser Arbeit wurden folgende WO<sub>3</sub>-Photoelektroden untersucht: Ein siebgedruckter WO<sub>3</sub>-Film auf FTO-Glas (WO<sub>3</sub>/FTO) und eine kaltgasgespritzte WO<sub>3</sub>-Schicht auf Titanmetall (WO<sub>3</sub>/Ti). Zusätzlich wurden in dieser Arbeit noch folgende Photoelektroden aus TiO<sub>2</sub> zu Vergleichszwecken untersucht: Ein TiO<sub>2</sub>-Siebdruckfilm auf FTO-Glas (TiO<sub>2</sub>/FTO), ein TiO<sub>2</sub>-Siebdruckfilm auf Titanmetall (Siebdruck-TiO<sub>2</sub>/Ti) und ein kaltgasgespritzter TiO<sub>2</sub>-Film auf Titanmetall (TiO<sub>2</sub>/Ti).

### 3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (XRD, engl.: „*X-ray Diffraction*“) ist eine Methode, die es ermöglicht, Informationen über die Kristallinität und die Struktur der Probe zu gewinnen. Dafür werden monochromatische Röntgenstrahlen auf die Probe gelenkt und dort gebeugt. Die Beugung findet an den Netzebenen des Kristalls nach der BRAGG'schen Gleichung statt.<sup>123</sup>

$$n_{hkl} \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta) \quad [24]$$

$n_{hkl}$  = Anzahl der Netzebenen,  $\lambda$  = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,  $d_{hkl}$  = Abstand der Netzebenen,  $\theta$  = Beugungswinkel.

Durch eine Variation des Beugungswinkels  $\theta$  über einen bestimmten Bereich wird ein Diffraktogramm erhalten, welches die verschiedenen Reflexe unterschiedlicher Intensität der Probe zeigt. Die Gitterkonstanten des Kristalls bestimmen die charakteristischen Lagen der Reflexe, während ihre Intensität von den Formfaktoren der einzelnen Atome abhängt. Mithilfe von Referenzdiffraktogrammen ist es möglich, die Kristallstruktur der Probe zu bestimmen.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Röntgenstrukturanalysen wurden mittels eines D8 Advance Röntgendiffraktometers (Bruker, USA) in der BRAGG-BRENTANO Geometrie ( $\theta$ - $\theta$  Reflexionsgeometrie) durchgeführt. Die Proben wurden hierfür mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung bei Raumtemperatur bestrahlt. Die erhaltenen Reflexe wurden mithilfe der Software DIFFRAC Eva (Bruker, USA) und der ICDD Datenbank (engl.: „*International Centre for Diffraction Data*“) indiziert.

### 3.3 Brunauer-Emmett-Teller Messung (BET)

Die Oberfläche des verwendeten  $\text{H}_2\text{WO}_4$ - und  $\text{WO}_3$ -Pulver wurden nach der Methode der BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET) Messung bestimmt.<sup>124</sup> Dafür wurde die Probe in einem FlowSorb II 2300 (Micromeritics, USA) mit einem Gasgemisch aus 70 % Helium und 30 % Stickstoff als Adsorbat untersucht. Die erhaltende spezifische BET-Oberfläche wurde anschließend auf das Gewicht der Probe normiert.

### 3.4 UV/VIS-Spektroskopie

Die Spektren der Halbleiterpulver und -filme wurden an einem Cary 100 Bio UV/VIS-Spektrometer (Varian, USA) in diffuser Reflexion mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel vermessen. Die verwendete Ulbricht-Kugel war von innen mit Bariumsulfat beschichtet. Die Pulverproben wurden in einem Probenhalter mit einem Quarzglasfenster fixiert und die Halbleiterelektroden direkt mit dem Quarzglasfenster an die Ulbricht-Kugel angebracht. Bei der diffusen Reflexion wird das einfallende Licht von der Probe absorbiert, reflektiert oder diffus gestreut. Als Grundlinie für die Messung diente Bariumsulfat. Die erhaltende diffuse Reflexion wurde anschließend in die KUBELKA-MUNK-Funktion umgerechnet.<sup>125</sup>

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} = \frac{K}{S} \quad [25]$$

$R_\infty$  = diffuses Reflexionsvermögen,  $K$  = Absorptionskoeffizient,  $S$  = Streukoeffizient.

Bei diesem Zusammenhang werden die Annahmen getroffen, dass die Probe unendlich dick ist und es keine Untergrundreflexion gibt. Aus den Reflexionsspektren der Halbleiter können zusätzlich mit Hilfe von Gleichung 26 die Energien der optischen Bandlücken bestimmt werden:

$$(F(R_\infty) h\nu)^{n_{e^-}} \propto h\nu - E_{BL} \quad [26]$$

$h\nu$  = Photonenenergie,  $n_{e^-}$  = Parameter für Elektronenübergang,  $E_{BL}$  = Bandlückenenergie.

Der Parameter  $n_{e^-}$  charakterisiert den stattfindenden Elektronenübergang vom Valenz- ins Leitungsband. Bei direktem Übergang ist  $n_{e^-} = 2$  und für indirekte Übergänge gilt  $n_{e^-} = 0,5$ . Da  $\text{WO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  indirekte Halbleiter sind, wurde in dieser Arbeit  $n_{e^-} = 0,5$  verwendet.<sup>18,24</sup> Ein so genannter TAUC-Graph wird durch die Auftragung von  $(F(R_\infty) h\nu)^n$  gegen  $h\nu$  erhalten.<sup>126,127</sup> Durch eine lineare Regression kann über den Schnittpunkt mit der Abszisse die Bandlückenenergie  $E_{BL}$  erhalten werden.

### 3.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde genutzt, um Aussagen über die Oberflächenstruktur und Morphologie der verwendeten Halbleiterfilme treffen zu können. Zudem wurden einige Proben im Querschnitt vermessen, damit die Schichtdicke der Elektroden bestimmt werden konnte. Bei der Methode wird die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl bestrahlt und angeregt. Durch die dabei entstehenden Sekundärelektronen und die Rückstreuielektronen kann ein Bild der Oberfläche der Probe erzeugt werden.

Die REM-Aufnahmen wurden in einem Arbeitsabstand von 3 bis 8 mm mit einem JSM-6700F Rasterelektronenmikroskop (JEOL, Japan) aufgenommen. Der Elektronenstrahl wurde mithilfe einer Kaltkathoden-Elektronenkanone und einer Beschleunigungsspannung von 2,0 kV erzeugt. Für die Aufnahmen in geringerer Auflösung wurde ein Lower Secondary Electron Image (LEI) Detektor und für die Aufnahmen in höherer Auflösung ein Secondary Electron Image (SEI) Detektor verwendet. Für die Messungen wurden Halbleiterelektroden klein geschnitten, auf einem Metallträger fixiert und für eine bessere Leitfähigkeit mit Silberleitlack (Acheson Silber DAG 1415, Deutschland) kontaktiert.

### 3.6 Impedanzspektroskopie und Mott-Schottky-Auftragungen

Um die Kapazitäten der Raumladungszonen in den Halbleiterfilmen zu bestimmen, wurde die Impedanzspektroskopie eingesetzt. Über diese Methode ist es möglich, die Flachbandpotentiale und die Donordichten der Photoelektroden zu bestimmen. Neben der Raumladungskapazität wird bei der Messung auch die Kapazität der Elektrolytdoppelschicht in Reihe erfasst. Doch da bei den hier verwendeten Elektrolytkonzentrationen die Kapazität der Doppelschicht um zwei bis drei Größenordnungen über jener der Raumladungszone liegt und sich die Gesamtkapazität durch die Addition der reziproken Werte bei einer Reihenschaltung ergibt, kann angenommen werden, dass die gemessene Kapazität im Wesentlichen von der Raumladungskapazität bestimmt wird.<sup>128</sup>

Mit Hilfe der Kapazitäten aus den Impedanzspektren konnten die MOTT-SCHOTTKY-Auftragungen entsprechend der Theorie in Kapitel 2.3 konstruiert werden. Durch die Extrapolation des linearen Bereichs zum Schnittpunkt mit der Abszisse wurden die Flachbandpotentiale der Halbleiterelektroden bestimmt. Außerdem wurden die Donordichten aus der Steigung der Regressionsgeraden mithilfe der stoffspezifischen Dielektrizitätskonstanten berechnet.<sup>129</sup>

Die Impedanzmessung wurde in einer 3-Elektrodenanordnung mit dem Halbleiterfilm als Arbeitselektrode, einer Platin-Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M NaCl) durchgeführt. Als Elektrolyt wurde eine 0,1 M KCl-Lösung verwendet (pH  $\approx$  7). Es wurde in einem Potentialbereich von  $-1$  bis  $1$  V vs. NHE mit einer Schrittweite

von 50 mV im Dunkeln gemessen. Die Frequenzen der Wechsellspannungen lagen bei 1 Hz, 100 Hz und 1000 Hz und hatten jeweils eine Amplitude von 5 mV.

Bei nicht-idealen Elektroden kann häufig eine Frequenzdispersion in den Mott-Schottky-Auftragungen beobachtet werden.<sup>130–132</sup> Verantwortlich dafür sind Einflüsse der Elektrodenoberfläche wie deren Rauigkeit, Porosität und Ladungsträgerinhomogenitäten. In der Auswertung der Mott-Schottky-Messungen werden allerdings die Kapazitäten eines idealen Kondensators im System verwendet. Dieser Sachverhalt ist jedoch aufgrund der genannten Elektrodeneinflüsse und existenten Widerständen an den Phasengrenzflächen unrealistisch. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Mott-Schottky-Messungen wurden bei einer Frequenz von 100 Hz Ergebnisse gefunden, die am ehesten den Literaturdaten entsprechen.<sup>11,133</sup> Aufgrund der auftretenden Frequenzdispersion im Bereich von 1 – 1000 Hz wurden daher alle Messungen bei 100 Hz durchgeführt und ausgewertet, damit die Ergebnisse und Daten in dieser Arbeit untereinander vergleichbar sind.

### 3.7 Photoelektrochemische Experimente (PEC)

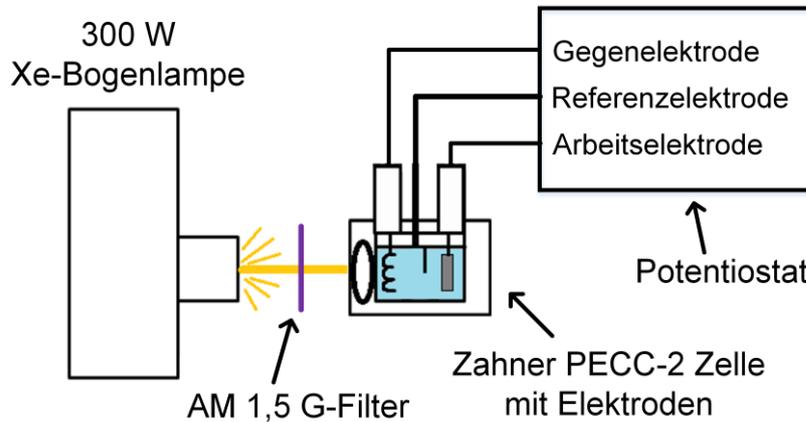
Die photoelektrochemischen Messungen (PEC, Photoelektrochemie) in dieser Arbeit basieren auf der Analyse des potentialabhängigen Photostroms, welcher durch die Photoelektrode bereitgestellt wird. Damit ein Photostrom gemessen werden kann, muss die Photoelektrode von der Halbleiteroberfläche bis zum Rückkontakt elektrisch leitfähig sein, was für alle untersuchten Photoelektroden der Fall ist. Da die Elektroden aus WO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> als Photoanoden getestet werden, wurden Potentiale oberhalb der Flachbandpotentiale der beiden Halbleiter an die Zelle angelegt. Dadurch sind die Halbleiterelektroden anodisch polarisiert. Bei n-Halbleitern existiert dann an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche eine Verarmungszone und der Ladungstransport findet durch die Minoritätsladungsträger (Löcher) statt. Meist ist der Ladungstransport ohne Bestrahlung der Photoanode so gering, dass kaum ein messbarer Dunkelstrom fließt. Erst wenn die Photoelektrode mit hochenergetischen Photonen ( $h\nu \geq E_{BL}$ ) bestrahlt wird, werden Elektron-Loch-Paare generiert, die einen Stromfluss (Photostrom) im selben Potentialbereich ermöglichen.

Der schematische Messaufbau, mit dem diese Untersuchungen durchgeführt wurden, ist in Abbildung 10 dargestellt. Die meisten Messungen wurden in einer 3-Elektroden-Anordnung mit Arbeitselektrode (Halbleiterelektrode), Gegenelektrode (Pt-Draht) und Referenzelektrode (Ag/AgCl-Elektrode mit 3 M NaCl) in schwefelsaurem Elektrolyten durchgeführt. Alle gemessenen Potentiale wurden von der verwendeten Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M NaCl) nach Gleichung 27 auf die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) umgerechnet:

$$E (V \text{ vs. } Ag/AgCl) + 0,209 V = E (V \text{ vs. } NHE) \quad [27]$$

Die Elektroden waren für die Messungen mit einem Zennium Potentiostaten mit der Software Thales 3.04 (ZAHNER-elektrik, Deutschland) verbunden. Als Messzelle diente eine PECC-2 Zelle der Firma ZAHNER-elektrik (Deutschland) aus Teflon mit einem

Quarzglasfenster. Die Photostromdichten wurden unter Beleuchtung mit einer 300 W Xenon-Lampe mit AM 1.5G-Filter (LOT-QuantumDesign, Deutschland) gemessen. Dieser so genannte Solarsimulator hatte eine Bestrahlungsintensität von  $I_{250} - I_{500} = 14 \text{ mW/cm}^2$  im nutzbaren Bereich des Sonnenlichts. Das Lampenspektrum im Vergleich zum AM 1.5G-Spektrum ist im Anhang in Abbildung 63 gezeigt.



**Abbildung 11:** Schema des Messaufbaus zur photoelektrochemischen Charakterisierung. Dargestellt ist der Dreielektrodenaufbau bestehend aus einer Gegenelektrode, Referenzelektrode und Arbeitselektrode, welche alle in die Elektrolytlösung eingetaucht sind. Die photoelektrochemische PECC-2 Zelle (ZAHNER-elektrik, Deutschland) wird mit simuliertem Solarlicht aus einer Xenon-Bogenlampe mit AM 1.5G-Filter (LOT-QuantumDesign, Deutschland) bestrahlt. Die externe Spannung wurde mithilfe eines Zennium Potentiostaten (ZAHNER-elektrik, Deutschland) an die Zelle angelegt.

Alle photoelektrochemischen Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Im Folgenden werden die einzelnen photoelektrochemischen Messmethoden und ihre Messparameter genauer erläutert.

#### Photoelektrochemische Strom-Spannungs-Messungen (CLV)

Bei einer CLV-Messung (engl.: „*Chopped Light Voltammetry*“) schaltet eine Blende die Lichteinstrahlung auf die Zelle während einer klassischen Cyclovoltammetrie-Messung (CV) ein und aus. Eine CV-Messung ist eine Strom-Spannungs-Messung, die aufgrund ihres dreieckigen Potential-Zeit Verlaufs auch Dreieckspannungsmethode genannt wird.<sup>55</sup> Eine komplette CLV-Messung wird üblicherweise über eine vorher festgelegte Zahl von elektrochemischen Zyklen durchgeführt. Der Potentialverlauf vom Startpotential zum Umkehrpotential und zurück zum Startpotential wird als ein elektrochemischer CV-Zyklus bezeichnet. Bei der CLV-Messung wurde eine Blende der Firma LOT-QuantumDesign (Deutschland) genutzt, die mithilfe eines DG 1022 Funktionsgenerators (Rigol, China) als Steuereinheit bedient wurde.

#### Photoelektrochemische Strom-Zeit-Messungen bei konstantem Potential (CA)

Bei einer CA-Messung (Chronoamperometrie) wird ein für die gesamte Messung konstantes Potential an die photoelektrochemische Zelle angelegt und der Strom gemessen. Das Ergebnis wird üblicherweise in einem Strom-Zeit-Diagramm dargestellt. Bei den CA-Messungen in dieser Arbeit wurde die photoelektrochemische Zelle meist durchgehend mit einer Bestrahlungseinheit beleuchtet. CA-Messungen eignen sich besonders gut für die Kombination mit einer Produktanalyse, weil im Gegensatz zu der

CLV-Messung ein konstanter Zustand erreicht wird und ein exakter Zeitrahmen  $t_{Start} - t_{Ende}$  für das Experiment unter Bestrahlung festgelegt werden kann.

### Photoelektrochemische Effizienz-Messungen (IPCE)

Die IPCE-Messung (engl.: „*Incident Photon to Current Efficiency*“) ist eine Messung der Photostromeffizienz und gibt das Verhältnis vom Photostrom (d.h. einer Elektronentransferrate) zu der Rate der einfallenden Photonen als Funktion der Wellenlänge entsprechend Gleichung 28 an.<sup>14</sup>

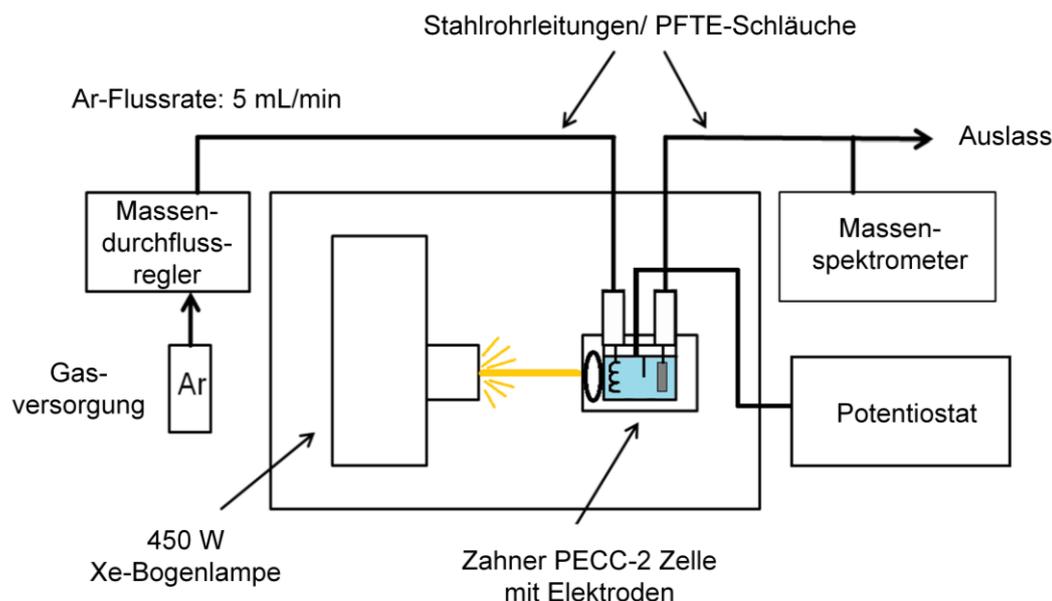
$$IPCE = \frac{\text{Elektronen/cm}^2/\text{s}}{\text{Photonen/cm}^2/\text{s}} = \frac{|j_{Ph}| h c}{P_{mono} \lambda} \quad [28]$$

$j_{Ph}$  = Photostromdichte,  $h$  = PLANCK'sches Wirkungsquantum,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit,  $P_{mono}$  = monochromatische Lichtintensität/-leistung,  $\lambda$  = Wellenlänge der Lichtquelle.

Die Rate der einfallenden Photonen wurde von einem PP211 Potentiostaten (ZAHNER-elektrik, Deutschland) aus der Leistung der kalibrierten Lichtquelle berechnet. Als Lichtquelle diente ein CIMPS TLS03 LED-Array (ZAHNER-elektrik, Deutschland) mit insgesamt 26 LEDs zwischen 309 und 1019 nm. Das IPCE-Spektrum wurde von dem Potentiostaten mithilfe der kubischen Spline-Interpolation in 1 nm-Schritten aufgenommen.<sup>38</sup> In die IPCE gehen die Effizienzen für die Photonenabsorption ( $\eta_{e-/h+}$ ), die Ladungsträgererzeugung ( $\eta_{e-/h+}$ ), die Ladungsträgerseparierung ( $\eta_{e-/h+}$ ), den Ladungsträgertransport zur Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche ( $\eta_{Transport}$ ) und den Ladungsträgertransport durch die Phasengrenze ( $\eta_{Grenzfläche}$ ) ein.<sup>14</sup>

### Photoelektrochemie mit Analyse der gasförmigen Produkte (PEC/MS)

Zur Aufnahme der Bildungsraten der gasförmigen Produkte  $H_2$ ,  $CO_2$  und  $O_2$  aus dem photoelektrochemischen Abbau von Methanol musste das photoelektrochemische Setup entsprechend Abbildung 12 angepasst werden. Die photoelektrochemische Messung wurde in einer 3-Elektrodenanordnung mit einem Iviumstat Potentiostaten und der Software Iviumsoft (Ivium Technologies, Niederlande) durchgeführt (PEC). Die photoelektrochemische Zelle wurde gasdicht verschlossen und mit einem HPR-20 QIC Massenspektrometer (Hiden, England) verbunden (MS). Um die gasförmigen Produkte zum Massenspektrometer zu führen, wurde ein Argon-Gasstrom von 5 mL/min durch die Zelle geleitet. Außerdem wurde für diese Messungen eine 450 W Xenon-Bogenlampe mit einer Bestrahlungsintensität von  $I_{250} - I_{500} = 33 \text{ mW/cm}^2$  verwendet. Diese Bestrahlungseinheit war nur mit einem Wasserfilter ausgestattet, um die Wärmestrahlung der Xenon-Lampe zu filtern. Das Lampenspektrum ist im Anhang in Abbildung 64 gezeigt.



**Abbildung 12:** Schematische Darstellung des verwendeten PEC/MS-Versuchsaufbaus für den Methanolabbau unter Luftausschluss. Der Aufbau besteht aus einer Xe-Bogenlampe mit Wasserfilter, einer photoelektrochemischen Zelle PECC-2 mit Arbeitselektrode (Halbleiter-Photoelektrode), Platin-Gegenelektrode und Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M NaCl). Die Elektroden sind mit einem Potentiostat (Ivium Technologies, Niederlande) verbunden. Durch die Zelle wird ein Argon-Gasstrom geführt (5 mL/min), welcher die Produktgase aus dem Methanolabbau über PTFE-Schläuche und Stahlrohrleitungen zu einem Massenspektrometer leitet.

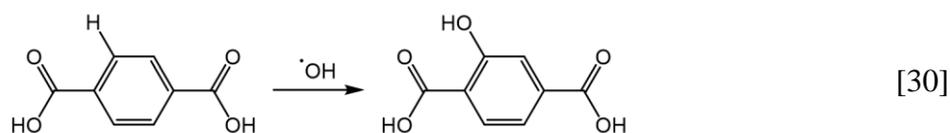
Mit dem Massenspektrometer wurde im MID-Modus (engl.: „*Multiple Ion Detection Mode*“) mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem Sekundärelektronenvervielfacher-Detektor (SEV) für eine bestimmte Masse der Gasdruck über die Zeit gemessen. Die Massen für die Produktgase wurden anhand der Massenspektren aus der NIST (engl.: „*National Institute of Standards and Technology*“, USA) Standard Referenz-Datenbank Nr. 69 (Stand: 21 Juni 2017) ausgewählt. Die Ergebnisse in dieser Arbeit zeigen die Bildungsraten für die folgenden Massen:  $m/z$  2 ( $H_2$ ),  $m/z$  16 ( $O_2$ ),  $m/z$  30 (Formaldehyd),  $m/z$  44 ( $CO_2$ ) und  $m/z$  46 (Ameisensäure).

### 3.8 Hydroxylradikal-Bestimmung

Neben der direkten Reaktion mit Valenzbandlöchern sind Hydroxylradikale die wichtigste reaktive Spezies für die oxidativen Reaktionen an der Halbleiteroberfläche. Sie werden ab einem Redoxpotential von 2,73 V vs. NHE aus photogenerierten Löchern und Hydroxid-Ionen gebildet:<sup>74,134</sup>



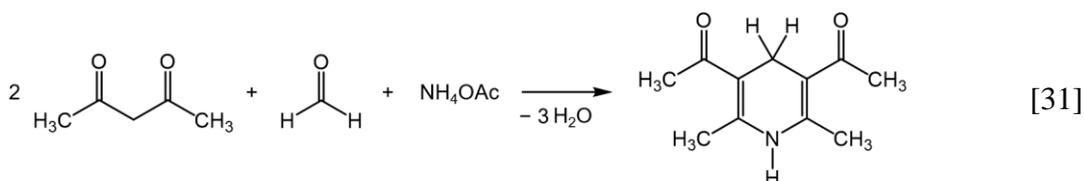
Die entstehenden  $\cdot OH$ -Radikale können mithilfe der Hydroxylierungsreaktion von Terephthalsäure nachgewiesen werden.<sup>135</sup> Im Detail beruht das Nachweisverfahren auf der Reaktion von Terephthalsäure (TA) mit Hydroxylradikalen zu 2-Hydroxyterephthalsäure (2-HTA) entsprechend der folgenden Reaktion:



Für die Nachweisreaktion wurden nach dem Ende der photoelektrochemischen Messung 300  $\mu\text{L}$ -Proben aus der Elektrolytlösung entnommen und zur Fluoreszenzmessung in eine Nunclon<sup>TM</sup> Delta Surface Mikrotiterplatte (Thermo Fisher Scientific, USA) überführt. Die Fluoreszenzmessung wurde mit einem F-7000 L Fluoreszenzspektrometer (Hitachi, Japan) durchgeführt. Die Anregung des 2-HTA erfolgte bei einer Wellenlänge von 315 nm und die Detektion bei einer Wellenlänge von 425 nm.<sup>135</sup> Bei der Fluoreszenzmessung wurden eine Emissions- und Extinktionsblendenöffnung von 10 nm, eine Photoelektronenvervielfacher-Spannung von 400 V und eine Scan-Rate von 12000 nm/min verwendet. Um die erhaltenen Fluoreszenzerggebnisse in Konzentrationen umrechnen zu können, wurden Standardlösungen von 2-HTA vermessen und eine Kalibrationsgerade erstellt, welche im Anhang in Abbildung 65 dargestellt ist.

### 3.9 Formaldehyd-Bestimmung

Bei der photokatalytischen Oxidation von Methanol ist Formaldehyd das erste stabile Oxidationsprodukt. Es kann mithilfe des so genannten NASH-Reagenz nachgewiesen werden.<sup>136</sup> Das NASH-Reagenz besteht aus einer wässrigen Lösung von Essigsäure (0,05 M), Ammoniumacetat (2 M) und Acetylaceton (0,02 M). Wird Methanol zu dieser Lösung hinzugegeben entsteht als Produkt Diacetyldihydrolutidin (DDL), das mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie nachgewiesen werden kann.<sup>137</sup> Die Reaktion zu DDL folgt dabei dem Mechanismus der HANTZSCH'schen Dihydropyridinsynthese:<sup>138,139</sup>



Da das NASH-Reagenz nicht langzeitstabil ist, wurde es monatlich frisch präpariert und bis zur Verwendung kühl und dunkel gelagert. Für die Nachweisreaktion wurden nach dem Ende der jeweiligen photoelektrochemischen Messung 300  $\mu\text{L}$ -Proben aus der Elektrolytlösung entnommen und mit einem Überschuss von 600  $\mu\text{L}$  NASH-Reagenz versetzt. Für einen vollständigen Umsatz wurden diese Proben über Nacht im Dunkeln zur Reaktion gebracht (ca. 24 Stunden). Jeweils 250  $\mu\text{L}$  dieser Reaktionslösungen wurden im Anschluss zur Fluoreszenzmessung in eine Nunclon<sup>TM</sup> Delta Surface Mikrotiterplatte (Thermo Fisher Scientific, USA) überführt und mit einem F-7000 L Fluoreszenzspektrometer (Hitachi, Japan) vermessen. Die Anregung des DDL erfolgte bei einer Wellenlänge von 412 nm und die Detektion bei einer Wellenlänge von 510 nm.<sup>137</sup> Bei der Fluoreszenzmessung wurden eine Emissions- und Extinktionsblendenöffnung von 5 nm, eine Photoelektronenvervielfacher-Spannung von

700 V und eine Scan-Rate von 12000 nm/min verwendet. Aufgrund der Alterung des NASH-Reagenz wurde vor jeder Fluoreszenzmessung eine Basislinie aufgenommen und von dem Ergebnis abgezogen. Um die erhaltenen Fluoreszenzergebnisse in die Formaldehyd-Konzentrationen umzurechnen, wurden Standardlösungen von Formaldehyd mit NASH-Reagenz versetzt und vermessen. Aus diesen Werten wurde eine Kalibrationsgerade erstellt, welche im Anhang in Abbildung 66 dargestellt ist. Unter Berücksichtigung der Verdünnung der Elektrolytprobe und mit der Annahme, dass Formaldehyd zu 1:1 in DDL umgewandelt wurde, konnte die Konzentration an Formaldehyd im Elektrolyten bestimmt werden.

## 4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden alle experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und beschrieben. Zu Beginn des Kapitels richtet sich der Fokus dabei auf die verwendeten Halbleiterpulver und anschließend auf die Charakterisierung der Halbleiterelektroden. Der Hauptteil der Arbeit besteht dann im Anschluss aus den Kapiteln „Photoelektrochemischer Abbau von Methanol“ und „Produktanalyse des photoelektrochemischen Methanolabbaus“. Zum Abschluss des Ergebnisteils werden die photoelektrochemischen Untersuchungen in der Vollzelle im Labormaßstab (Zweikammer-Photoelektrolysezelle) vorgestellt. Um die katalytische Aktivität des verwendeten Wolframtrioxids ( $\text{WO}_3$ ) als Photoanodenmaterial besser einschätzen zu können, werden die erhaltenden  $\text{WO}_3$ -Ergebnisse mit den entsprechenden Ergebnissen des  $\text{TiO}_2$ -basierten P25/20 verglichen. Der Photokatalysator P25/20 ist eine kommerzielle Form des Benchmark-Katalysators P25, bei dem die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel agglomeriert vorliegen.

### 4.1 Struktur und Eigenschaften des $\text{WO}_3$ Pulvers

Der Fokus dieses Kapitels liegt auf der Charakterisierung des verwendeten kommerziellen Pulvers von  $\text{WO}_3$ , welches für die Herstellung der Siebdruck-Elektroden verwendet worden ist. Dabei werden vor allem die Eigenschaften betrachtet, die für einen photokatalytischen Prozess entscheidend sind. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in den folgenden Unterkapiteln „Kristallstruktur und Reinheit“, „physikalische Eigenschaften des Pulvers“, „optische Eigenschaften des Pulvers“ und „photokatalytische Aktivität des Pulvers“ zusammengefasst.

#### 4.1.1 Kristallstruktur und Reinheit

Bei einem photokatalytischen Prozess ist die Reinheit des Katalysators von entscheidender Bedeutung. Verunreinigungen können die aktive Oberfläche als Katalysatorgift blockieren oder an unerwünschten Nebenreaktionen teilnehmen.<sup>140</sup> Aus diesem Grund wurde der Glühverlust des Pulvers thermogravimetrisch (TGA) bestimmt, um den Anteil organischer Bestandteile zu untersuchen. Zusätzlich wurde mithilfe der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) eine Elementanalyse durchgeführt, da Fremdatome einen Einfluss auf die Aktivität und die Produktausbeute der photokatalytischen Reaktion haben können.<sup>141</sup> Beide Messungen wurden in Projektkooperation von der Firma H.C. Starck in Goslar an dem verwendeten  $\text{WO}_3$ -Pulver (Merck, USA) durchgeführt.

Die Reinheit des eingesetzten  $\text{WO}_3$  Pulvers wird vom Hersteller Merck mit 99,9 % angegeben. Eine Überprüfung dieser Reinheit zeigt, dass im Pulver keine organischen Verunreinigungen vorhanden sind. Der gemessene Glühverlust bei 750 °C nach 2

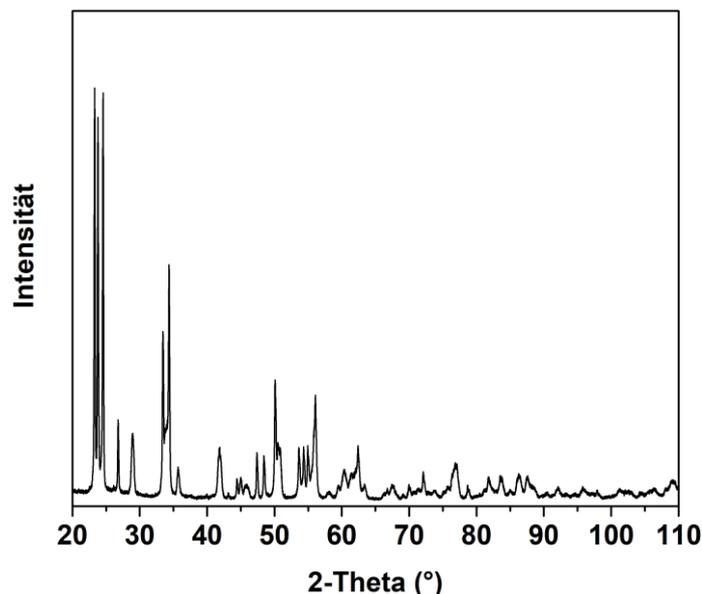
Stunden beträgt lediglich 0,06 %. Dabei handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um geringe Mengen von adsorbiertem Wasser.

Zusätzlich zeigen die Ergebnisse der Elementanalyse aus der ICP-OES Messung, dass die Probe keine chemischen Verunreinigungen bzw. Fremdatome enthält. Die Messwerte für alle getesteten Elemente liegen unterhalb der Nachweisgrenzen des Geräts. Das Ergebnis der Messung ist in Tabelle 4 gezeigt.

**Tabelle 4:** Elementanalyse aus der ICP-OES Messung. Alle Messwerte liegen unterhalb der Nachweisgrenzen.

| Element | Ergebnis (ppm) | Element | Ergebnis (ppm) |
|---------|----------------|---------|----------------|
| Si      | < 10           | Mg      | < 1            |
| Al      | < 2            | Mo      | < 4            |
| Ca      | < 1            | Na      | < 1            |
| Cu      | < 1            | Nb      | < 5            |
| Fe      | < 2            | Ni      | < 2            |
| K       | < 1            |         |                |

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Methode, die zur Strukturanalyse von kristallinen Festkörpern verwendet wird. In dieser Arbeit wurde sie eingesetzt, um das verwendete kommerzielle  $\text{WO}_3$  Pulver zu charakterisieren. Das Ergebnis ist in Abbildung 13 dargestellt und zeigt, dass es sich bei dem verwendeten Pulver um phasenreines monoklines  $\text{WO}_3$  handelt. Die Reflexe des kristallinen  $\text{WO}_3$  sind mithilfe der ICDD Datenbank zugeordnet worden.<sup>142</sup>



**Abbildung 13:** XRD Pulverdiffraktogramm des verwendeten  $\text{WO}_3$ -Pulvers. Alle Reflexe des Diffraktogramms konnten mithilfe der ICDD Datenbank monoklinem  $\text{WO}_3$  zugeordnet werden.<sup>142</sup> Ein vergleichbares Diffraktogramm wurde unter anderem von HU *et al.* gemessen.<sup>143</sup>

#### 4.1.2 Physikalische Eigenschaften des Pulvers

Die Größe der katalytisch aktiven Oberfläche ist ein wichtiger Parameter für die Aktivität eines Photokatalysators, da alle Prozesse auf der Oberfläche der Partikel stattfinden. Aus diesem Grund sind die physikalischen Daten für das verwendete  $\text{WO}_3$ -Halbleiterpulver hier zusammengefasst. Die Partikelgrößenverteilung wurde extern bei der Firma H.C. Starck in Goslar mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht, während die spezifische Oberfläche mithilfe von BET-Oberflächenmessungen bestimmt wurde.

Die DLS Messung des  $\text{WO}_3$  Pulvers zeigt, dass es sich bei dem eingesetzten Pulver um eine Mischung aus ungefähr 90 % größeren (10 – 200  $\mu\text{m}$  Partikelgröße) und ca. 10 % kleineren (0,1 – 1  $\mu\text{m}$  Partikelgröße) Partikeln handelt. Der größte Anteil der Partikel besitzt einen Durchmesser zwischen 60 – 70  $\mu\text{m}$ . Mithilfe der BET-Messung wurde eine spezifische Oberfläche von 2,20  $\text{m}^2/\text{g}$  für das kommerzielle  $\text{WO}_3$  ermittelt.

Die durchschnittlichen Partikeldurchmesser der  $\text{WO}_3$ -Partikel liegen deutlich über den Diffusionslängen von photogenerierten Löchern in  $\text{WO}_3$  von ca. 0,5  $\mu\text{m}$ .<sup>24</sup> Außerdem ist die spezifische Oberfläche im Vergleich zum kommerziellen Photokatalysator  $\text{TiO}_2$  P25/20 vergleichsweise gering. Die BET-Oberfläche von P25/20 beträgt nach Herstellerangabe 50  $\text{m}^2/\text{g}$  (Evonik, Deutschland) und in der Literatur nach VISWANATHAN *et al.* 56  $\text{m}^2/\text{g}$ .<sup>144</sup>

#### 4.1.3 Optische Eigenschaften des Pulvers

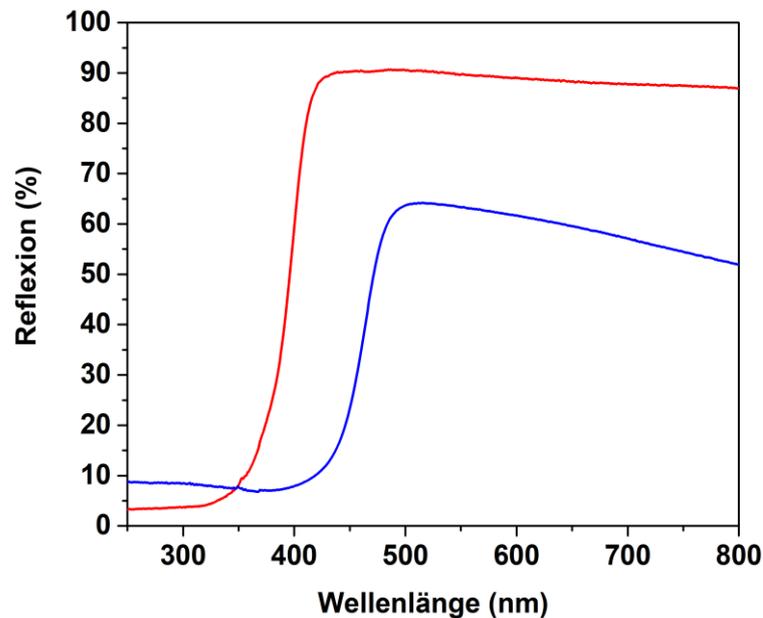
Um das Sonnenlicht für die Photokatalyse optimal nutzen zu können, sollte ein Material in erster Linie möglichst viel sichtbares (VIS) Licht absorbieren. Ein erster Hinweis auf die Aktivität unter sichtbarem Licht ist die Farbe des Halbleiterpulvers. Dieses erscheint für das menschliche Auge wie im Fall von  $\text{WO}_3$  farbig, wenn sichtbares Licht vom Pulver absorbiert wird. Eine Fotografie der beiden untersuchten Halbleiterpulver von  $\text{WO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  P25/20 ist in Abbildung 14 dargestellt.



**Abbildung 14:** Fotografische Aufnahme der verwendeten kommerziellen Halbleiterpulver von  $\text{WO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  P25/20. Das  $\text{WO}_3$ -Pulver hat eine grün-gelbe Farbe, während das  $\text{TiO}_2$  Pulver weiß ist.

Eine entsprechende VIS-Absorption sollte sich daher auch in den Absorptionsspektren der Materialien nachweisen lassen. Allerdings ist die Messung der Absorptionsspektren in einer Suspension problematisch, da es zu Überlagerungen mit Streueffekten kommen

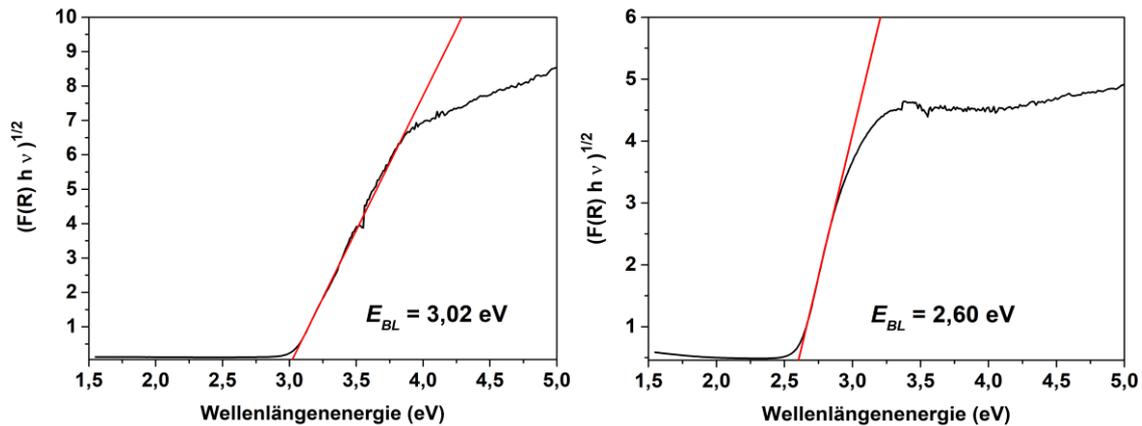
kann. Aus diesem Grund wurden stattdessen diffuse Reflexionsspektren (Abbildung 15) direkt an den Halbleiter-Pulvern aufgenommen.



**Abbildung 15:** Diffuse UV/VIS-Reflexionsspektren von TiO<sub>2</sub> P25/20 (rote Kurve) und WO<sub>3</sub> (blaue Kurve) Pulver.

Das Ergebnis in Abbildung 15 zeigt, dass die Reflexions- bzw. Absorptionskante des gelb-grünen WO<sub>3</sub> Pulvers im Gegensatz zum weißen TiO<sub>2</sub> P25/20 Pulver eine Rotverschiebung um ca. 70 nm aufweist. Außerdem ist ersichtlich, dass WO<sub>3</sub> deutlich weniger VIS-Licht reflektiert als das TiO<sub>2</sub> Pulver. Im Gegensatz dazu zeigt TiO<sub>2</sub> eine um ca. 5 % verringerte Reflexion im UV-Bereich des Lichts unter 350 nm.

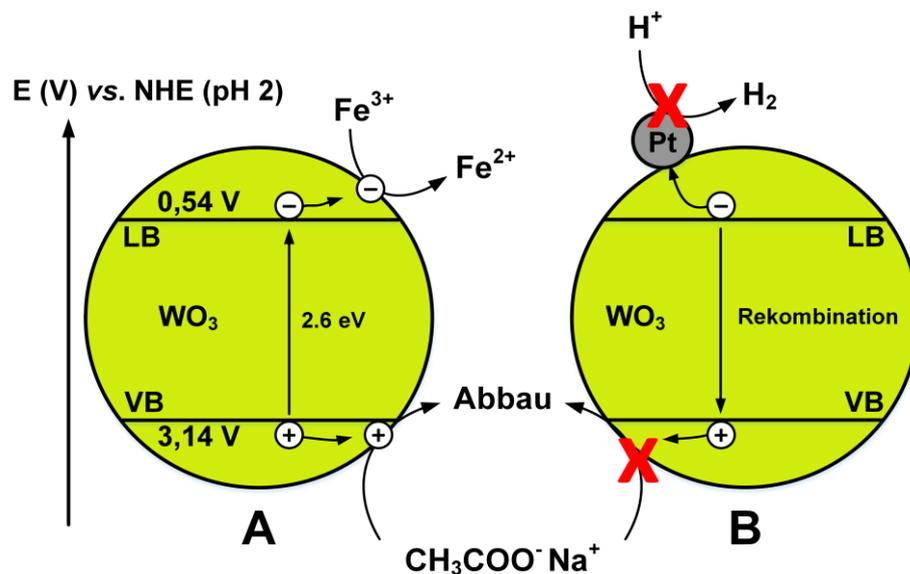
Aus den aufgezeichneten Reflexionsspektren lassen sich neben dem Absorptionsverhalten der Halbleiterpulver auch Erkenntnisse zur elektronischen Struktur der untersuchten Materialien gewinnen. Durch die Analyse der Reflexionsspektren mithilfe von TAUC-Auftragungen kann die optische Bandlücke der Halbleiter bestimmt werden. Die TAUC-Graphen sind in der Abbildung 16 dargestellt und zeigen für P25/20 eine Bandlückenenergie von 3,02 eV und für WO<sub>3</sub> eine Bandlückenenergie von 2,60 eV. Diese Energien stimmen mit den Literaturwerten für TiO<sub>2</sub> in der Rutil-Modifikation von 3,0 eV und für WO<sub>3</sub> von 2,6 – 2,8 eV überein.<sup>11,18,22,145</sup>



**Abbildung 16:** TAUC-Auftragung der diffusen Reflexionsspektren von  $\text{TiO}_2$  P25/20 (links) und  $\text{WO}_3$  (rechts). Die dazugehörigen Reflexionsspektren sind in Abbildung 15 gezeigt. Dargestellt sind die aufgezeichneten Messwerte (schwarze Kurven) und die dazugehörigen Regressionsgeraden (rote Linien).

#### 4.1.4 Photokatalytische Aktivität des Pulvers

Das grundsätzliche Prinzip der Photokatalyse beruht auf der Eigenschaft der Halbleiter, Photonen zu absorbieren und dabei reaktive Elektron-Loch-Paare zu bilden, die in der Lage sind, viele organische und anorganische Verbindungen abzubauen. Die photokatalytische Aktivität des verwendeten Halbleiterpulvers  $\text{WO}_3$  ist in gemeinsamer Projektarbeit (BMBF-Projekt „DuaSol“) von HAMID untersucht wurden.<sup>146</sup> In der Abbildung 17 ist eine schematische Zusammenfassung der Ergebnisse aus diesen Untersuchungen gezeigt.



**Abbildung 17:** Schematische Zusammenfassung der photokatalytischen Aktivität von  $\text{WO}_3$  für den Abbau von Natriumacetat unter Solarlicht bei pH 2. (A) zeigt den Acetatabbau an  $\text{WO}_3$  in Gegenwart von Eisen(III)-Nitrat als Elektronenakzeptor. (B) Auch unter Abscheidung eines Pt Co-Katalysators auf der  $\text{WO}_3$ -Oberfläche finden in Abwesenheit eines Elektronenakzeptors keine photokatalytischen Reaktionen statt. Detaillierte Angaben zu den Abbauprodukten von Natriumacetat sind in der Arbeit von HAMID beschrieben.<sup>146</sup>

Das verwendete kommerzielle  $\text{WO}_3$ -Pulver (Merck, USA) hat in seiner unmodifizierten Form eine sehr geringe photokatalytische Aktivität. In Experimenten zum Abbau von Natriumacetat in wässriger Halbleiter-Suspension bei verschiedenen pH-Werten im Bereich von 2 – 11 konnte kein Abbau des Natriumacetats festgestellt werden. In weiteren Untersuchungen wurde Platin zur Ladungsträgerseparation auf der Oberfläche der  $\text{WO}_3$ -Partikel abgeschieden und das Experiment zum Acetatabbau wiederholt. Allerdings wurde erneut keine photokatalytische Aktivität des  $\text{WO}_3$  beobachtet. Erst durch die Zugabe des Elektronenakzeptors Eisen(III)-Nitrat  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  konnte bei pH 2 eine photokatalytische Aktivität für den Abbau von Acetat nachgewiesen werden, die sogar höher war als die photokatalytische Aktivität von purem P25/20 ohne Elektronenakzeptor.

Der als Vergleichsmaterial eingesetzte Photokatalysator P25/20 ist eine kommerzielle Form des Benchmark-Katalysators P25 der Firma Evonik (Deutschland), bei dem die 21 nm großen  $\text{TiO}_2$ -Primärpartikel agglomeriert als ca. 20  $\mu\text{m}$  große sphärische Partikel vorliegen (beide Werte nach Herstellerangaben). P25 ist eine  $\text{TiO}_2$ -Mischung bestehend aus ungefähr 80 % Anatas und 20 % Rutil. Es ist als Photokatalysator für seine vergleichsweise hohe Aktivität bekannt und wird daher häufig als Benchmark-Photokatalysator für wissenschaftliche Untersuchungen eingesetzt.<sup>147–149</sup> Der kommerzielle Photokatalysator P25/20 hat bedingt durch seine veränderte Morphologie im Vergleich zum P25 eine etwas geringere photokatalytische Aktivität, wie die kürzlich erschienenen Untersuchungen von BAHAMONDE *et al.* zeigen.<sup>150</sup>

## 4.2 Struktur und Eigenschaften der $\text{WO}_3$ Elektroden

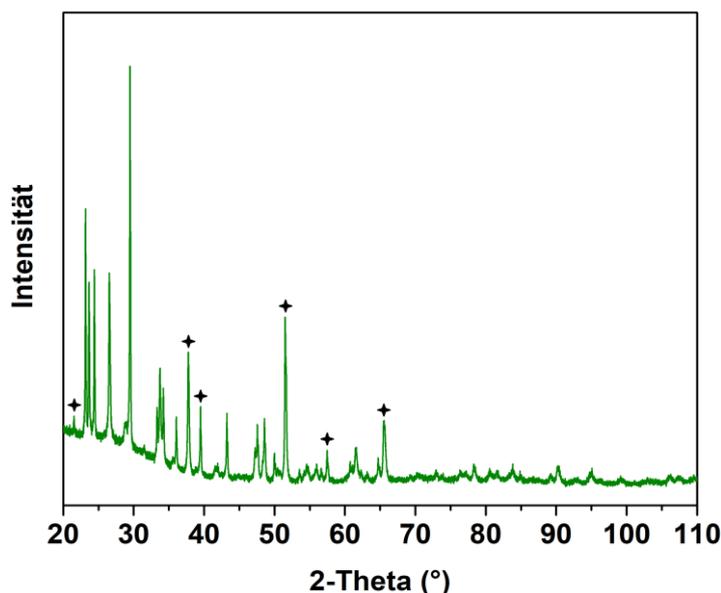
Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Charakterisierung der siebgedruckten- und kaltgasgespritzten  $\text{WO}_3$ -Photoanoden. Dabei werden neben der Beschaffenheit der Anoden auch die entscheidenden Eigenschaften für den photoelektrochemischen Abbau von Schadstoffen betrachtet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in den folgenden Unterkapiteln „Kristallstruktur“, „Morphologie und Schichtdicke“, „optische Eigenschaften der Elektroden“ und „elektrochemische Eigenschaften der Elektroden“ zusammengefasst.

### 4.2.1 Kristallstruktur der Elektroden

Analog zu den XRD Untersuchungen der Halbleiterpulver wurden auch die Photoelektroden mithilfe der Röntgendiffraktometrie charakterisiert. So konnte bestätigt werden, dass es sich bei den untersuchten Elektroden um reine Filme von  $\text{WO}_3$  handelt. Die Abbildung 18 zeigt das Diffraktogramm eines bei 500 °C kalzinierten  $\text{WO}_3$ -Films auf FTO-Glas ( $\text{WO}_3$ /FTO-Elektrode). Die Indizierung der Reflexe lässt auf zwei vorhandene Spezies schließen. Im Vergleich zum Pulverdiffraktogramm von  $\text{WO}_3$  aus Abbildung 13 gibt es ein paar zusätzliche Reflexe (mit Sternmarkierung). Diese können auf das Zinn(II)-oxid des eingesetzten FTO-Glases zurückgeführt werden. Diese Beobachtung ist bei geringen Schichtdicken zu erwarten, da die Eindringtiefe der

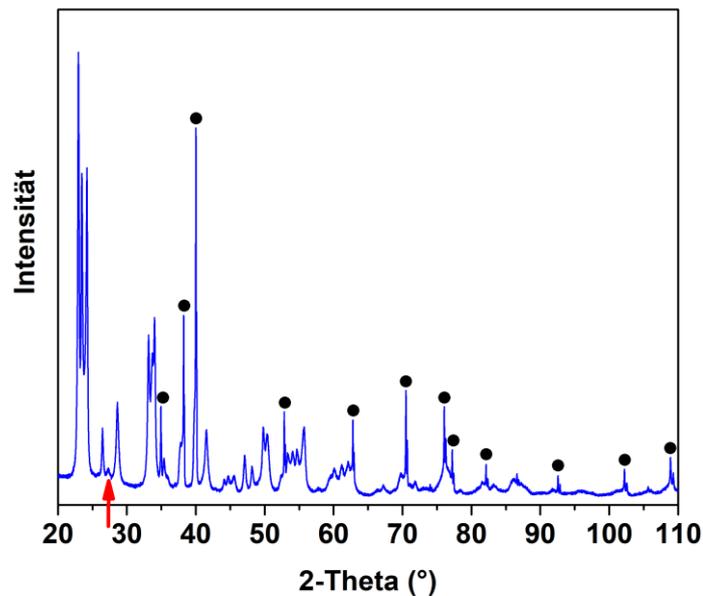
Röntgenstrahlung in der BRAGG-BRENTANO-Geometrie bei einem Winkel von  $2\theta = 30^\circ$  ca. 500 nm entspricht. Mit steigendem Winkel erhöht sich auch die Eindringtiefe z.B. auf 1300 nm bei  $80^\circ$ .<sup>151</sup> Neben den  $\text{SnO}_2$ -Reflexen ist auch sehr deutlich das monokline  $\text{WO}_3$  zu erkennen, bei dem sich einige relative Intensitäten im Vergleich zum reinen Pulverdiffraktogramm aus Abbildung 13 verändert haben. Dieser Effekt kann auf die Überlagerung der Reflexe von  $\text{SnO}_2$  und  $\text{WO}_3$  zurückgeführt werden. Dadurch haben besonders die Reflexe bei  $26,5^\circ$ ,  $29,5^\circ$  und  $43,2^\circ$  an relativer Intensität gewonnen. Für den amorphen Anteil im Winkelbereich von  $20 - 30^\circ$  ist das eingesetzte Glassubstrat verantwortlich.

Bei der Herstellung der Elektrodenfilme wurden Ethylcellulose und Terpeneol als kohlenstoffhaltige Additive für die Halbleiterpasten verwendet. Ethylcellulose hat eine Selbstentzündungstemperatur von  $370^\circ\text{C}$  und Terpeneol einen Siedepunkt von  $217^\circ\text{C}$ . In der Literatur verwenden ITO *et al.* eine Sintertemperatur von  $500^\circ\text{C}$  um die beiden kohlenstoffhaltigen Verbindungen aus den Halbleiterfilmen zu entfernen.<sup>122</sup> Daher wird davon ausgegangen, dass die beiden organischen Verbindungen auch bei den Elektrodenfilmen aus dieser Arbeit (während der Temperierung bei  $500^\circ\text{C}$  für 2 h) entfernt wurden.



**Abbildung 18:** Röntgendiffraktogramm eines  $\text{WO}_3$  Films auf einem FTO-Glassubstrat ( $\text{WO}_3/\text{FTO}$ ). Der Film wurde durch den Siebdruck von  $\text{WO}_3$  erzeugt und anschließend für 2 Stunden bei  $500^\circ\text{C}$  im Ofen kalziniert. Die indizierte Reflexe (+) gehören zum  $\text{SnO}_2$  des FTO-Glases.

Die Röntgendiffraktometrie wurde außerdem eingesetzt um die kaltgasgespritzten Photoanoden ebenfalls zu charakterisieren, bei denen Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$  bzw.  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) als Ausgangsmaterial für das Beschichtungsverfahren verwendet wurde. In Abbildung 19 ist das entsprechende Röntgendiffraktogramm der  $\text{WO}_3$ -Schicht auf Titanmetall gezeigt.



**Abbildung 19:** Röntgendiffraktogramm einer  $\text{WO}_3$  Schicht auf einem Titanmetallsubstrat ( $\text{WO}_3/\text{Ti}$ ). Die Schicht wurde durch Kaltgasspritzen von  $\text{H}_2\text{WO}_4$  erzeugt und anschließend für 2 Stunden bei  $500\text{ °C}$  im Ofen kalziniert. Die indizierten Reflexe (●) sind die Ti-Reflexe des Titanmetallsubstrats. Der rote Pfeil markiert einen Reflex bei  $27,3^\circ$  von  $\text{TiO}_2$  in der Rutil-Modifikation.

Die Indizierung der Reflexe lässt auf insgesamt drei Phasen auf der Oberfläche der  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Elektrode schließen. Das Diffraktogramm zeigt die Ti-Reflexe (●) des eingesetzten Ti-Metallsubstrates direkt unterhalb des Halbleiterfilms. Ein (110)-Rutil Reflex bei  $27,3^\circ$ , welcher im Diffraktogrammen mit einem roten Pfeil markiert ist, kann der dünnen  $\text{TiO}_2$ -Passivierungsschicht des Titanmetallsubstrats zugeordnet werden. Die  $\text{TiO}_2$ -Passivierungsschichten auf Titanblechen weisen laut Literaturangaben üblicherweise Schichtdicken von  $1,5 - 10\text{ nm}$  auf.<sup>152</sup> Der gleiche Reflex konnte auch im Röntgendiffraktogramm einer Kaltgaselektrode von P25/20 auf Titanmetall beobachtet werden ( $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ ).<sup>38</sup> Zudem sind neben den bereits genannten Reflexen sehr deutlich die Reflexe des monoklinen  $\text{WO}_3$  zuerkennen (siehe Abbildung 13), welches beim Kaltgasspritzen aus dem eingesetzten  $\text{H}_2\text{WO}_4$  ( $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) nach Gleichung 23 entstanden ist. Das Diffraktogramm aus Abbildung 19 bestätigt die Dehydrierung des  $\text{H}_2\text{WO}_4$  zu  $\text{WO}_3$ , da keine nachweisbaren Mischphasen oder  $\text{H}_2\text{WO}_4$ -Reflexe (Vergleich mit Diffraktogramm aus der Literatur) beobachtet werden.<sup>120</sup> Die Nachweisgrenzen solcher Mischphasen im XRD liegen dabei im Bereich von ungefähr 2 Gew.-%.<sup>153,154</sup>

#### 4.2.2 Morphologie und Schichtdicke

Die Schichtdicke des Halbleiterfilms ist maßgeblich für die Lichtabsorption und die Weglänge der photogenerierten Löcher und Elektronen zur Oberfläche bzw. zum Rückkontakt. Bei den Siebdruckelektroden ist die Schichtdicke dabei von der Maschenweite des verwendeten Siebs abhängig. Für die verwendete Maschenweite von 80T wird nach FLEISCH für  $\text{TiO}_2$  P25-Filme (Filmpräparation nach ITO *et al.*) eine homogene Schichtdicke von  $2,9\text{ }\mu\text{m}$  erwartet.<sup>121,122</sup> Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten P25/20 handelt es sich um eine kommerzielle Form des Photokatalysators P25, bei dem die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel zu  $20\text{ }\mu\text{m}$  großen Partikeln agglomeriert wurden.<sup>150</sup> Bei der

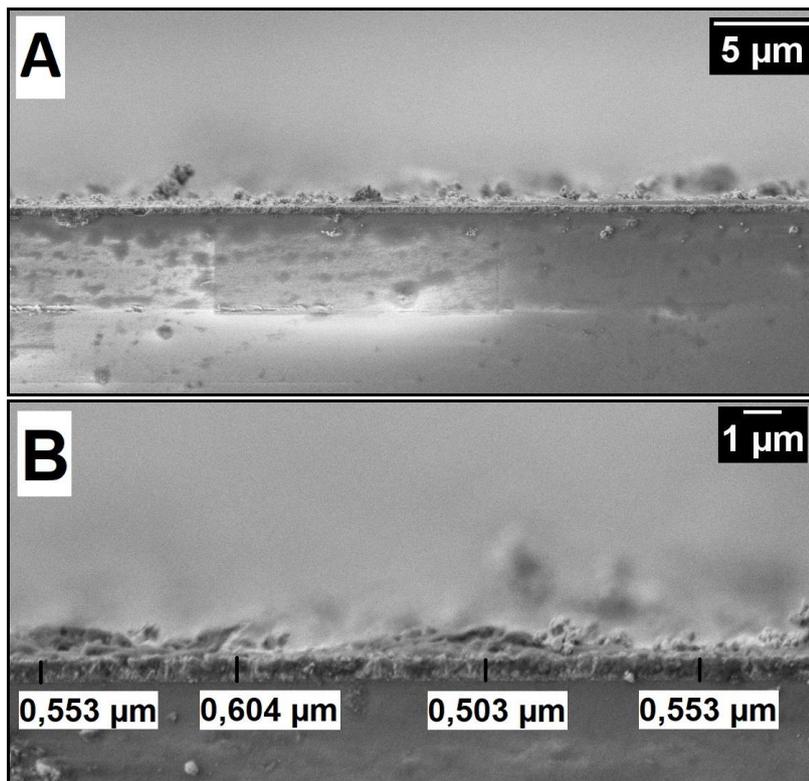
Herstellung der Halbleiterpaste nach ITO *et al.* werden die Halbleiterpulver in mehreren Schritten in einem Mörser zermahlen und per Ultraschallbehandlung dispergiert, damit möglichst kleine Partikelgrößen in der Halbleiterpaste erhalten werden.<sup>122</sup> Die Schichtdicke der Siebdruckelektroden mit P25/20 (TiO<sub>2</sub>/FTO) wurde analog zu FREITAG gravimetrisch bestimmt:<sup>155</sup>

$$d = \frac{\Delta m}{\rho A} \quad [32]$$

$d$  = Schichtdicke,  $\Delta m$  = Differenz der Massen mit und ohne Beschichtung,  $\rho$  = Dichte des Pulvers,  $A$  = Beschichtungsfläche.

Die gravimetrische Bestimmung ergab Schichtdicken von ca. 2,9  $\mu\text{m}$ , womit bestätigt wird, dass die 20  $\mu\text{m}$  großen P25/20-Agglomerate bei der Herstellung der Halbleiterpaste nach ITO *et al.* wieder aufgebrochen und zermahlen werden.<sup>122</sup>

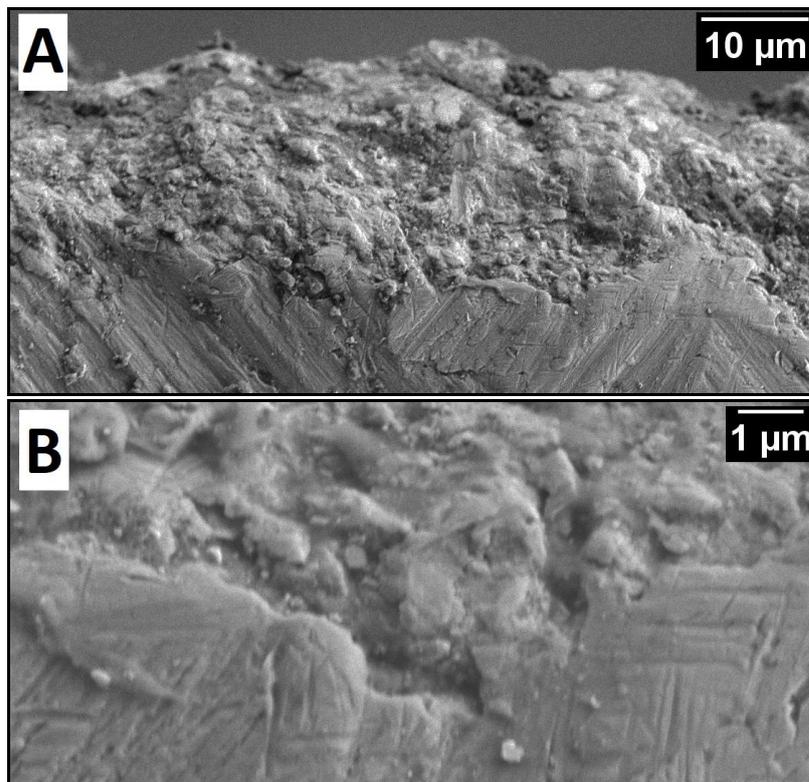
Die verwendeten WO<sub>3</sub> Elektroden wurden mittels REM-Aufnahmen charakterisiert. In Abbildung 20 sind zwei typische Bilder der WO<sub>3</sub>-Siebdruckfilme auf FTO in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Zum Vergleich sind die entsprechenden REM-Bilder der WO<sub>3</sub>-Kaltgasschichten auf Titanmetall in Abbildung 21 gezeigt.



**Abbildung 20:** Typische REM-Querschnitts-Aufnahmen eines siebgedruckten WO<sub>3</sub>-Films auf FTO (A) in 1500-facher Vergrößerung und (B) in 5000-facher Vergrößerung zur Bestimmung der Schichtdicke. Die Dicke des WO<sub>3</sub>-Films wurde an mehreren Stellen gemessen, sie beträgt  $0,55 \pm 0,04 \mu\text{m}$ .

Die WO<sub>3</sub> Filme weisen trotz der Verwendung eines Siebs mit einer Maschenweite von 80T eine Grundsicht mit einer Dicke von nur  $0,55 \pm 0,04 \mu\text{m}$  auf (Abbildung 20). Aus dieser Schicht ragen einzelne WO<sub>3</sub>-Partikel und WO<sub>3</sub>-Agglomerate um bis zu 3,5  $\mu\text{m}$  heraus, wie in der REM-Aufnahme zu erkennen ist. Diese Unterschiede in der Schichtdicke zwischen den siebgedruckten WO<sub>3</sub>-Filmen und den siebgedruckten P25-

Filmen aus der Arbeit von FLEISCH mit  $2,9\ \mu\text{m}$  sind auf die eingesetzten Pulver zurückzuführen.<sup>121</sup> Die Primärpartikel im P25 haben nach Herstellerangaben (Evonik, Deutschland) eine mittlere Größe von ca. 21 nm. Li *et al.* haben in ihrer Arbeit die Partikelgrößenverteilung von P25-Pulver mithilfe der dynamischen Lichtstreuung untersucht und fanden dabei Partikel im Größenbereich von 148 – 208 nm, welche sich aufgrund von Agglomeration in wässriger Lösung gebildet hatten.<sup>156</sup> Die  $\text{WO}_3$ -Partikel hingegen weisen, wie der siebgedruckte  $\text{WO}_3$ -Film auch, nach den DLS-Messungen eine sehr inhomogene Größenverteilung mit kleinen ( $0,1 - 1\ \mu\text{m}$ ) und sehr großen ( $10 - 200\ \mu\text{m}$ ) Partikeln auf (siehe Kapitel 4.1.2). Unter Berücksichtigung der DLS-Partikelgrößenverteilung ist es zudem sehr wahrscheinlich, dass die ca.  $0,55\ \mu\text{m}$  dicke  $\text{WO}_3$ -Grundschrift größtenteils aus den kleineren ( $0,1 - 1\ \mu\text{m}$ ) oder klein gemörserten Partikeln des kommerziellen  $\text{WO}_3$ -Pulvers gebildet wurde.



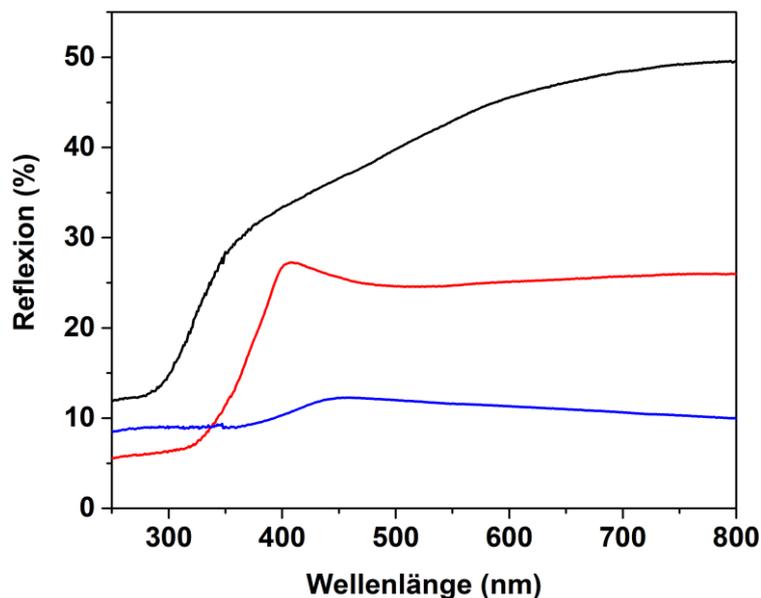
**Abbildung 21:** Typische REM-Querschnitts-Aufnahmen einer kaltgasgespritzten  $\text{WO}_3$  Schicht auf Ti (A) in 1400-facher Vergrößerung und (B) in 10000-facher Vergrößerung.

Die kaltgasgespritzten Elektroden der Helmut-Schmidt-Universität Hamburg (HSU) weisen eine inhomogene Schichtdicke von  $1 - 10\ \mu\text{m}$  auf.<sup>157</sup> Da es nicht ohne weiteres möglich war die Schichtdicke mithilfe der REM-Aufnahmen zu ermitteln, wurde die mittlere Schichtdicke stattdessen ebenfalls gravimetrisch analog zu FREITAG mit einer  $\text{WO}_3$ -Dichte von  $\rho = 7,16\ \text{g/cm}^3$  bestimmt (Gleichung 32).<sup>155</sup> Die auf diese Weise bestimmte mittlere Schichtdicke der kaltgasgespritzten  $\text{WO}_3$ -Elektroden beträgt ungefähr  $2,9\ \mu\text{m}$ . Die mittleren Schichtdicken der kaltgasgespritzten  $\text{TiO}_2$ -Photoelektroden wurden zum Vergleich ebenfalls gravimetrisch bestimmt. Dabei wurde für die kaltgasgespritzten  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Vergleichselektroden ebenfalls eine mittlere Schichtdicke von ca.  $3\ \mu\text{m}$  gefunden.

Die REM-Aufnahmen aus Abbildung 21 zeigen außerdem, dass die anfänglich homogene Oberfläche des Titanmetallsubstrats durch das Kaltgasspritzen mit Halbleiterpulver bei hoher Geschwindigkeit deutlich penetriert worden ist. Daher ist es auch sehr wahrscheinlich, dass wie von HERRMANN-GEPPERT *et al.* vermutet, die dünne  $\text{TiO}_2$ -Passivierungsschicht auf der Oberfläche des Titanmetallsubstrats bei der Kaltgas-Beschichtung von den Halbleiterpartikeln durchstoßen wird.<sup>30,31</sup>

#### 4.2.3 Optische Eigenschaften der Elektroden

In diesem Kapitel werden die optischen Eigenschaften der beschichteten Halbleiterfilme untersucht. Dabei werden insbesondere die Unterschiede in den optischen Eigenschaften zwischen den Pulvern aus Kapitel 4.1.3 und den kaltgasgespritzten Halbleiterfilmen betrachtet. Die optischen Eigenschaften der Siebdruckfilme konnten nicht mithilfe der diffusen Reflexion untersucht werden, da die Halbleiterschichten auf dem FTO-Glas zu dünn und transparent waren, um aussagekräftige Reflexionsspektren zu erzeugen. Da sich die Siebdruckfilme optisch (siehe Abbildungen 23 und 24) nicht wesentlich von den verwendeten Pulvern (siehe Abbildung 14) unterscheiden, wird davon ausgegangen, dass sich die optischen Eigenschaften wie Absorptionsvermögen und optische Bandlücke der Siebdruckfilme im Vergleich zum eingesetzten Pulver nicht wesentlich verändert haben. Das Ergebnis der UV/VIS-Messung für kaltgasgespritzte Halbleiterschichten auf Titanmetallsubstraten ist in Abbildung 22 dargestellt.

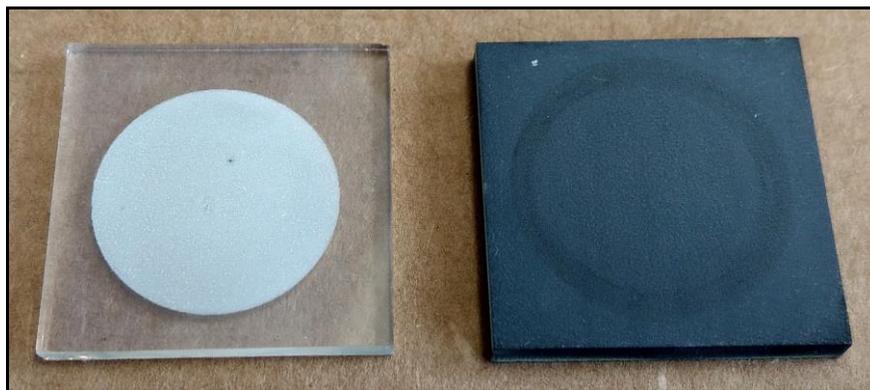


**Abbildung 22:** Diffuse UV/VIS-Reflexionsspektren der kaltgasgespritzten Elektroden von  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  (rote Kurve) und  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  (blaue Kurve). Die schwarze Messkurve zeigt die Reflexion eines unbeschichteten Ti-Metallsubstrats.

Die Reflexionsspektren der Kaltgas-Elektroden zeigen einen ähnlichen Trend wie die Spektren der Pulver von  $\text{WO}_3$  und P25/20 (Abbildung 15). Die  $\text{WO}_3$ -Elektrode reflektiert deutlich weniger VIS-Licht als die  $\text{TiO}_2$ -Elektrode. Im Gegensatz dazu zeigt die Elektrode von  $\text{TiO}_2$  eine um wenige Prozent verringerte Reflexion von UV-Licht unterhalb von 340 nm. Allerdings ist es offensichtlich, dass die Elektroden deutlich

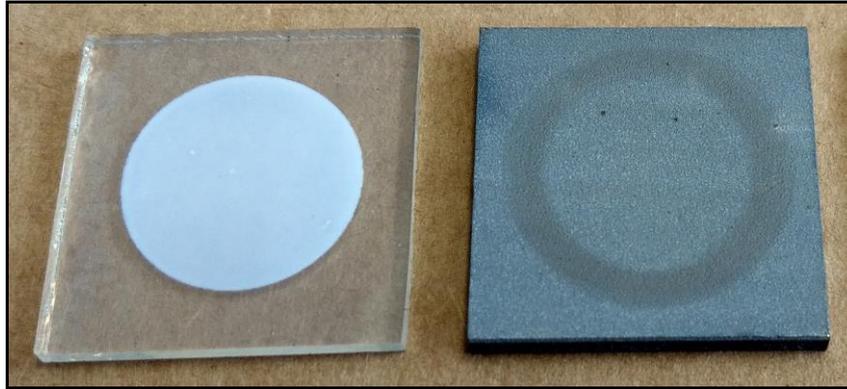
weniger einfallendes Licht reflektieren bzw. mehr einfallendes Licht absorbieren als die untersuchten Pulver. Dieses Verhalten kann auf den Einfluss des Metallsubstrates unter dem Halbleiterfilm zurückgeführt werden, welches selbst weniger als 50 % des einfallenden Lichts reflektiert. Besonders im UV-Bereich unter 400 nm ist die Reflexion des Titanmetalls sehr niedrig. Dadurch kann die Anwesenheit einer dünnen TiO<sub>2</sub>-Passivierungsschicht auf dem Metallsubstrat nachgewiesen werden.<sup>152</sup> Unter der Annahme einer TiO<sub>2</sub>-Passivierungsschichtdicke von 10 nm auf dem Titanblech und eines optischen Absorptionskoeffizienten von  $1/\alpha = 100$  nm (für TiO<sub>2</sub> bei einer Wellenlänge von 300 nm) ergibt sich, dass ca. 10 % des einfallenden UV-Lichts von der Passivierungsschicht absorbiert werden.<sup>152,158</sup>

Durch das Kaltgasspritzen haben sich zudem die Farben der Halbleitermaterialien verändert. Im Fall von WO<sub>3</sub> ist statt dem grün-gelben Pulver (siehe Abbildung 14) ein dunkelblauer Halbleiterfilm entstanden. Zum Vergleich sind in Abbildung 23 die Fotografien der Elektroden von WO<sub>3</sub>/FTO und WO<sub>3</sub>/Ti gezeigt. Die Fotografie eines unbeschichteten Titansubstrats vor dem Kaltgasspritzen ist in Abbildung 75 im Anhang gezeigt. Die WO<sub>3</sub>/FTO-Photoelektrode aus dem Siebdruckverfahren (links) hat noch die ursprüngliche grünliche Farbe des Halbleiterpulvers, während sich die Farbe der WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode aus dem Kaltgasspritzen (rechts) verändert hat.



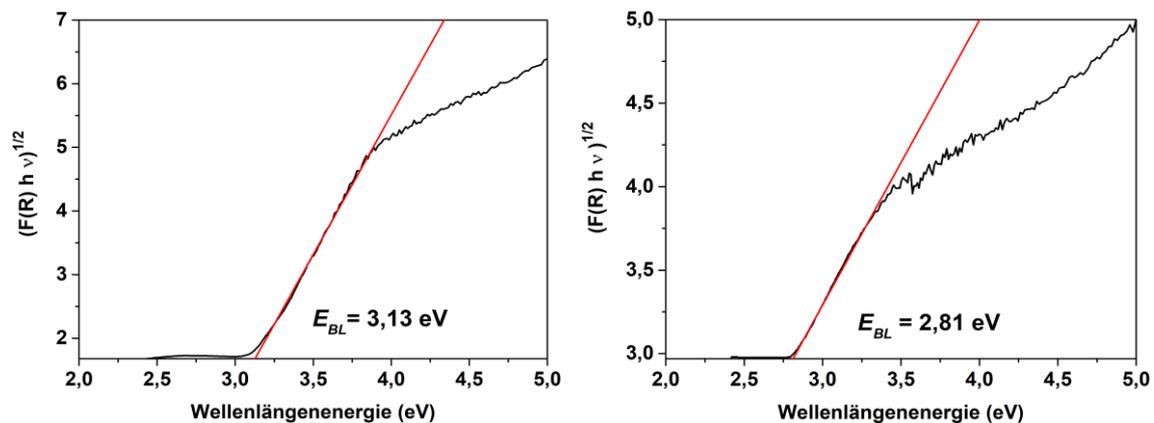
**Abbildung 23:** Eine fotografische Aufnahme von beispielhaften WO<sub>3</sub>-Photoelektroden, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die linke Photoelektrode besteht aus einem Siebdruckfilm von WO<sub>3</sub> auf FTO-Glas als Substrat (WO<sub>3</sub>/FTO). Die rechte Photoelektrode besteht aus einem kaltgasgespritzten Film von WO<sub>3</sub> auf Titanmetall als Substrat (WO<sub>3</sub>/Ti). Der ringförmige Abdruck auf der WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode stammt von dem Dichtungsring der photoelektrochemischen PECC-2 Zelle.

Die Fotografien der untersuchten TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden sind in Abbildung 24 dargestellt. Die TiO<sub>2</sub>/FTO-Photoelektrode aus dem Siebdruckverfahren (links) hat die ursprüngliche weiße Farbe des Pulvers beibehalten (siehe Abbildung 14). Das weiße P25/20 Pulver ist nach dem Kaltgasspritzen zu einem blau-grauen Halbleiterfilm auf der TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektrode (rechts) geworden. Die Fotografie einer Siebdruck-TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektrode, bei welcher der TiO<sub>2</sub>-Film per Siebdruck auf das Titanmetallsubstrat aufgebracht wurde, ist in Abbildung 75 im Anhang gezeigt.



**Abbildung 24:** Eine fotografische Aufnahme von beispielhaften  $\text{TiO}_2$ -Photoelektroden, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Die linke Photoelektrode besteht aus einem Siebdruckfilm von  $\text{TiO}_2$  auf FTO-Glas als Substrat ( $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ ). Die rechte Photoelektrode besteht aus einem kaltgasgespritzten Film von  $\text{TiO}_2$  auf Titanmetall als Substrat ( $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ ). Der ringförmige Abdruck auf der  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektrode stammt von dem Dichtungsring der photoelektrochemischen PECC-2 Zelle.

Interessante Ergebnisse liefert die Analyse der Reflexionsspektren der kaltgasgespritzten Photoelektroden mithilfe von TAUC-Auftragungen, welche in Abbildung 25 dargestellt sind. Es zeigt sich, dass die Kaltgaselektroden größere optische Bandlücken aufweisen als die entsprechenden Pulver (Abbildung 16). Die Bandlückenenergie der  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  Elektrode beträgt 3,13 eV, während die  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  Elektrode eine optische Bandlücke von 2,81 eV aufweist.



**Abbildung 25:** TAUC-Auftragungen der diffusen Reflexionsspektren von  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  (links) und  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  (rechts). Die dazugehörigen Reflexionsspektren sind in Abbildung 21 gezeigt. Dargestellt sind die aufgezeichneten Messwerte (schwarz) und die dazugehörigen Regressionsgeraden (rot).

#### 4.2.4 Elektrochemische Eigenschaften der Elektroden

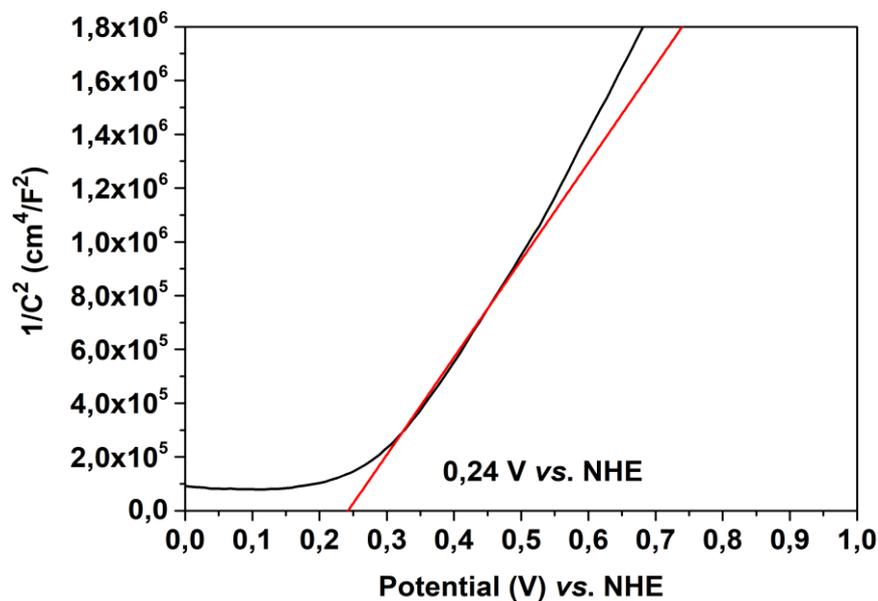
Im Folgenden werden die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie der  $\text{WO}_3$ -Filme präsentiert und mit den Ergebnissen der  $\text{TiO}_2$ -Filme verglichen. Die erhaltenen Daten über die Doppelschichtkapazitäten der Filme wurden verwendet, um MOTT-SCHOTTKY-Graphen zu konstruieren. Aus diesen Auftragungen wurden Informationen gewonnen, mit deren Hilfe es möglich war, die Flachbandpotentiale ( $E_{FB}$ ), die Donordichten ( $N_D$ ) und die energetischen Lagen der Leitungsbandkanten der Halbleiter zu bestimmen. Darüber hinaus ermöglichen es diese Informationen zusätzlich die Lagen der

Valenzbandkanten zu bestimmen, da die Bandlückenenergien bereits aus der Analyse der TAUC-Graphen bekannt sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Tabelle 5:** Die durch MOTT-SCHOTTKY-Graphen ermittelten Werte für das Flachbandpotential ( $E_{FB}$ ) bzw. das Leitungsbandpotential ( $E_{LB}$ ) und die Donordichte ( $N_D$ ). Zusätzlich sind die Werte für das Valenzbandpotential ( $E_{VB}$ ) mithilfe der optischen Bandlückenenergien ( $E_{BL}$ ) aus den TAUC-Graphen berechnet worden. Alle Potentialangaben beziehen sich auf die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE). \* Die Bandlückenenergie von FTO wurde aus der Veröffentlichung von RAKHSHANI *et al.* entnommen.<sup>159</sup>

| Probe                 | $E_{FB} \cong E_{LB}$ (V) | $E_{BL}$ (eV) | $E_{VB}$ (V) | $N_D$ (cm <sup>-3</sup> ) |
|-----------------------|---------------------------|---------------|--------------|---------------------------|
| FTO-Substrat          | - 0,33                    | 4,11*         | 3,78         | $9,07 \times 10^{20}$     |
| WO <sub>3</sub> /FTO  | 0,24                      | 2,60          | 2,84         | $8,25 \times 10^{19}$     |
| TiO <sub>2</sub> /FTO | - 0,30                    | 3,02          | 2,72         | $5,82 \times 10^{21}$     |
| Ti-Substrat           | - 0,49                    | /             | /            | $1,14 \times 10^{22}$     |
| WO <sub>3</sub> /Ti   | 0,24                      | 2,81          | 3,05         | $3,34 \times 10^{22}$     |
| TiO <sub>2</sub> /Ti  | - 0,35                    | 3,13          | 2,78         | $5,83 \times 10^{21}$     |

Ein beispielhafter MOTT-SCHOTTKY-Graph für die WO<sub>3</sub>/Ti-Elektrode ist in Abbildung 26 für eine Frequenz von 100 Hz gezeigt. Zunächst wird der Bereich konstanter Steigung identifiziert und mithilfe einer linearen Regression der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Potentialachse bestimmt. Dieser Schnittpunkt stellt das Flachbandpotential ( $E_{FB}$ ) der Elektrode dar. Als nächstes wird aus der Steigung der Regressionsgeraden die Donordichte ( $N_D$ ) berechnet.



**Abbildung 26:** MOTT-SCHOTTKY-Graph einer kaltgasgespritzten WO<sub>3</sub>/Ti-Elektrode bei einer Frequenz von 100 Hz und einem pH-Wert von 7. Die Messung wurde in 0,1 M KCl als Elektrolyt durchgeführt. Dargestellt sind die aufgezeichneten Messwerte (schwarze Kurve) und die angelegte Regressionsgerade (rote Linie). Das gezeigte Potential ist das Flachbandpotential  $E_{FB}$  der Elektrode.

Wenn die angelegte Spannung dem Flachbandpotential entspricht, gibt es keine Bandverbiegung mehr. In diesem Fall entspricht die Differenz zwischen dem FERMI-Niveau ( $E_F$ ) des Halbleiters und dem angelegten Potential nur noch dem Potentialabfall über die Helmholtzschicht in der Lösung. In erster Näherung entspricht das

Flachbandpotential daher dann dem FERMI-Niveau des Halbleiters. Im Falle eines durch Sauerstofffehlstellen n-dotierten Halbleiters wie  $\text{WO}_3$  liegt das FERMI-Niveau  $< 0,1 \text{ eV}$  unterhalb des Leitungsbandes.<sup>40,160</sup>

Aus der Steigung der Regressionsgeraden aus Abbildung 26 konnte mithilfe von Gleichung 4 eine Donordichte für die  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Elektrode von  $N_D = 3,34 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  berechnet werden. Dieser Wert bestimmt den Abstand zwischen dem FERMI-Niveau und der Leitungsbandkante ( $E_{LB}$ ). Wenn die Donordichte ( $N_D$ ) deutlich kleiner ist als die effektive Zustandsdichte im Leitungsband ( $N_{LB}$ ) kann die folgende Näherung verwendet werden:

$$E_{LB} - E_F = k_B T \ln \left( \frac{N_{LB}}{N_D} \right) \quad [33]$$

$E_{LB}$  = Energieniveau der Leitungsbandkante,  $E_F$  = FERMI-Niveau des Halbleiters,  $k_B$  = BOLTZMANN-Konstante,  $T$  = Temperatur,  $N_{LB}$  = effektive Zustandsdichte im Leitungsband,  $N_D$  = Donordichte.

Die effektive Zustandsdichte im Leitungsband wird mit Gleichung 34 beschrieben:

$$N_{LB} = 2 \left( \frac{2 \pi m_e^* k_B T}{h^2} \right) \quad [34]$$

$m_e^*$  = effektive Masse der Elektronen,  $h$  = PLANCK'sches Wirkungsquantum.

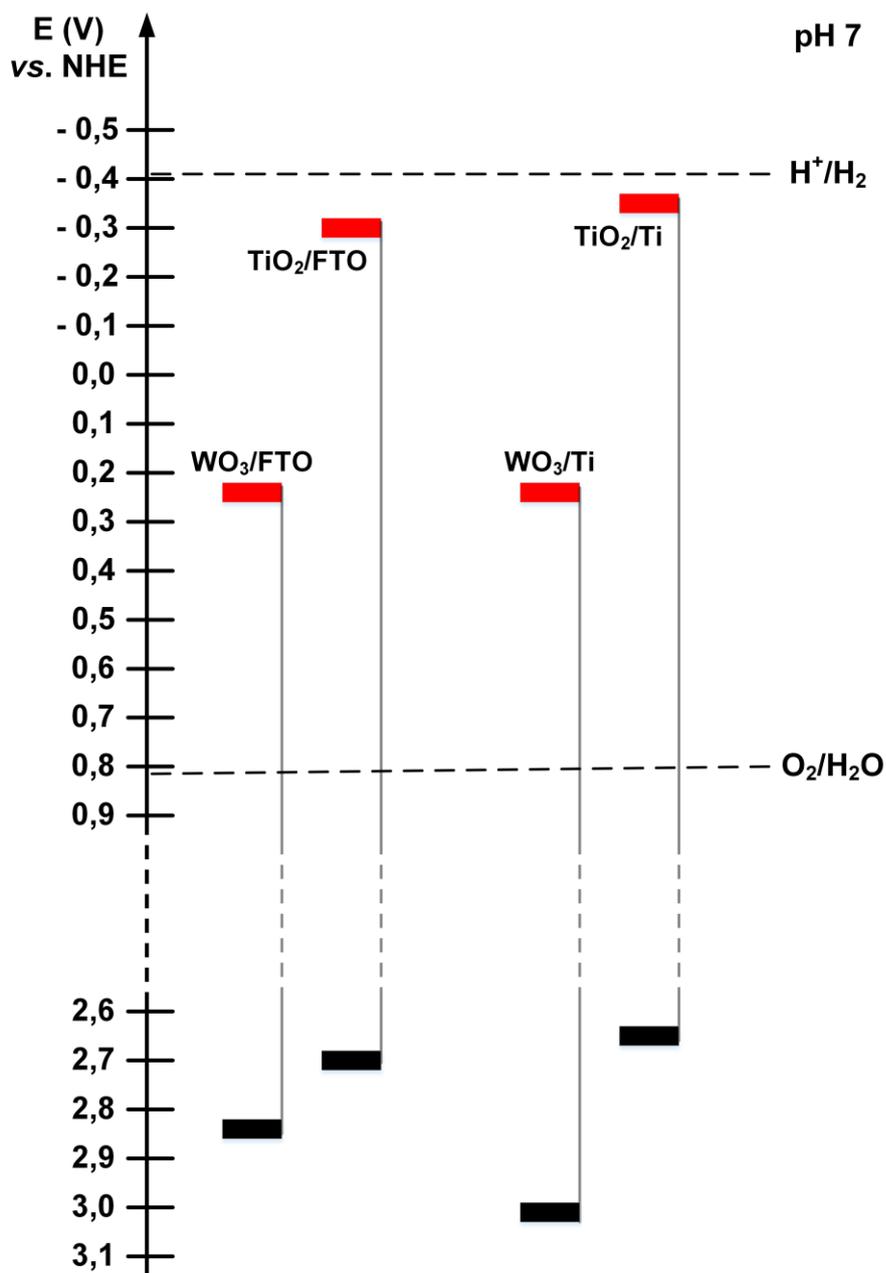
Die effektive Masse der Elektronen in  $\text{WO}_3$  beträgt  $m_e^* = 2,4 \pm 0,9 m_e$ .<sup>161</sup> Damit ergibt sich für die effektive Zustandsdichte im Leitungsband  $N_{LB} = 9,237 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Dieser Wert liegt deutlich unterhalb der berechneten Donordichte, was bedeutet, dass Gleichung 33 nicht mehr gültig ist. Stattdessen kann angenommen werden, dass der Abstand zwischen dem FERMI-Niveau und der Leitungsbandkante vernachlässigbar klein wird.<sup>162</sup> Daraus folgt, dass das ermittelte Flachbandpotential  $E_{FB}$  in Näherung der Position der Leitungsbandkante  $E_{LB}$  entspricht:

$$E_{LB} \cong E_F \cong E_{FB} \quad [35]$$

Schließlich kann mithilfe der optischen Bandlücke aus dem TAUC-Graph von  $2,81 \text{ eV}$  (Abbildung 25) auch die Position der Valenzbandkante bestimmt werden, da die Bandlückenenergie ( $E_{BL}$ ) die Differenz zwischen Leitungsbandkante ( $E_{LB}$ ) und Valenzbandkante ( $E_{VB}$ ) ist:

$$E_{BL} = e(E_{VB} - E_{LB}) \quad [36]$$

Somit ergibt sich für die betrachtete  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  Elektrode eine Valenzbandposition von  $E_{VB} = 3,05 \text{ V vs. NHE}$ . Auf analoge Weise wurden auch die Flachbandpotentiale, Donordichten und Bandpositionen der anderen verwendeten Photoelektroden ermittelt. Die entsprechenden MOTT-SCHOTTKY-Auftragungen sind im Anhang in den Abbildungen 68 – 72 gezeigt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Abbildung 27 dargestellt. Da die Valenz- und Leitungsbandpotentiale pH-abhängig sind, wurden die Messungen zur besseren Vergleichbarkeit alle bei einem konstanten pH-Wert von 7 in  $0,1 \text{ M KCl}$  durchgeführt.



**Abbildung 27:** Schematische Darstellung der Bandpositionen der untersuchten Elektroden. Gezeigt sind die durch MOTT-SCHOTKY-Auftragungen ermittelten Positionen für die Flachbandpotentiale ( $E_{FB}$ ), welche näherungsweise den Leitungsbandkanten ( $E_{LB}$ , rot dargestellt) entsprechen. Zusätzlich sind die Positionen für die Valenzbandkanten ( $E_{VB}$ , schwarz dargestellt) angegeben, welche mithilfe der optischen Bandlücken berechnet wurden. Alle Potentialangaben beziehen sich auf die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) und den pH-Wert 7. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

### 4.3 Photoelektrochemischer Abbau von Methanol

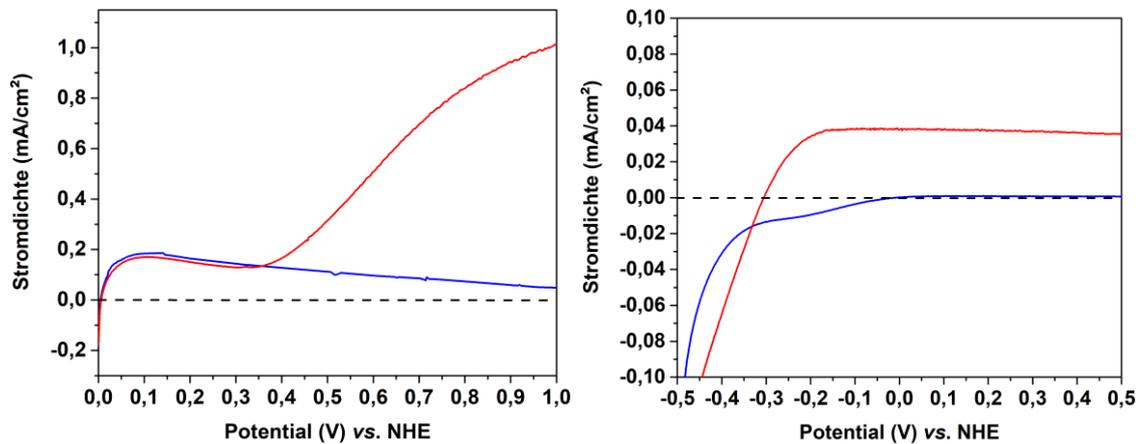
In diesem Kapitel werden die photoelektrochemischen Aktivitäten und Charakteristika (PEC) der WO<sub>3</sub>-Photoelektroden analysiert und mit denen von TiO<sub>2</sub> verglichen. Die Untersuchungen in diesem Kapitel umfassen dabei die Photoströme der Halbleiterelektroden, die photoelektrochemische Wasser-, sowie die Methanoloxidation,

die potentialabhängige Hydroxylradikalbildung und die IPCE-Photostromeffizienzen. Außerdem wurde die Formaldehydbildung während des photoelektrochemischen Methanolabbaus analysiert. Die nachfolgenden Ergebnisse in diesem Kapitel wurden alle unter Atmosphärenbedingungen an der Luft gemessen.

### 4.3.1 Messungen des Photostroms

#### Photostrom-Anfangspotential

Die Messung des Photostrom-Anfangspotentials  $E_{PA}$  stellt eine weitere Methode zur Bestimmung der Flachbandpotentiale der Photoelektroden dar. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass das gemessene anodische Photostrom-Anfangspotential auch von dem verwendeten Donormolekül beeinflusst werden kann. Für die Messung des  $E_{PA}$  werden die Strom-Spannungs-Kennlinien in einer 3-Elektroden-Zelle im Dunkeln („Dunkelstromkurve“) und unter Belichtung mit  $h\nu \geq E_{BL}$  („Lichtstromkurve“) bei einer langsamen Vorschubgeschwindigkeit gemessen. Ab einem bestimmten Potential werden die photogenerierten Löcher in der n-typischen Photoelektrode die  $O_2$ -Entwicklungsreaktion (OER; engl.: „*Oxygen Evolution Reaction*“) an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche in Gang setzen, während die photogenerierten Elektronen an der Platin-Gegenelektrode die korrespondierende  $H_2$ -Entwicklungsreaktion (HER; engl.: „*Hydrogen Evolution Reaction*“) eingehen. Das Potential, an dem diese beiden Reaktionen unter Belichtung einsetzen, wird Photostrom-Anfangspotential ( $E_{PA}$ ) genannt. Dieses Potential ist im Vergleich zum Flachbandpotential ( $E_{FB}$ ) lediglich um den Betrag der für die OER nötigen kinetischen Überspannung verschoben, da die Überspannung für die HER an der Platin-Elektrode vernachlässigbar klein ist.<sup>55,65</sup> Die Strom-Spannungs-Kennlinien für eine  $WO_3$ -Photoelektrode am Beispiel von  $WO_3/Ti$  und für eine  $TiO_2$ -Photoelektrode am Beispiel von  $TiO_2/Ti$  sind in Abbildung 28 dargestellt. Die gemessenen Ströme wurden durch eine Normierung auf die Elektrodenfläche in entsprechende Stromdichten umgerechnet. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der MOTT-SCHOTTKY-Auftragungen wurden die entsprechenden Messungen ebenfalls in 0,1 M KCl bei einem pH-Wert von 7 durchgeführt. Dadurch ist es möglich die für die Sauerstoffentwicklung benötigten Überspannungen (OER) zu berechnen, da die entsprechenden Potentiale von der Elektrolytleitfähigkeit und dem pH-Wert der Lösung abhängen. Allerdings ist bei diesen Messungen zu beachten, dass  $WO_3$  in wässriger Lösung ab einem pH-Wert  $> 4$  nicht mehr langzeitstabil ist und Chlorid unter Bestrahlung zu Chlor oxidiert (1,36 V vs. NHE) werden kann.<sup>37,55,163</sup> Daher wurden in diesem Elektrolyten lediglich Kurzzeitmessungen angefertigt.



**Abbildung 28:** Strom-Spannungs-Kennlinien von  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  (links) und  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  (rechts) Photoelektroden unter Beleuchtung (rote Linie, Lichtstromkurve) und im Dunkeln (blaue Linie, Dunkelstromkurve). Die Stromdichten unter Beleuchtung wurden mit einer Xenon-Lampe (300 W) mit AM 1.5G-Filter gemessen. Alle Messungen wurden in 0,1 M KCl bei einem pH-Wert von 7 und einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s durchgeführt. Die gestrichelten schwarzen Linien zeigen die Nullstromlinien, bei denen kein Strom durch die Zelle fließt.

An den dargestellten Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen sich die Unterschiede zwischen den Halbleitern  $\text{WO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  in Bezug auf eine photoelektrochemische Sauerstoffentwicklung sehr deutlich. Die Licht- (rote Kurve) und Dunkelstromkurven (blaue Kurve) von  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  aus Abbildung 28 (links) zeigen anfänglich einen sehr ähnlichen Verlauf. Beide Kurven haben bei ca. 0 V vs. NHE einen Schnittpunkt mit der Nullstromlinie (gestrichelte Linie). Anschließend steigen die anodischen Stromdichten im Dunkeln und unter Beleuchtung auf knapp 0,2 mA/cm<sup>2</sup> an, bevor sie wieder leicht zu sinken beginnen. In dem Potentialbereich von 0,0 – 0,35 V vs. NHE sind beide Kurven unter Berücksichtigung von üblichen Stromdichteschwankungen von rund  $\pm 5\%$  identisch. Erst ab einem externen Potential von ca. 0,36 V vs. NHE beginnt die Lichtstromkurve im anodischen Strombereich zu steigen. Dies ist das Photostrom-Anfangspotential  $E_{PA}$  der  $\text{WO}_3$ -Elektrode bei der die Sauerstoffentwicklungsreaktion an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche durch die photogenerierten Löcher beginnt. Die Differenz zwischen dem Flachbandpotential aus der MOTT-SCHOTTKY-Messung (0,24 V vs. NHE; Abbildung 27) und dem Photostrom-Anfangspotential von 0,36 V vs. NHE beträgt 0,12 V. Diese Potentialdifferenz kann als zusätzlich nötige Überspannung für die OER verstanden werden. Im Anschluss an das  $E_{PA}$  steigt der Lichtstrom über den gesamten Potentialbereich bis 1,0 V vs. NHE immer weiter an, während der Dunkelstrom weiter abfällt.

Die Licht- und Dunkelstromkurven von  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  sind in der Abbildung 28 rechts gezeigt. Die Dunkelstromkurve von  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  (blaue Kurve) zeigt im Potentialbereich  $\geq 0$  V vs. NHE geringe positive Stromdichten im nA-Bereich. Das bedeutet, dass keine OER und keine unerwünschten Nebenreaktionen (oxidativ) im Dunkeln stattfinden. Im Gegensatz dazu, setzt in negativer Richtung bei der Dunkelstromkurve bei einem Potential von ca.  $-0,03$  V vs. NHE ein kathodischer Dunkelstrom ein, der ab einem Potential von ca.  $-0,35$  V vs. NHE exponentiell ansteigt. Die fließende kathodische Dunkelstromdichte auf der  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Elektrode kann der Wasserstoffadsorption ( $-0,03$  V vs. NHE) bzw. der HER ( $-0,35$  V vs. NHE) oder einer kathodischen Korrosion zugeordnet werden.<sup>55</sup>

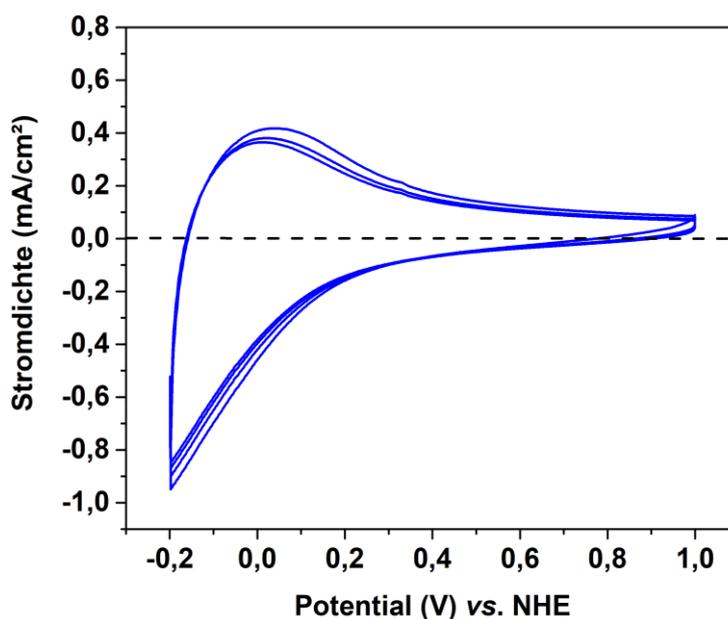
Im Fall der Lichtstromkurve von TiO<sub>2</sub>/Ti (rote Kurve) ist zu erkennen, dass der Schnittpunkt mit der Dunkelstromkurve bei ca. – 0,34 V vs. NHE liegt. Dies entspricht dem Photostrom-Anfangspotential  $E_{PA}$  der TiO<sub>2</sub>-Elektrode und stimmt in etwa mit dem bestimmten Flachbandpotential von – 0,35 V vs. NHE aus der MOTT-SCHOTTKY-Messung überein (Abbildung 27). Ansonsten zeigt die Lichtstromkurve von TiO<sub>2</sub>/Ti einen charakteristischen Schnittpunkt mit der Nullstromlinie (gestrichelte Linie) bei einem Potential von ca. – 0,31 V vs. NHE. Oberhalb dieses Potentials wird ein anodischer Photostrom für die OER gemessen, der bei einem Potential von ca. – 0,17 V vs. NHE ein Plateau mit einer konstanten Stromdichte von ca. 0,04 mA/cm<sup>2</sup> erreicht. In diesem Bereich tritt eine Limitierung des Photostroms durch die eingestrahlte Lichtintensität (AM 1.5G) auf. Bei der Lichtstromkurve setzt unterhalb des Potentials von ca. – 0,31 V vs. NHE ein stark steigender kathodischer Strom ein, welcher wie im Fall des Dunkelstroms der HER zugeordnet werden kann. Aufgrund der negativeren Lage des Leitungsbands im TiO<sub>2</sub> (Abbildung 27) sind die Photoelektroden in der Lage mithilfe einer externen Spannung Wasserstoff zu erzeugen. Damit die Wasserstoffentwicklung auf den WO<sub>3</sub>-Photoelektroden abläuft müsste eine höhere externe Spannung angelegt werden, da das Leitungsband von WO<sub>3</sub> bei 0,24 V vs. NHE liegt (Abbildung 27).

#### Korrosion der Wolframtrioxid-Filme

Im Gegensatz zu der TiO<sub>2</sub>/Ti-Elektrode wird bei der WO<sub>3</sub>/Ti-Elektrode ein anodischer Dunkelstrom im gesamten Potentialbereich gemessen, welcher nicht auf einen Photostrom zurückgeführt werden kann (Abbildung 28). Die Herkunft dieser Stromdichte lässt sich erst nachvollziehen, wenn der gesamte Stromfluss der Zelle im Dunkeln betrachtet wird. Dazu ist in Abbildung 29 das komplette Cyclovoltammogramm (CV) der WO<sub>3</sub>/Ti-Elektrode im Dunkeln bei pH 7 dargestellt. Aus dem Strom-Spannungsverlauf der WO<sub>3</sub>-Elektrode wird ersichtlich, dass der Dunkelstrom von einer teilweise reversiblen Redoxreaktion mit Hysterese stammt. Dabei handelt es sich um die von LEMASSON *et al.* beschriebene Reaktion von  $W^{6+} \rightleftharpoons W^{5+}$  entsprechend Gleichung 37:<sup>164</sup>



Im Rücklauf des CVs (d.h. von 1,0 → – 0,2 V vs. NHE) kommt es zu einer Auflösung des WO<sub>3</sub> Films infolge der Reduktion von  $W^{6+}$  zu  $W^{5+}$  (kathodische Stromdichte), die umso stärker ausfällt, je negativer das angelegte Potential wird. Nach der Umkehrung der Vorschubgeschwindigkeit wird im Hinlauf des CVs (d.h. von – 0,2 → 1,0 V vs. NHE) ein anodischer Strom für die Rückreaktion bzw. die Abscheidung von WO<sub>3</sub> auf der Elektrodenoberfläche gemessen.



**Abbildung 29:** Cyclovoltammogramm (CV) einer  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  Photoelektrode im Dunkeln (Dunkelstromkurve). Die Messung wurde in 0,1 M KCl bei einem pH-Wert von 7 und einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s durchgeführt. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt die Nullstromlinie, bei der kein Strom durch die Zelle fließt.

Um exakt bestimmen zu können, ob die beschriebenen Redoxprozesse im gewählten Potentialbereich reversibel sind, wurden die Flächen der Oxidationspeaks (Maxima bei ca. 0 V vs. NHE) und Reduktionspeaks (Maxima bei ca. -0,2 V vs. NHE) bestimmt. Als Grenzen der Peakflächen wurden die Umkehrpotentiale von -0,2 V vs. NHE und 0,4 V vs. NHE gewählt. Die anodische Stromdichte oberhalb von 0,4 V vs. NHE kann auf die Ausbildung der kapazitiven elektrochemischen Doppelschicht an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche zurückgeführt werden und wurde daher nicht berücksichtigt.<sup>55</sup> Die Oxidationspeaks weisen Flächen von ca.  $0,167 \text{ mA}\cdot\text{V}/\text{cm}^2$  auf, während die Flächen der Reduktionspeaks ca.  $0,191 \text{ mA}\cdot\text{V}/\text{cm}^2$  betragen. Das bedeutet, dass bei einer Zyklisierung der  $\text{WO}_3$ -Elektrode in dem betrachteten Potentialbereich in 0,1 M KCl eine Auflösung des  $\text{WO}_3$ -Films stattfindet. Die Stabilität von  $\text{W}^{6+}$  in  $\text{Cl}^-$ -haltigen Lösungen ist in der Literatur bereits intensiv untersucht worden. Die Hydrolyse-Reaktion nach WESOŁOWSKI *et al.* ist in Gleichung 38 gezeigt:<sup>165</sup>

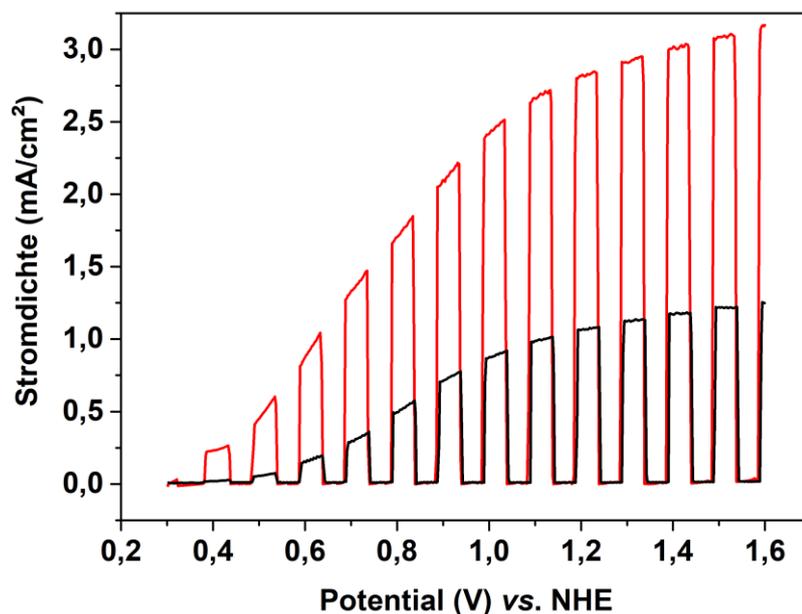


In 0,1 M KCl bei einer Temperatur von 20 °C beträgt die Gleichgewichtskonstante der Reaktionsgleichung 38  $K = 4,05$ .<sup>166</sup> Nach dem Stabilitätsbereich von  $\text{WO}_3$  aus dem POURBAIX-Diagramm aus Abbildung 2 ist die Auflösung des  $\text{WO}_3$ -Films bei einem pH-Wert von 7 zu erwarten. Daher sollte die  $\text{WO}_3$  Elektrode nur als Photoanode in sauren Elektrolyten verwendet werden.

#### Photoelektrochemische Wasseroxidation

Eine sehr wichtige und typische photoelektrochemische Messmethode ist die CLV-Messung (engl.: „*Chopped Light Voltammetry*“), welche vom Prinzip her zu der Cyclovoltammetrie gehört. Im Gegensatz zu den bisher gezeigten elektrochemischen Messungen hat die CLV-Messung den Vorteil, dass Dunkel- und Lichtstrom praktisch

gleichzeitig in einer einzelnen Messung aufgenommen werden können, wenn die „Lücken“ in den beiden Kurven extrapoliert werden. Die Abbildung 30 zeigt die Strom-Spannungs-Kurven einer  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode für die Wasser- (schwarze Kurve) und Methanoloxidation (rote Kurve), die aus einer CLV-Messung erhalten wurden.



**Abbildung 30:** Strom-Spannungs-Kurven von  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  Photoelektroden. Die Stromdichten wurden unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (300 W) mit AM 1.5G-Filter gemessen. Während der Messung wurde die Lichteinstrahlung auf die Photoanode von einer Blende mit einer Frequenz von 200 mHz an- und ausgeschaltet (CLV). Die Messungen wurden in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit (rote Kurve; Methanoloxidation) und ohne (schwarze Kurve; Wasseroxidation) Methanol-Zusatz (10 Vol.-%) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt.

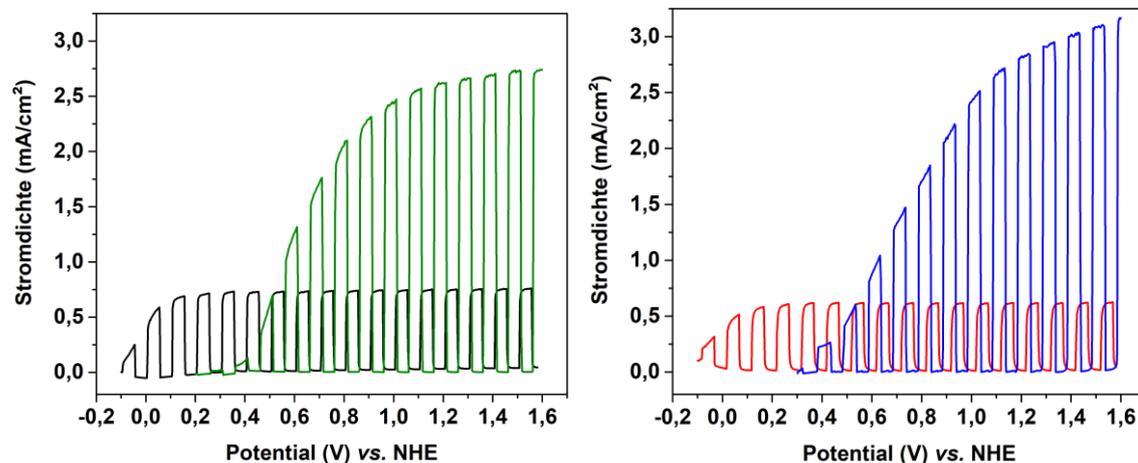
Die Strom-Spannungs-Messungen für die Methanoloxidation (rote Kurve) und die Wasseroxidation (schwarze Kurve) beginnen beide bei 0,3 V vs. NHE. Bei einem Potential von ca. 0,4 V vs. NHE ist die Blende offen und der Strom für die Methanoloxidation (rot) steigt schlagartig an. Zu diesem Zeitpunkt wird noch keine anodische Stromdichte für die Wasseroxidation (schwarz) gemessen. Dann schließt sich die Blende wieder und der Potentiostat misst für beide Systeme die fließende Stromdichte im Dunkeln (Dunkelstrom). Bei ca. 0,5 V vs. NHE öffnet sich die Blende erneut und dieses Mal wird für beide Oxidationsreaktionen ein fließender Strom unter Beleuchtung gemessen (Lichtstrom). Die Differenz zwischen Dunkelstrom (lückenhafte Kurve bei geschlossener Blende) und Lichtstrom (lückenhafte Kurve bei geöffneter Blende) ist der Photostrom.

Die vorliegenden Messungen zeigen, dass die Methanoloxidation (rot) bei allen untersuchten Potentialen eine mehr als doppelt so hohe Lichtstromdichte wie die Wasseroxidation (schwarz) erzeugt. Zudem wird bei der  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode ein späteres Photostrom-Anfangspotential für die Oxidation von Wasser (ca. 0,45 V vs. NHE) im Vergleich zur Methanoloxidation (ca. 0,3 V vs. NHE) gefunden. Der Verlauf der Stromdichten im Dunkeln ist für beide Systeme praktisch analog zur Nullstromlinie. Das bedeutet, dass die  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode in dem sauren Elektrolyten stabil ist und dass Wasser und Methanol ohne die Bestrahlung von Licht kaum oxidiert werden können. Thermodynamisch sollten beide Oxidationsreaktionen jedoch ablaufen, da die Potentiale

der entsprechenden Redoxpaare bei 1,23 V vs. NHE ( $\text{H}_2\text{O}$ -Oxidation) und 0,02 V vs. NHE ( $\text{CH}_3\text{OH}$ -Oxidation) liegen.<sup>55</sup> Die Dunkelströme zeigen jedoch, dass die elektrochemischen Reaktionen nur sehr geringe Stromdichten erreichen. Die Wasseroxidation erreicht über den gemessenen Potentialbereich Stromdichten von 10 – 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  im Dunkeln. Bei der elektrochemischen Methanoloxidation werden Dunkelstromdichten bis zu 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  erreicht, die erst ab ca. 1,4 V vs. NHE bis auf 40  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  zum Ende der Messung ansteigen. Nur die photogenerierten Löcher im  $\text{WO}_3$  sind mit ihrem hohen Potential von 3,05 V (Abbildung 27) in der Lage, Wasser und Methanol mithilfe geringer externer Spannungen zu oxidieren. Ähnlich hohe Überspannungen für die Wasser- und die Methanoloxidation im Dunkeln sind allerdings auch schon bei anderen Halbleiter-Photoanoden von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  beobachtet wurden.<sup>167,168</sup>

### Photoelektrochemische Methanoloxidation

Die photoelektrochemische Aktivität der  $\text{WO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  Elektroden wurde für den Abbau von Methanol als Modellschadstoff in schwefelsaurem Elektrolyten (bei pH 0,3) untersucht. Die Strom-Spannungs-Kurven der kaltgasgespritzten und siebgedruckten Photoelektroden wurden mit der CLV-Methode aufgenommen und sind in Abbildung 31 dargestellt. Die Messungen wurden bei einer Methanolkonzentration von ca. 2 M durchgeführt, weshalb der Oxidationsmechanismus bevorzugt direkt über photogenerierte Löcher ablaufen sollte.<sup>26</sup> In den Abbildungen sind jeweils nur die CLV-Halbzyklen mit positiver Vorschubgeschwindigkeit gezeigt. In der linken Auftragung sind die Strom-Spannungs-Kurven der Siebdruckelektroden und in der rechten Auftragung die entsprechenden Kurven der Kaltgaselektroden dargestellt.



**Abbildung 31:** Strom-Spannungs-Kurven von  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  (links; schwarze Kurve),  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  (links; grüne Kurve),  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  (rechts; rote Kurve) und  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  (rechts; blaue Kurve) Photoelektroden. Die Stromdichten wurden unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (300 W) mit AM 1.5G-Filter gemessen. Während der Messung wurde die Lichteinstrahlung auf die Photoanode von einer Blende mit einer Frequenz von 200 mHz an- und ausgeschaltet (CLV). Die Messungen wurden in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 10 Vol.-% Methanol ( $\sim 2$  mol/L) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt.

Die in Abbildung 31 dargestellten Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen, dass die Photoströme der Elektroden mehr von dem verwendeten Halbleitermaterial ( $\text{WO}_3$  bzw.  $\text{TiO}_2$ ) anhängig sind, als von der Beschichtungstechnik (Siebdruck bzw. Kaltgasspritzen) oder dem verwendeten Substrat (FTO bzw. Ti). Die grundsätzlichen Kurvenverläufe der

WO<sub>3</sub>-Photoelektroden von WO<sub>3</sub>/FTO (links; grüne Kurve) und WO<sub>3</sub>/Ti (rechts; blaue Kurve) sind, wie auch die beiden Kurvenverläufe der TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden von TiO<sub>2</sub>/FTO (links; schwarze Kurve) und TiO<sub>2</sub>/Ti (rechts; rote Kurve), sehr ähnlich.

Bei der CLV-Messung werden ab einem externen Potential von 0,4 V vs. NHE auf der WO<sub>3</sub>/FTO-Elektrode Dunkelstromdichten für die Methanoloxidation von ca. 3 μA/cm<sup>2</sup> erreicht, die bis zum Ende der Messung stabil sind (bis 1,6 V vs. NHE). Die Dunkelstromdichten auf den WO<sub>3</sub>/Ti-Kaltgaselektroden liegen ab 0,4 V vs. NHE im Bereich von ca. 5 μA/cm<sup>2</sup> und steigen bis zu 1,6 V vs. NHE auf ungefähr 20 μA/cm<sup>2</sup> an. Die Stromdichten auf den TiO<sub>2</sub>-Elektroden aus dem Kaltgas- und Siebdruckverfahren sind im Schnitt etwas höher und liegen im Bereich von 20 bis 30 μA/cm<sup>2</sup> im Dunkeln.

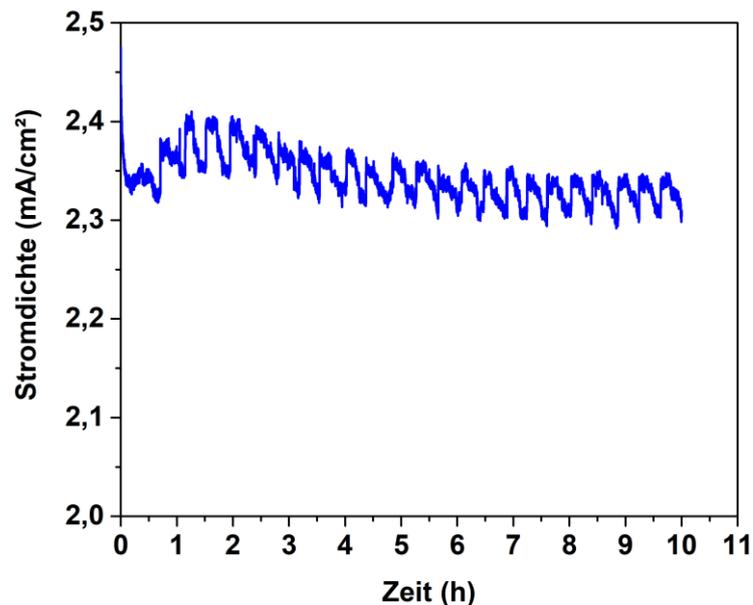
Die Oxidation von Methanol an den WO<sub>3</sub>-Elektroden beginnt unter Beleuchtung ab einem externen Hilfspotential von ungefähr  $E_{PA} = 0,3$  V vs. NHE. Aus Abbildung 31 ist ersichtlich, dass die Methanoloxidation an den TiO<sub>2</sub>-Elektroden bereits bei geringeren Potentialen beginnt. Dies kann auf die Leitungsbandlagen der beiden Materialien aus Abbildung 27 zurückgeführt werden. Die Leitungsbandelektronen der TiO<sub>2</sub>-Elektroden besitzen ein Potential von ca. -0,3 V vs. NHE, während die Leitungsbandkante beim WO<sub>3</sub> bei 0,24 V vs. NHE liegt. Damit reicht das Potential der photogenerierten Elektronen des WO<sub>3</sub> nicht aus, um an der Platingenelektrode Wasserstoff zu produzieren oder Sauerstoff zu reduzieren.<sup>18</sup> Erst mit Hilfe einer externen Spannung wird die Reduktionsreaktion möglich gemacht und die Elektronen reagieren an der Platinoberfläche der Gegenelektrode mit Protonen zu H<sub>2</sub>.

Dafür sind die Photoströme an den WO<sub>3</sub>-Photoelektroden ab einem externen Potential von ca. 0,6 V vs. NHE höher als bei den entsprechenden TiO<sub>2</sub>-Filmen. Die Messung wurde bis zu einer externen Spannung von 1,6 V vs. NHE durchgeführt. Bei solch hohen Potentialen sind die anodischen Photoströme der WO<sub>3</sub>-Elektroden in etwa viermal so hoch wie die Ströme an der TiO<sub>2</sub>-Elektrode, was auf die Limitierung des Photostroms durch die Lichtintensität zurückgeführt werden kann.<sup>38</sup> Die Photostromdichten für die WO<sub>3</sub>-Photoelektroden bei 1,5 V vs. NHE liegen bei 2,72 mA/cm<sup>2</sup> für WO<sub>3</sub>/FTO und bei 3,09 mA/cm<sup>2</sup> für WO<sub>3</sub>/Ti. Alle untersuchten Photoelektroden haben gemeinsam, dass während der Methanoloxidation vernachlässigbare Dunkelströme gemessen werden, die wahrscheinlich auf einen kapazitiven Ursprung zurückgeführt werden können.<sup>55</sup> Daher kann angenommen werden, dass die Photoelektroden unter den gewählten Bedingungen (pH 0,3) stabil sind.

Es zeigt sich, dass die TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit einem Photostrom-Anfangspotential von  $E_{PA} = -0,1$  V vs. NHE in der Lage sind Methanol im sauren Medium schon bei negativen Potentialen zu oxidieren. Das bedeutet, dass die TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden in der Lage wären, Methanol auch ohne ein externes Potential abzubauen, während die photokatalytische Oxidation von Methanol an einem WO<sub>3</sub> Film unter Solarbestrahlung nicht freiwillig ohne Hilfsspannung abläuft. Ab einem Potential von ca. 0,1 V vs. NHE wird für die TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden ein über den restlichen Potentialbereich konstanter Photostrom beobachtet. Die Photostromdichten bei 1,5 V vs. NHE liegen bei 0,75 mA/cm<sup>2</sup> für TiO<sub>2</sub>/FTO und bei 0,62 mA/cm<sup>2</sup> für TiO<sub>2</sub>/Ti.

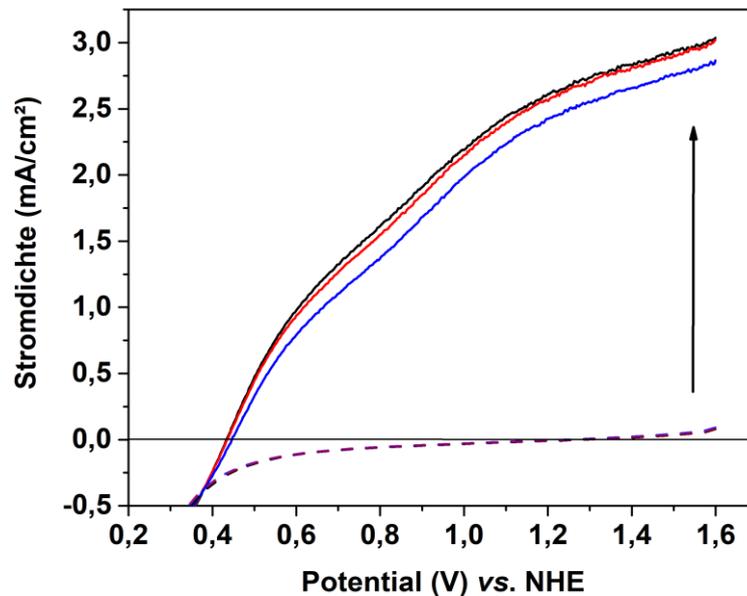
Für die WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode wurde zusätzlich eine chronoamperometrische Langzeitmessung (CA) bei 1 V vs. NHE durchgeführt, um zu überprüfen, ob die

kaltgasgespritzte Elektrode eine konstante Stromdichte über einen längeren Zeitraum unter Beleuchtung liefern kann. Das Ergebnis ist in Abbildung 32 dargestellt und zeigt, dass die Variation der Stromdichte bei der 10-stündigen Messung weniger als  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  beträgt. Nach ca. sechs Stunden wird eine konstante Stromdichte von ca.  $2,32 \text{ mA}/\text{cm}^2$  erreicht, die bis zum Ende der Messung konstant bleibt. Während des Experiments wurde außerdem eine Gasblasenbildung auf der Oberfläche der  $\text{WO}_3$ -Photoelektrode beobachtet, welche für die gleichmäßigen und wellenartigen Schwankungen in der Stromdichte verantwortlich ist.



**Abbildung 32:** Strom-Zeit-Kurven einer  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode bei  $1 \text{ V vs. NHE}$ . Die Stromdichten wurden unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe ( $300 \text{ W}$ ) mit AM 1.5G-Filter gemessen. Die CA-Messung wurde in  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  mit  $10 \text{ Vol.-%}$  Methanol ( $\sim 2 \text{ mol/L}$ ) durchgeführt.

Die photoelektrochemische Oxidation von Methanol läuft über die zwei Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure bis zum Endprodukt Kohlenstoffdioxid ab (siehe Kapitel 2.6). Aus diesem Grund wurde die photoelektrochemische Oxidation von Formaldehyd und Ameisensäure ebenfalls unabhängig voneinander gemessen. Die entsprechenden Strom-Spannungs-Kurven der Methanol-, Formaldehyd- und Ameisensäureoxidation für die  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode sind in Abbildung 33 dargestellt.



**Abbildung 33:** Strom-Spannungs-Kennlinien von  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  Photoelektroden unter Beleuchtung (durchgezogene Kurven) und im Dunkeln (gestrichelte Kurven). Es sind die Stromdichten für die Methanoloxidation (schwarze Kurven), die Formaldehydoxidation (rote Kurven) und die Ameisensäureoxidation (blaue Kurven) gezeigt. Der Pfeil zeigt den Einfluss der Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (300 W) mit AM 1.5G-Filter auf die Stromdichte. Alle Messungen wurden in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der Addition von jeweils 2 mol/L Methanol, Formaldehyd oder Ameisensäure und einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt. Die durchgezogene schwarze Linie bei 0 mA/cm<sup>2</sup> zeigt die Nullstromlinie, bei der kein Strom durch die Zelle fließt.

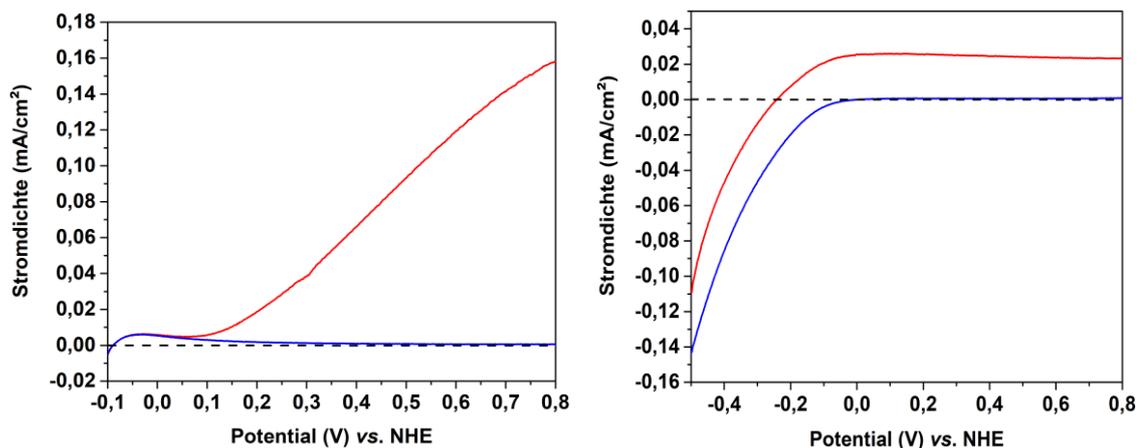
Bei den Strom-Spannungs-Kurven ist sehr auffällig, dass alle drei Spezies die gleichen Photostrom-Anfangspotentiale (d.h. Schnittpunkte der Dunkel- und Lichtstromkurve) zeigen. Auch der Verlauf der Stromdichten im Dunkeln (gestrichelte Kurven) und unter Beleuchtung (durchgezogene Kurven) ist jeweils fast identisch. Lediglich der Lichtstrom für die Oxidation von Ameisensäure (blaue Kurve) ist etwas geringer als die Lichtströme für die Methanol- (schwarze Kurve) und Formaldehydoxidation (rote Kurve). Das bedeutet, dass anhand einer photoelektrochemischen Strom-Spannungs-Messung nicht unterschieden werden kann, ob die gemessene Stromdichte z.B. aus der Reaktion von Methanol zu Formaldehyd, oder der Reaktion von Formaldehyd zu Ameisensäure resultiert. Außerdem ist die dargestellte Messung aus Abbildung 33 ein Beweis für die Potentialabhängigkeit des Photostroms durch den Reduktionsprozess, da alle drei Kurven übereinander liegen. Das heißt, die externe Hilfsspannung von ca. 0,3 – 0,4 V vs. NHE wird benötigt, um in allen drei Fällen die gleiche Reduktionsreaktion ablaufen zu lassen ( $\text{H}_2$ -Entwicklung; siehe Kapitel 4.4). Die Strom-Spannungs-Kennlinien für die Dunkelstrommessung aus Abbildung 33 zeigen analog der Ergebnisse der CLV-Messung aus Abbildung 30, dass ein externes Potential von ca. 1,4 V vs. NHE benötigt wird, um Methanol und seine Folgeprodukte elektrochemisch an der  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Elektrode zu oxidieren.

Zusammenfassend zeigen die CLV-Untersuchungen, dass  $\text{WO}_3$  unter Solarbestrahlung ein aktiveres Photoanodenmaterial für die Methanoloxidation ist als  $\text{TiO}_2$ . Allerdings nur unter der Bedingung, dass in der photoelektrochemischen Zelle eine externe Hilfsspannung von mindestens 0,6 V vs. NHE verwendet wird. Für eine Anwendung in einem autarken System eignet sich  $\text{TiO}_2$  besser als Photoanodenmaterial, da es Methanol auch nur durch Solarbestrahlung und ohne externe Hilfsspannung abbauen kann.

### 4.3.2 Bestimmung der potentialabhängigen Hydroxylradikalbildung

Die Untersuchungen aus dem letzten Kapitel (4.3.1) haben gezeigt, dass  $\text{WO}_3$  eine externe Hilfsspannung benötigt, um Wasser- oder Methanolkoleküle zu oxidieren. Der Oxidationsmechanismus läuft dabei entweder über die direkte Oxidation durch photogenerierte Löcher (bei Methanolkonzentrationen von  $\geq 0,1 \text{ M}$ ) oder durch indirekte Oxidation über Hydroxyl-Radikale (bei Methanolkonzentrationen von  $\leq 0,01 \text{ M}$ ) ab.<sup>26</sup> Die photogenerierten Valenzbandlöcher im  $\text{WO}_3$  sind in der Lage, Hydroxyl-Radikale zu bilden, da die Valenzbandkante von  $\text{WO}_3$  über dem notwendigen Potential zur  $\cdot\text{OH}$ -Radikalbildung ( $2,73 \text{ V vs. NHE}$ ) liegt.<sup>134</sup>

In diesem Kapitel wird die Potentialabhängigkeit der Hydroxylradikalbildung ( $\cdot\text{OH}$ ) auf  $\text{WO}_3$ -Filmen untersucht und mit dem Photostrom-Anfangspotential korreliert. Als Nachweisverfahren für die Hydroxylradikalbildung diente eine Fluoreszenzmethode, welche auf der Umsetzung von Terephthalsäure (TA) mit  $\cdot\text{OH}$ -Radikalen zur fluoreszierenden 2-Hydroxyterephthalsäure (2-HTA) beruht. Das Ergebnis der photoelektrochemischen Umsetzung von Terephthalsäure an  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  und  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  Photoelektroden in einer  $\text{NaOH}$ -Lösung bei  $\text{pH } 11$  ist in Abbildung 34 dargestellt.

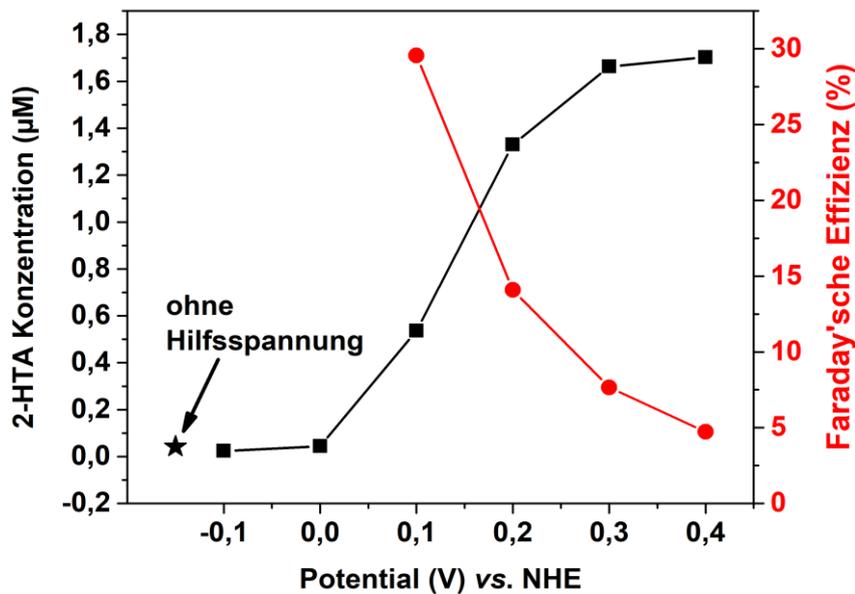


**Abbildung 34:** Strom-Spannungs-Kennlinien von  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  (links) und  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  (rechts) Photoelektroden unter Beleuchtung (rote Linie, Lichtstromkurve) und im Dunkeln (blaue Linie, Dunkelstromkurve). Die Stromdichten unter Beleuchtung wurden mit einer Xenon-Lampe (300 W) mit AM 1.5G-Filter gemessen. Die Messungen wurden in  $1 \text{ mM NaOH}$ -Lösung mit  $0,4 \text{ mM Terephthalsäure}$  ( $\text{pH } 11$ ) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $20 \text{ mV/s}$  durchgeführt. Die gestrichelten schwarzen Linien zeigen die Nullstromlinien, bei denen kein Strom durch die Zelle fließt.

In Abbildung 34 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien unter Beleuchtung (rote Kurven) und im Dunkeln (blaue Kurven) für die Hydroxylierung von Terephthalsäure dargestellt. Anhand der Strom-Spannungs-Kennlinien lässt sich für die  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Elektrode (links) ein Photostrom-Anfangspotential von ca.  $E_{PA} = 0,05 \text{ V vs. NHE}$  bestimmen. Von diesem Potential an steigt die Photostromdichte bis zum Potential von  $0,8 \text{ V vs. NHE}$  stetig an. Die Dunkelstromdichte im niedrigen Potentialbereich kann der Reaktion aus Gleichung 37 zugeordnet werden. Bei höheren Potentialen wird dagegen kein weiterer Dunkelstrom gemessen. Im Fall der  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektrode (rechts) wird über den gesamten Potentialbereich ein Photostrom gemessen. Das bedeutet, dass das Photostrom-Anfangspotential negativer als  $-0,5 \text{ V vs. NHE}$  liegt. Ab einem externen Potential von

ca.  $-0,1$  V vs. NHE wird ein konstanter anodischer Lichtstrom von ca.  $0,02$  mA/cm<sup>2</sup> erreicht.

Um Aussagen über die Potentialabhängigkeit der Umsetzung von TA zu 2-HTA treffen zu können, wurden unabhängige chronoamperometrische Messungen (CA) über jeweils 10 Minuten bei verschiedenen Potentialen durchgeführt. Damit die gemessenen Stromdichten eindeutig der Hydroxylierung von Terephthalsäure zugeordnet werden können, wurden die Elektrolytlösungen im Anschluss an alle photoelektrochemischen Messungen mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie auf 2-HTA untersucht. Die WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode wurde in  $0,1$  V-Schritten in dem Potentialbereich von  $-0,1$  –  $0,4$  V vs. NHE untersucht. Für die TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektrode wurden CA-Messungen bei Potentialen von  $0$  und  $0,4$  V vs. NHE durchgeführt. Zusätzlich wurden Kontrollmessungen bei 10-minütiger Bestrahlung der Halbleiterelektroden ohne externes Potential durchgeführt. Die elektrochemischen Ergebnisse der CA-Messungen sind im Anhang in den Abbildungen 72 und 73 dargestellt. Die CA-Messungen zeigen, dass die Photostromdichte mit steigendem Potential ansteigt. Für die WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode steigt auch die Konzentration des gebildeten 2-HTA an, wie in Abbildung 35 zu sehen ist.



**Abbildung 35:** Im Elektrolyten nachgewiesene Konzentrationen an 2-Hydroxyterephthalsäure (2-HTA; schwarze Kurve) in Abhängigkeit von dem Potential, das während der 10-minütigen CA-Messung der WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektroden angelegt wurde. Der mit ★-markierte Wert zeigt die Konzentration an 2-HTA nach 10-minütiger Bestrahlung ohne eine externe Hilfsspannung. Die zweite Y-Achse (rechts) zeigt die FARADAY'sche Effizienz  $\eta_{FE}$  (rote Kurve) der CA-Messungen im Bezug zur Ausbeute an 2-HTA.

In Übereinstimmung mit der Strom-Spannungs-Kurve aus Abbildung 34 zeigen die Ergebnisse aus Abbildung 35, dass 2-HTA auf der WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode erst ab einer externen Hilfsspannung von  $> 0$  V vs. NHE gebildet wird. Im Folgenden steigt die 2-HTA Konzentration mit dem Potential an, bis schließlich ab  $0,3$  V vs. NHE eine Sättigung in der Kurve eintritt. Die rechte Y-Achse in Abbildung 35 zeigt die FARADAY'sche Effizienz  $\eta_{FE}$  entsprechend der Beziehung aus Gleichung 39 in Abhängigkeit vom Potential:

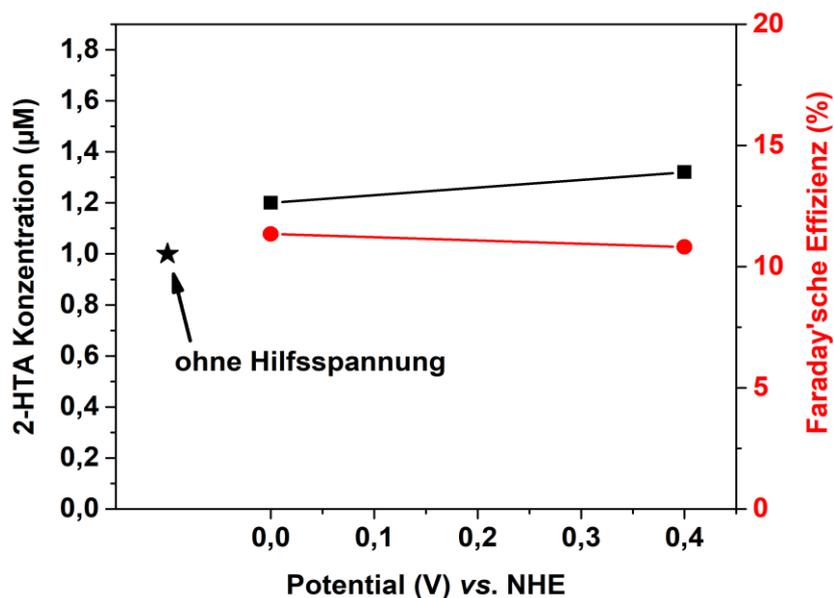
$$\eta_{FE} = \frac{Q_{Produkt}}{Q_{Strom}} = \frac{n \cdot z \cdot F}{\int I(t) dt} \quad [39]$$

$\eta_{FE}$  = FARADAY'sche Effizienz,  $Q_{Produkt}$  = geflossene Ladung zur Erzeugung des Produkts (2-HTA),  $Q_{Strom}$  = geflossene Ladung in der Strommessung,  $n$  = Stoffmenge an Produkt (2-HTA),  $z$  = Ladungszahl,  $F$  = FARADAY'sche Konstante,  $I$  = gemessener Strom,  $t$  = gemessene Zeit.

Die FARADAY'sche Effizienz  $\eta_{FE}$  gibt an, wieviel vom Gesamtstrom auf die Erzeugung von 2-HTA über  $\cdot\text{OH}$ -Radikale abfällt. Die Effizienz konnte bei den  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektroden nur für die CA-Messungen ab 0,1 V vs. NHE bestimmt werden, da nur bei diesen Potentialen ein anodischer Oxidationsstrom geflossen ist. Die  $\eta_{FE}$  für die Bildung von 2-HTA liegen im Bereich von 30 – 5 % und sinken mit steigendem Potential. Dies kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, dass mit steigendem Potential aufgrund der einsetzenden Wasseroxidation (als Nebenreaktion) insgesamt höhere Stromdichten gemessen werden.

Der 2-HTA Konzentrationsverlauf (schwarze Kurve in Abbildung 35) weist eine Ähnlichkeit zum Verlauf der Lichtstromkurve von  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  aus Abbildung 34 auf. Allerdings tritt bei der 2-HTA Konzentration ab Potentialen von 0,3 vs. NHE eine Sättigung in der Kurve auf. Diese Sättigung hat die Lichtstromkurve bei 0,8 V vs. NHE noch nicht erreicht. Zusammen mit den sinkenden  $\eta_{FE}$  ist dies ein Hinweis darauf, dass ab einem externen Potential von 0,3 V eine Diffusionslimitierung bei der Reaktion von TA zu 2-HTA auftritt. Da die Gesamtstromdichte der  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Elektrode mit dem Potential im Gegensatz zur 2-HTA Konzentration immer weiter ansteigt, muss eine weitere photoelektrochemische Reaktion an der  $\text{WO}_3$ -Oberfläche stattfinden. Am wahrscheinlichsten ist dabei die Reaktion von Valenzbandlöchern mit Wasser zu molekularem Sauerstoff, der unter den gegebenen Reaktionsbedingungen üblicherweise ebenfalls beobachtet wird.<sup>169</sup>

Entsprechende Experimente an  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Elektroden zeigten, dass am  $\text{TiO}_2$ -Film bei jedem Potential Hydroxylradikale gebildet werden können. Die Ergebnisse für die 2-HTA-Konzentration und die FARADAY'schen Effizienzen bei den  $\text{TiO}_2$ -Photoelektroden sind in Abbildung 36 dargestellt.



**Abbildung 36:** Im Elektrolyten nachgewiesene Konzentrationen an 2-Hydroxythephthalsäure (2-HTA; schwarze Kurve) in Abhängigkeit von dem Potential, das während der 10-minütigen CA-Messung der TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektroden angelegt wurde. Der ★-markierte Wert zeigt die Konzentration an 2-HTA nach 10-minütiger Bestrahlung ohne eine externe Hilfsspannung. Die zweite Y-Achse (rechts) zeigt die FARADAY'sche Effizienz  $\eta_{FE}$  (rote Kurve) der CA-Messungen im Bezug zur Ausbeute an 2-HTA.

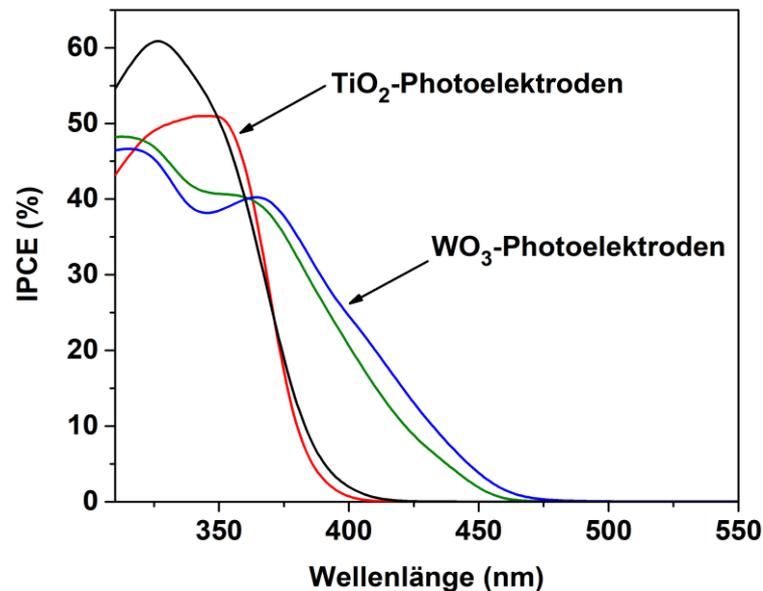
Anhand der Ergebnisse aus Abbildung 36 zeigt sich, dass TiO<sub>2</sub>-Elektroden in der Lage sind, ohne eine externe Hilfsspannung photokatalytische Reaktionen wie die Bildung von  $\cdot$ OH-Radikalen unter Solarbestrahlung durchzuführen. Dieses Ergebnis unterstützt die DFT-Berechnungen von NØRSKOV, nach denen TiO<sub>2</sub> der Photokatalysator mit der höheren Triebkraft für die Bildung von  $\cdot$ OH-Radikalen ist.<sup>74</sup> Die Analyse der 2-HTA-Konzentrationen zeigt auch, dass die Produktion von  $\cdot$ OH-Radikalen bei den TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektroden weitestgehend unabhängig von der angelegten Hilfsspannung ist. Auch die FARADAY'schen Effizienzen sind deutlich weniger abhängig vom Potential als bei der WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode.

Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, dass auch im alkalischen Medium eine Hilfsspannung benötigt wird, damit Hydroxylradikale auf der WO<sub>3</sub>-Elektrodenoberfläche gebildet werden können. Lediglich die TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden sind in der Lage Hydroxylradikale ohne eine externe Hilfsspannung zu bilden.

### 4.3.3 Photoneneffizienz für den Methanolabbau

Die photoelektrochemischen Aktivitäten der WO<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Elektroden für den Abbau von Methanol unter Solarbestrahlung (AM 1.5G) sind in Abbildung 31 als Strom-Spannungs-Diagramme dargestellt. Für eine detaillierte Analyse der Aktivität der Halbleiterfilme ist es allerdings auch wichtig zu wissen, welche Wellenlängen aus dem Solarlicht letztendlich für den Methanolabbau genutzt werden können. Denn damit die Photoelektrochemie unter Solarlicht praktikabel sein kann, ist es essentiell VIS-aktive Materialien zu verwenden, die einen möglichst großen Energieanteil des solaren Spektrums absorbieren und für die Generierung von Ladungsträger nutzen können. Die

diffusen Reflexionsspektren aus Abbildung 22 geben einen Hinweis auf die wellenlängenabhängige Absorption der Elektroden. Allerdings absorbieren die Photoelektroden deutlich mehr Licht als für eine photokatalytische Reaktion an der Oberfläche verwendet werden kann. Im Fall der Titanmetallelektroden wird z.B. ein großer Teil des Lichtes von dem Substrat absorbiert. Eine genaue Aussage über die Effizienz der Umwandlung von absorbiertem Licht in einen Photostrom liefert die IPCE-Messung (engl.: „*Incident Photon to Current Efficiency*“), welche für alle untersuchten Elektroden durchgeführt wurde. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 37 gezeigt.



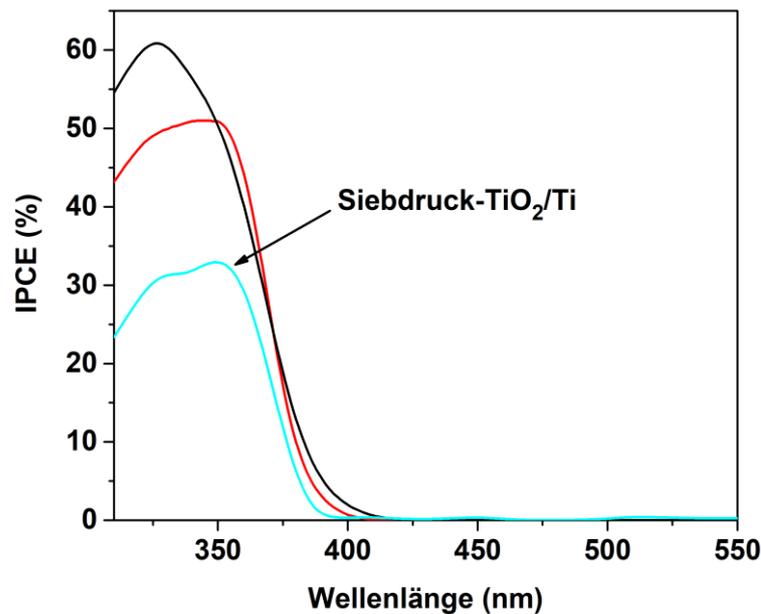
**Abbildung 37:** Photostromeffizienzen (IPCE) für die Methanoloxidation an TiO<sub>2</sub>/FTO (schwarze Kurve), TiO<sub>2</sub>/Ti (rote Kurve), WO<sub>3</sub>/FTO (grüne Kurve) und WO<sub>3</sub>/Ti (blaue Kurve) Photoelektroden. Die Effizienzen wurden bei einer Frequenz von 1 Hz, einem externen Potential von 1 V vs. NHE in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 10 Vol.-% Methanol (ca. 2 mol/L) aufgenommen. Als Lichtquellen dienten monochromatische LEDs mit Wellenlängen zwischen 310 und 800 nm.

Die IPCE-Messungen zeigen, dass die WO<sub>3</sub>-Photoelektroden im Gegensatz zu den TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden grundsätzlich in der Lage sind, sichtbares Licht für die Methanoloxidation zu nutzen. Die Unterschiede zwischen den IPCE-Kurven von TiO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub> können dabei hauptsächlich auf die optischen Eigenschaften der Halbleitermaterialien zurückgeführt werden. Dazu gehören unter anderem Unterschiede in den  $\eta_{e-/h+}$ -Effizienzen für Photonenabsorption und Ladungsträgererzeugung, wie ein Vergleich der IPCE-Ergebnisse mit den optischen Eigenschaften der Photoelektroden zeigt (siehe Kapitel 4.2.3.). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der UV/VIS-Reflexionsmessungen aus den Abbildungen 15 und 22, können die WO<sub>3</sub>-Elektroden bereits Licht ab einer Wellenlänge von ca. 475 nm absorbieren und die entsprechende Photonenenergie in einen Photostrom umwandeln. Im Bezug zu dem AM 1.5G-Sonnenspektrum (Abbildung 64 im Anhang) bedeutet dies, dass ungefähr die doppelte Solarlichtenergie von WO<sub>3</sub> im Gegensatz zu TiO<sub>2</sub> verwendet werden kann. Die nutzbare Lichtintensität des Sonnenspektrums beträgt  $I_{280} - I_{475} = 240 \text{ mW nm/cm}^2$  für WO<sub>3</sub> und  $I_{280} - I_{410} = 120 \text{ mW nm/cm}^2$  für TiO<sub>2</sub>. Damit können von der gesamten Lichtintensität (im Bereich von 280 – 4000 nm) die von der Sonne auf die Erde strahlt von WO<sub>3</sub> maximal 17,8 % und von TiO<sub>2</sub> maximal 8,9 % genutzt werden.

Jedoch zeigt die IPCE-Messung auch, dass  $\text{WO}_3$ -Elektroden das UV-Licht mit Wellenlängen von  $\leq 360$  nm nicht so effektiv in Photoströme umwandeln können wie  $\text{TiO}_2$  Elektroden. Auch dieses Ergebnis passt gut zu den Erkenntnissen aus dem diffusen UV/VIS-Reflexionsspektrum aus Abbildung 15, da  $\text{WO}_3$  in diesem Wellenlängenbereich weniger Licht absorbiert als  $\text{TiO}_2$ . Zudem ist bei  $\text{WO}_3$  zu beobachten, dass sich die Effizienzen der kaltgasgespritzten und der siebgedruckten Elektroden bei diesem Halbleitermaterial weniger stark unterscheiden. Beide IPCE-Kurven haben einen ähnlichen Verlauf und ihre Maxima bei einer Wellenlänge von ca. 320 nm. Die Flächen der IPCE-Kurven betragen 3969 nm für  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  (grüne Kurve) und 4186 nm für  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  (blaue Kurve).

Bei einem Vergleich der  $\text{TiO}_2$ -Elektroden untereinander zeigen die IPCE-Messungen, dass die Aktivität und die Effizienz der Elektroden aus dem Siebdruckverfahren höher sind, als die der Elektroden aus dem Kaltgasspritzen. Die maximale Effizienz der untersuchten  $\text{TiO}_2$ -Siebdruckelektrode liegt bei 327 nm (61 %), während die Kaltgaselektrode bei 345 nm (51 %) eine um ca. 10 % geringere maximale IPCE erreicht. Die IPCE-Maxima der beiden  $\text{TiO}_2$ -Photoelektroden liegen damit um 18 nm auseinander. Die Flächen der IPCE-Kurven betragen 3417 nm für  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  (schwarze Kurve) und 3060 nm für  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  (rote Kurve). Besonders das hochenergetische UV-Licht unterhalb einer Wellenlänge von 350 nm kann von der  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ -Elektrode besser in einen Photostrom umgewandelt werden. Allerdings zeigen die IPCE-Messungen in Übereinstimmung mit den diffusen UV/VIS-Reflexionsspektrum aus Abbildung 15 auch, dass die  $\text{TiO}_2$ -Filme nicht in der Lage sind, Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 420 nm, d.h. sichtbares Licht, für die photokatalytische Oxidation von Methanol zu nutzen. So ist insgesamt die Effizienz der Kaltgaselektrode von  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  um 27 % höher als die Effizienz der  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Elektrode. Bei den Siebdruckelektroden ist die  $\text{WO}_3$ -Elektrode ebenfalls effektiver für den Methanolabbau. Die Gesamt-IPCE von  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  ist um 14 % höher als die Effizienz  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ -Elektrode.

In ihren Arbeiten über kaltgasgespritzte  $\text{TiO}_2$ -Photoelektroden zeigen HERRMANN-GEPPERT *et al.*, dass die kaltgasgespritzten Elektroden im Vergleich zu gerakelten Photoelektroden (auf Titanmetallsubstraten) eine höhere photokatalytische Effizienz haben.<sup>30,31</sup> Sie führen die verbesserte Aktivität vor allem auf einen verbesserten Partikel-Substrat-Kontakt durch das Kaltgasspritzen zurück. Die in Abbildung 37 gezeigten Ergebnisse können die Ergebnisse von HERRMANN-GEPPERT *et al.* erst einmal nicht bestätigen, da die Siebdruckelektroden teilweise höhere Effizienzen als die Kaltgaselektroden zeigen. Um die Ergebnisse mit der Literatur noch besser vergleichen zu können, wurde als Kontrollexperiment eine zusätzliche Siebdruck- $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektrode hergestellt und vermessen, da HERRMANN-GEPPERT *et al.* in ihren Untersuchungen nur Photoelektroden auf Metallsubstraten verglichen haben.<sup>30,31</sup> Bei dieser Elektrode wurde der Halbleiterfilm mithilfe des Siebdruckverfahrens auf das Titanmetall aufgebracht und anschließend analog zu den anderen Photoelektroden bei 500 °C für 2 h kalziniert. Auf diese Weise kann zusätzlich neben dem Einfluss der Halbleitermaterialien, auch der Einfluss der verwendeten Rückkontakte auf die Photostromeffizienzen untersucht werden. Die IPCE dieser Siebdruck- $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektrode (cyanblaue Kurve) ist Abbildung 38 dargestellt.



**Abbildung 38:** Photostromeffizienzen (IPCE) für die Methanoloxidation an Siebdruck-TiO<sub>2</sub>/FTO (schwarze Kurve), Kaltgas-TiO<sub>2</sub>/Ti (rote Kurve) und Siebdruck-TiO<sub>2</sub>/Ti (cyanblaue Kurve) Photoelektroden. Die IPCE-Werte für die schwarze und die rote Kurve wurden aus der Abbildung 36 übertragen. Die Effizienzen wurden bei einer Frequenz von 1 Hz, einem externen Potential von 1,0 V vs. NHE in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 10 Vol.-% Methanol (ca. 2 mol/L) aufgenommen. Als Lichtquellen dienen monochromatische LEDs mit Wellenlängen zwischen 310 und 800 nm.

In der Abbildung 38 werden alle drei TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden miteinander verglichen. Die Siebdruckelektroden TiO<sub>2</sub>/FTO (schwarze Kurve) und TiO<sub>2</sub>/Ti (cyanblaue Kurve) unterscheiden sich in ihren verwendeten Rückkontakten. Die Kaltgas-TiO<sub>2</sub>/Ti (rote Kurve) und Siebdruck-TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektroden unterscheiden sich in der gewählten Beschichtungsmethode. Im Vergleich zur TiO<sub>2</sub>/Ti-Siebdruckelektrode zeigen die beiden anderen TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden deutlich höhere IPCE bei allen Wellenlängen unterhalb von 420 nm. Die cyanblaue IPCE-Kurve zeigt ein Maximum von 33 % bei ca. 350 nm, einer sehr ähnlichen Wellenlänge wie bei der IPCE der TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektrode aus der Kaltgasbeschichtung. Folglich resultiert die Verschiebung des IPCE-Maximums bei den TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden wahrscheinlich aus der Verwendung unterschiedlicher Rückkontakte. Die Fläche der IPCE-Kurve der TiO<sub>2</sub>/Ti-Siebdruckelektrode beträgt lediglich 1921 nm, was nur 62,78 % der Photostromeffizienz der TiO<sub>2</sub>/Ti-Kaltgaselektrode entspricht. Damit wird in Übereinstimmung mit den Daten von HERRMANN-GEPPERT *et al.* in dieser Arbeit ebenfalls der Trend beobachtet, dass kaltgasgespritzte TiO<sub>2</sub>-Halbleiterschichten auf Titanmetallsubstraten höhere Effizienzen aufweisen als gerakelte TiO<sub>2</sub>-Siebdruckfilme auf Titanmetallsubstraten.<sup>30,31</sup>

Zusammenfassend zeigen alle IPCE-Ergebnisse vor allem im niedrigeren Wellenlängenbereich ein auffälliges Verhalten. Die TiO<sub>2</sub>-Elektroden erreichen z.B. Maxima in der IPCE bei 327, 342 und 350 nm. Bei geringeren Wellenlängen beginnen allerdings auch die Effizienzen für den Methanolabbau bis 310 nm wieder zu sinken. Ein solches Verhalten für TiO<sub>2</sub> wurde allerdings auch schon von EMELINE *et al.* für die Photoneneffizienzen und Quantenausbeuten bei dem photokatalytischen Abbau von Phenol und 4-Chlorphenol beobachtet.<sup>170</sup> Im Detail berichteten EMELINE *et al.*, dass die Photoneneffizienz sowohl von der Wellenlänge, als auch von dem Opferreagenz abhängig ist. Für den Abbau von Phenol und 4-Chlorphenol fanden sich Maxima in der

Photoneneffizienz bei 325 bzw. 334 nm, die mit sinkender Wellenlänge jeweils bei ca. 310 nm ein Minimum durchliefen.<sup>170</sup> Da die IPCE-Ergebnisse aus dieser Arbeit eine ähnliche Abhängigkeit für TiO<sub>2</sub> zeigen, ist es nicht verwunderlich, dass WO<sub>3</sub> als weiterer indirekter Halbleiter ebenfalls eine Wellenlängenabhängigkeit in der IPCE für die Methanoloxidation zeigt. Die Photostromeffizienzen der WO<sub>3</sub>-Elektroden durchlaufen bei 312 nm (48 % für WO<sub>3</sub>/FTO) und bei 315 nm (47 % für WO<sub>3</sub>/Ti) ihre Maxima. Bevor diese Werte allerdings erreicht werden, durchlaufen beide Kurven ein lokales Minimum bei ca. 345 nm und ein zweites Maximum (WO<sub>3</sub>/Ti) bzw. eine Schulter (WO<sub>3</sub>/FTO) bei ca. 360 – 365 nm. Die Photostromeffizienzen von vergleichbaren Systemen aus der Literatur sind in der Diskussion in Kapitel 5.3.2 zusammengefasst.

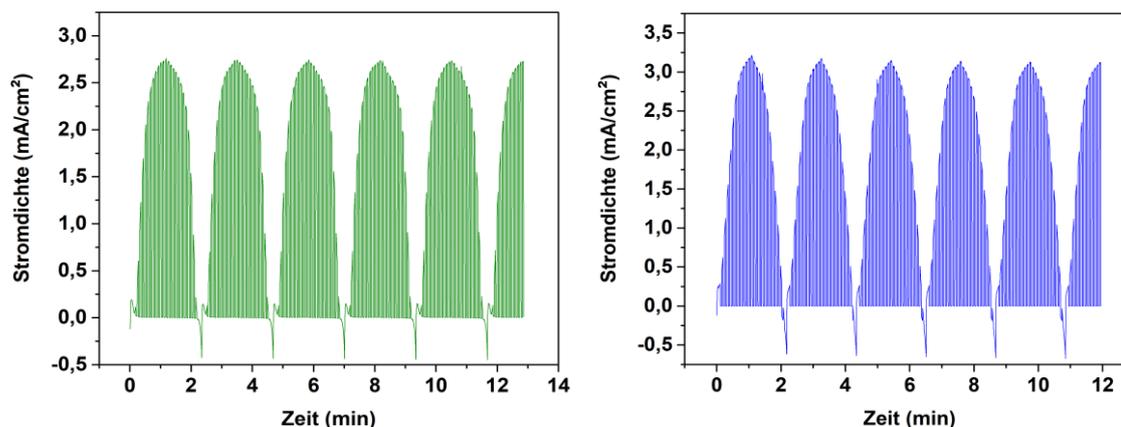
### 4.3.4 Bestimmung der Formaldehydbildung im luftgesättigten System

Die photoelektrochemische Aktivität der WO<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden für die Methanoloxidation wurde bisher in CLV- und IPCE-Messungen analysiert. Zur Quantifizierung der Aktivität beruhen beide Messungen auf der Aufzeichnung der Menge des geflossenen Photostroms. Dass es sich bei dieser Photostromdichte um die Oxidation von Methanol handelt, ist wahrscheinlich, aber bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht nachgewiesen worden. Besonders die Ergebnisse von NIEDERBERGER *et al.* (siehe Kapitel 2.6) zeigen, dass es wichtig ist, zusätzlich zu dem gemessenen Photostrom eine Produktanalyse durchzuführen.<sup>119</sup> Aus diesem Grund wurden im Anschluss an die photoelektrochemischen CLV-Messungen die Konzentrationen von Formaldehyd (als erstes Oxidationsprodukt des Methanolabbaus) im Elektrolyten überprüft. Ein Teil dieser Ergebnisse wurde bereits von HAI SCH *et al.* veröffentlicht.<sup>38</sup>

Es wurden CLV-Messungen mit allen Photoelektroden über 5,5 elektrochemische Zyklen analog zu den Messungen in Abbildung 31 durchgeführt. Da die TiO<sub>2</sub>- und WO<sub>3</sub>-Elektroden jedoch in verschiedenen Potentialbereichen aktiv sind, wurde nur ein gemeinsames Umkehrpotential von 1,6 V *vs.* NHE festgelegt. Die Startpotentiale der CLV-Messungen wurden anhand der Daten der Photostrom-Anfangspotentiale ausgewählt. Die CLV-Messungen der WO<sub>3</sub>-Photoelektroden wurden in einem Potentialbereich von 0,2 bzw. 0,3 – 1,6 V *vs.* NHE durchgeführt und beide TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden in einem Potentialbereich von – 0,1 – 1,6 V *vs.* NHE zyklisiert. Nach Ende der Messung wurde der gesamte Elektrolyt aus der photoelektrochemischen Messzelle entnommen und mithilfe des NASH-Reagenz spektroskopisch auf seine Formaldehydkonzentration überprüft. Dabei wurden die folgenden Stoffmengen an Formaldehyd gefunden: 2,77 μmol für WO<sub>3</sub>/FTO, 2,75 μmol für WO<sub>3</sub>/Ti, 1,23 μmol für TiO<sub>2</sub>/FTO und 0,99 μmol für TiO<sub>2</sub>/Ti.

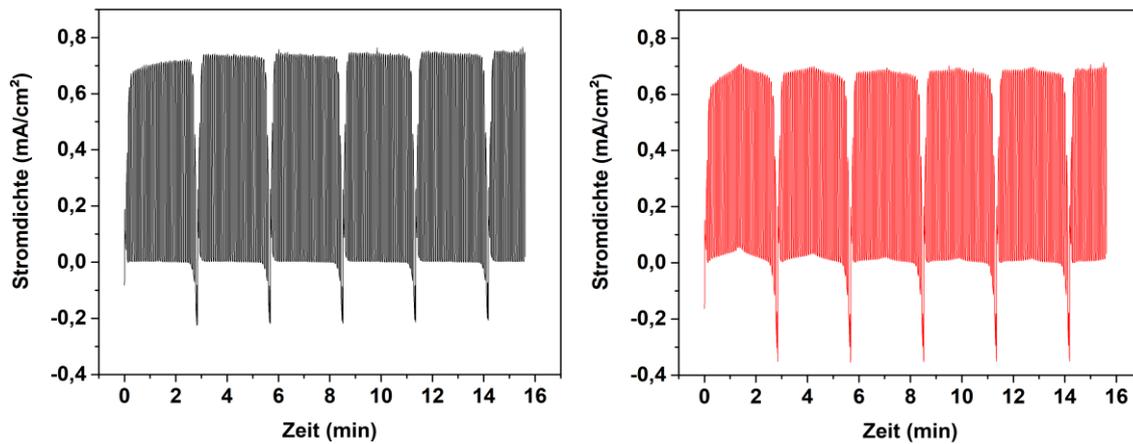
Bei den gefundenen Stoffmengen an Formaldehyd muss berücksichtigt werden, dass die CLV-Messungen in unterschiedlich langen Zeiträumen durchgeführt wurden. Diese ergaben sich aus dem gewählten Potentialbereich und der Zyklenanzahl von 5,5: Die WO<sub>3</sub>/FTO-Photoelektroden wurden in einem Bereich von 0,2 bis 1,6 V *vs.* NHE (12:52 min), die WO<sub>3</sub>/Ti-Elektroden in einem Bereich von 0,3 bis 1,6 V *vs.* NHE (11:57 min) und beide TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden in einem Potentialbereich von – 0,1 bis 1,6 V *vs.* NHE (15:37 min) zyklisiert. Die entsprechenden Strom-Zeit-Kurven dieser

CLV-Messungen sind in den Abbildungen 39 für die  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden und 39 für die  $\text{TiO}_2$ -Photoelektroden dargestellt.



**Abbildung 39:** Stromdichte-Zeit-Kurven von CLV-Messungen von  $\text{WO}_3/\text{FTO}$  (links) und  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  (rechts) Photoelektroden über 5,5 Zyklen. Die Stromdichten wurden unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (300 W) mit AM 1.5G-Filter gemessen. Während der Messung wurde die Lichteinstrahlung auf die Photoanode von einer Blende mit einer Frequenz von 200 mHz an- und ausgeschaltet (CLV). Die Messungen wurden in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 10 Vol.-% Methanol ( $\sim 2$  mol/L) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt.

Die Abbildung 39 stellt die gesamten Daten der einzelnen CLV-Messungen der  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden als Funktion der Zeit dar. Da es sich um mehrere aufeinanderfolgende Zyklen handelt, kann eine Aussage über die Zyklenstabilität der Photoelektroden in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getroffen werden. So wird bis auf einen kurzen kathodischen Peak und anodischen Peak am Umkehrpotential zwischen den einzelnen Zyklen kein signifikanter Dunkelstrom bei den  $\text{WO}_3$ -Elektroden beobachtet. Die Stromdichten fallen im Dunkeln ansonsten immer wieder auf ca. 0 mA/cm<sup>2</sup> zurück. Zudem bleiben die maximal erreichten Stromdichten mit jedem weiteren CLV-Zyklus nahezu konstant. Somit lässt sich schlussfolgern, dass die  $\text{W}^{5+} \rightleftharpoons \text{W}^{6+}$  Umwandlung in diesem Medium bei pH 0,3 im Gegensatz zu den Messungen bei pH 7 und pH 11 eine untergeordnete Rolle spielt. Im Vergleich der beiden Photoelektroden untereinander, können für die  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode (blaue Kurve) insgesamt höhere Photostromdichten erreicht werden.

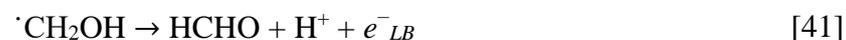


**Abbildung 40:** Strom-Zeit-Kurven von CLV-Messungen von TiO<sub>2</sub>/FTO (links) und TiO<sub>2</sub>/Ti (rechts) Photoelektroden über 5,5 Zyklen. Die Stromdichten wurden unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (300 W) mit AM 1.5G-Filter gemessen. Während der Messung wurde die Lichteinstrahlung auf die Photoanode von einer Blende mit einer Frequenz von 200 mHz an- und ausgeschaltet (CLV). Die Messungen wurden in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 10 Vol.-% Methanol (~ 2 mol/L) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt.

Bei der TiO<sub>2</sub>/FTO-Elektrode (schwarze Kurve in Abbildung 40) ist zu beobachten, dass ebenfalls kein Dunkelstrom während der Messung detektiert wird. Die Photostromdichte ist über die 5,5 Zyklen stabil und steigt sogar geringfügig während des ersten Zyklus an. Die TiO<sub>2</sub>/Ti-Kaltgaselektrode (rote Kurve) zeigt in Übereinstimmung mit Abbildung 31 eine etwas geringere Photostromdichte als die entsprechende Siebdruckelektrode. Der Strom ist aber über die 5,5 elektrochemischen Zyklen ebenfalls konstant. Zusätzlich wird im ersten Zyklus ein Dunkelstrom auf der TiO<sub>2</sub>/Ti-Elektrode gemessen, erkennbar an dem kleinen Peak nach 90 s im CLV (rote Kurve). Dieser kann der Umwandlung von Ti<sup>3+</sup>  $\rightleftharpoons$  Ti<sup>4+</sup> zugeordnet werden. Die Dunkelstromdichte nimmt jedoch mit jedem weiteren Zyklus ab bis sie nahezu komplett verschwindet.

Mithilfe der Strom-Zeit-Kurven und der Formaldehyd-Stoffmengen war es möglich, wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, die FARADAY'schen Effizienzen für den Vergleich der unterschiedlichen Photoelektroden zu berechnen. Diese betragen  $\eta_{FE} = 95\%$  (WO<sub>3</sub>/FTO),  $\eta_{FE} = 93\%$  (WO<sub>3</sub>/Ti),  $\eta_{FE} = 92\%$  (TiO<sub>2</sub>/FTO) und  $\eta_{FE} = 105\%$  (TiO<sub>2</sub>/Ti).

Das bedeutet, dass im Schnitt über 90 % der Photoströme der WO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> Elektroden auf die anodische Oxidation von Methanol zu Formaldehyd entfallen. Diese hohen Werte sind darauf zurückzuführen, dass die Messungen bei hohen Methanolkonzentrationen von ca. 2 mol/L und kurzen Reaktionszeiten (unter 16 min) durchgeführt wurden. Daher ist Formaldehyd als Produkt des ersten Oxidationsschrittes von Methanol das Hauptprodukt des photoelektrochemischen Methanolabbaus. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff im Anodenraum wird der Methanolabbau zu Formaldehyd unterstützt, da das  $\cdot$ CH<sub>2</sub>OH-Radikal mit Sauerstoff weiterreagieren kann, wie die folgenden Reaktionsgleichungen zeigen (direkte Oxidation über photogenerierte Löcher; weitere Details siehe Kapitel 2.5):



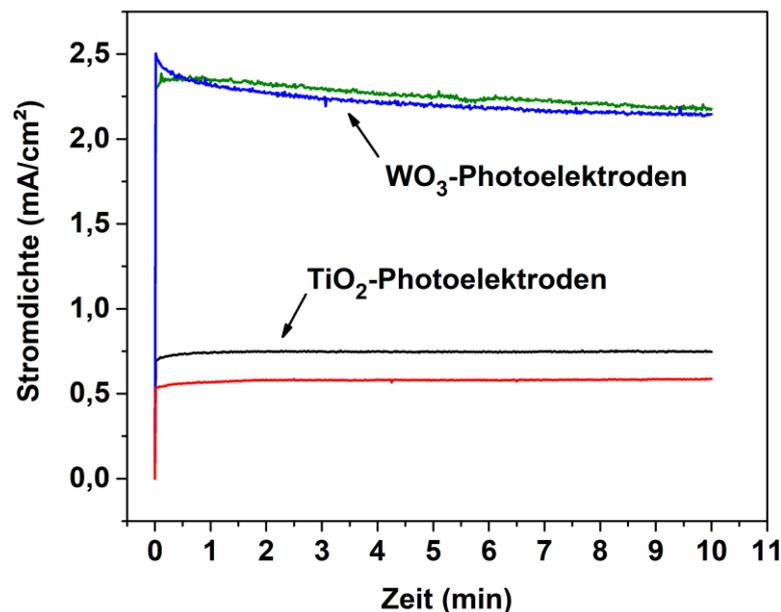
Die übrigen ca. 10 % der Photostromdichte lassen sich wahrscheinlich auf die Bildung weiterer Oxidationsprodukte zurückführen. So könnten die Reaktionen zu Sauerstoff (aus der Wasseroxidation), Ameisensäure (aus der Formaldehydoxidation) und Kohlenstoffdioxid (aus der Ameisensäureoxidation) für die restliche Photostromdichte verantwortlich sein. Um diese Fragestellung zu klären und die weiteren gasförmigen Produkte detektieren zu können, war es nötig den Aufbau der photoelektrochemischen Messung anzupassen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in dem nächsten Kapitel (4.4) beschrieben.

## **4.4 Produktanalyse des photoelektrochemischen Methanolabbaus**

In den bisherigen Untersuchungen wurden die photoelektrochemische Aktivität (Kapitel 4.3.1) und die Produktbildung (Kapitel 4.3.4) des Methanolabbaus in einem luftgesättigten System analysiert. Dazu wurden CLV-Messungen (Strom-Spannungsmessungen) durchgeführt und die Formaldehyd-Konzentration nach Beendigung der Experimente im Elektrolyten untersucht. In diesem Kapitel werden erneut die Produkte und Ausbeuten der photoelektrochemischen Methanoloxidation der Photoelektroden von  $\text{WO}_3$  analysiert und mit denen von  $\text{TiO}_2$  verglichen. Allerdings wurden die Experimente in diesem Kapitel in einem Argon-gesättigten System unter Luftausschluss durchgeführt. Zur Produktanalyse wurden CA-Messungen (Strom-Zeit-Messungen) genutzt, um die Aktivitäten und Produktausbeuten der Photoelektroden im stationären Zustand zu untersuchen. Im ersten Unterkapitel werden die Ergebnisse der Formaldehydbildung unter Luftausschluss gezeigt und im zweiten Unterkapitel werden die Bildungsraten der gasförmigen Produkte der Methanoloxidation analysiert.

### **4.4.1 Bestimmung der Formaldehydbildung unter Luftausschluss**

In diesem Kapitel wird der Einfluss des Luftausschlusses auf die FARADAY'schen Effizienzen für den Abbau von Methanol zu Formaldehyd untersucht. Dazu wurden photoelektrochemische Messungen mit vergleichbaren Messparametern (Lichtintensität) zu den Experimenten aus Kapitel 4.3 durchgeführt. Im Detail wurden CA-Messungen für jeweils 10 Minuten bei 1 V vs. NHE durchgeführt und die Elektrolyten nach dem Experiment auf die Bildung von Formaldehyd untersucht. Das Ergebnis der photoelektrochemischen CA-Messung ist in Abbildung 41 dargestellt.



**Abbildung 41:** Strom-Zeit-Kurven von WO<sub>3</sub>/FTO (grüne Kurve), WO<sub>3</sub>/Ti (blaue Kurve), TiO<sub>2</sub>/FTO (schwarze Kurve) und TiO<sub>2</sub>/Ti (rote Kurve) Photoelektroden bei 1 V vs. NHE. Die Stromdichten wurden unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (300 W) mit AM 1.5G-Filter gemessen. Die CA-Messungen wurden in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 10 Vol.-% Methanol (~ 2 mol/L) durchgeführt.

Die CA-Messungen bei 1 V vs. NHE zeigen, dass auch unter Luftausschluss stabile Stromdichten für die einzelnen Elektroden erreicht werden. Nach 10 Minuten werden folgende Stromdichten unter AM 1.5G-Bestrahlung beobachtet: 2,18 mA/cm<sup>2</sup> für WO<sub>3</sub>/FTO, 2,15 mA/cm<sup>2</sup> für WO<sub>3</sub>/Ti, 0,75 mA/cm<sup>2</sup> für TiO<sub>2</sub>/FTO und 0,59 mA/cm<sup>2</sup> für TiO<sub>2</sub>/Ti.

In dem photoelektrochemischen Experiment im luftgesättigten System (Abbildung 31) betragen die Stromdichten bei 1 V vs. NHE 2,44 mA/cm<sup>2</sup> (WO<sub>3</sub>/FTO), 2,42 mA/cm<sup>2</sup> (WO<sub>3</sub>/Ti), 0,74 mA/cm<sup>2</sup> (TiO<sub>2</sub>/FTO) und 0,61 mA/cm<sup>2</sup> (TiO<sub>2</sub>/Ti). Unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit des Potentiostaten stimmen die Stromwerte für die TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden überein. Die WO<sub>3</sub>-Elektroden zeigen hingegen etwas geringere Werte in der Abwesenheit von Sauerstoff, die mit der Abnahme der Aktivität in der CA-Messung über die Zeit zusammenhängen. Am Anfang der CA-Messung liegen die gemessenen Stromdichten noch im Bereich wie bei der CLV-Messung von 2,3 – 2,5 mA/cm<sup>2</sup> (Abbildung 31). Damit zeigt sich, dass der Luftausschluss keinen Einfluss auf die photoelektrochemische Aktivität der Photoelektroden hat.

Im Anschluss an die CA-Messungen wurden folgende Stoffmengen an Formaldehyd gefunden: 5,02 μmol für WO<sub>3</sub>/FTO, 4,78 μmol für WO<sub>3</sub>/Ti, 1,36 μmol für TiO<sub>2</sub>/FTO und 1,13 μmol für TiO<sub>2</sub>/Ti. Um die Ergebnisse der CA-Messung unter Luftausschluss mit denen der CLV-Messung an der Luft besser vergleichen zu können, sind die FARADAY'schen Effizienzen (wie in Kapitel 4.3.2. beschrieben) berechnet worden. Diese betragen  $\eta_{FE} = 88\%$  (WO<sub>3</sub>/FTO),  $\eta_{FE} = 86\%$  (WO<sub>3</sub>/Ti),  $\eta_{FE} = 72\%$  (TiO<sub>2</sub>/FTO) und  $\eta_{FE} = 77\%$  (TiO<sub>2</sub>/Ti). Damit sind die FARADAY'schen Effizienzen der WO<sub>3</sub>-Photoelektroden um ca. 6 % gegenüber dem System mit Luft gesunken. Bei den TiO<sub>2</sub>-Elektroden beträgt die Abnahme rund 25 %. Das bedeutet, dass sich die Produktausbeute in der photoelektrochemischen Reaktion verschoben hat. Zwar ist Formaldehyd aufgrund der hohen Methanolkonzentrationen von ca. 2 mol/L und der kurzen Reaktionszeit von 10

Minuten immer noch das Hauptprodukt der Methanoloxidation, allerdings sind nun 20 – 30 % der Stromdichte auf die Bildung von anderen Produkten zurückzuführen.

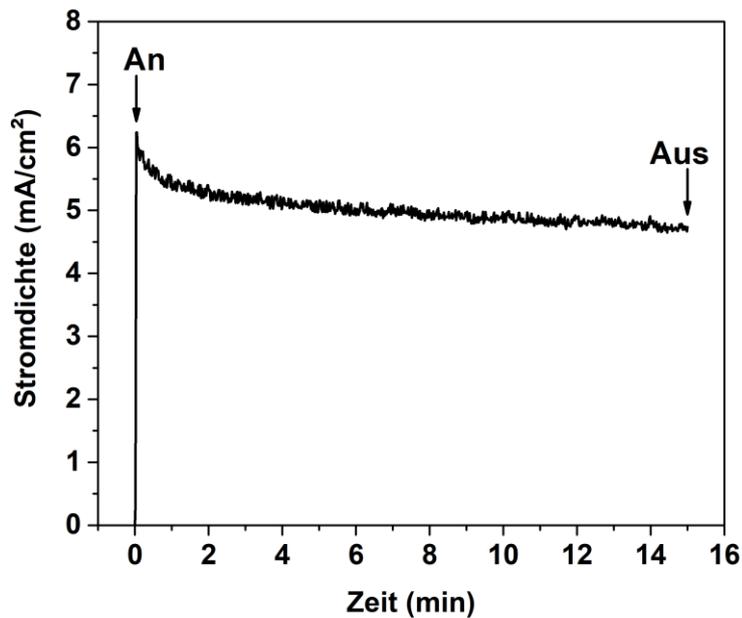
Eine mögliche Erklärung könnte der Abbaumechanismus des Methanols liefern, welcher in Abbildung 10 dargestellt ist. Nachdem in einem ersten Schritt das Hydroxymethyl-Radikal ( $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ) aus Methanol entstanden ist, gibt es zwei mögliche Wege, auf denen Formaldehyd aus dem  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikal gebildet werden kann. Einer dieser Wege, die Reaktion mit Sauerstoff (Reaktion 6 in Abbildung 10) steht in der Argon-gesättigten Zelle nicht mehr zur Verfügung. Das  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikal kann nur zu Formaldehyd reagieren, indem es ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters überträgt (Reaktion 5 in Abbildung 10). Die Abwesenheit von Sauerstoff könnte zu der geringeren FARADAY'schen Effizienz in diesem System führen. Außerdem könnten die Potentiallagen der Leitungsbandkanten der beiden Halbleiter hier ebenfalls eine Rolle spielen. Die Leitungsbandkante von  $\text{WO}_3$  liegt bei einem Potential von 0,24 V vs. NHE (bei pH 7) und damit um ungefähr 0,6 V niedriger als die Leitungsbandkante von  $\text{TiO}_2$ . Folglich sind die Potentiallagen energetisch günstiger für das Hydroxymethyl-Radikal zur Übertragung eines Elektrons in das Leitungsband von  $\text{WO}_3$  als in das Leitungsband von  $\text{TiO}_2$ . Dies würde erklären, warum die Effizienz für die  $\text{TiO}_2$ -Photoelektroden (- 25 %) stärker gesunken ist als für die  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden (- 6 %).

#### 4.4.2 Bestimmung der gasförmigen Produkte unter Luftausschluss

In diesem Kapitel werden die gasförmigen Produkte des Methanolabbaus unter Luftausschluss untersucht. Dafür wurde der photoelektrochemische Versuchsaufbau mit einem Massenspektrometer verbunden, um die zu den Photoströmen korrespondierenden Bildungsraten der Produktgase simultan messen zu können (PEC/MS; Photoelektrochemie mit gekoppelter Massenspektrometrie). Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 12 im experimentellen Teil gezeigt. Da Ergebnisse der Messungen weitestgehend unabhängig vom verwendeten Substrat waren, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden am Beispiel von  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  und die Ergebnisse der  $\text{TiO}_2$ -Photoelektroden am Beispiel von  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  gezeigt.

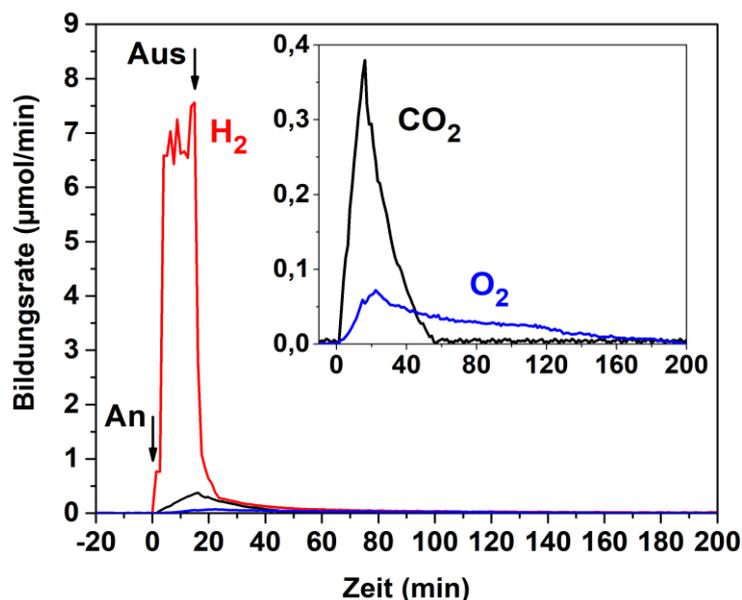
##### Produktanalyse des Methanolabbaus an der $\text{WO}_3$ -Photoelektrode

Als Grundlage für die Produktanalyse dienten CA-Messungen, welche für 15 Minuten bei 1 V vs. NHE aufgenommen wurden. Die elektrochemischen und massenspektroskopischen Ergebnisse für die  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode sind in den Abbildungen 42 und 43 dargestellt.



**Abbildung 42:** Stromdichte-Zeit-Kurve einer  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode bei 1 V vs. NHE. Die Stromdichten wurden unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (450 W) mit Wasserfilter (zur Absorption von IR-Licht) gemessen. Die Bestrahlungsintensität der Lampe beträgt  $I_{250} - I_{500} = 33 \text{ mW/cm}^2$ . Die CA-Messung wurde in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 10 Vol.-% Methanol ( $\sim 2 \text{ mol/L}$ ) durchgeführt. Bei der „An“-Markierung (0 min) wurde die Bestrahlung gestartet und gleichzeitig das Potential angelegt. Bei der „Aus“-Markierung wurden Bestrahlung und Potential abgeschaltet.

In Abbildung 42 sind die Ergebnisse der photoelektrochemischen CA-Messung dargestellt. Während der Messung wurde die photoelektrochemische Zelle mit einem Argon-Gasstrom durchflutet, um die gasförmigen Produkte zum Massenspektrometer zu transportieren. Aufgrund der höheren Lichtintensität der 450 W Xe-Lampe ( $I_{250} - I_{500} = 33 \text{ mW/cm}^2$ ) mit einem Wasserfilter (zur Absorption von IR-Licht), werden nun höhere Stromdichten mit der  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Elektrode im Gegensatz zu den Messungen bei AM 1.5G-Solarlicht ( $I_{250} - I_{500} = 14 \text{ mW/cm}^2$ ) erreicht. Diese betragen am Anfang der Messung ca.  $6,2 \text{ mA/cm}^2$  und sinken bis zum Ende der Messung auf ca.  $4,7 \text{ mA/cm}^2$ . Nachdem das photoelektrochemische Experiment beendet war, wurde die Zelle weiter mit Argon gespült und die Gaszusammensetzung am Massenspektrometer analysiert. Die entsprechenden Daten sind in der Abbildung 43 dargestellt.



**Abbildung 43:** Signal-Zeit-Kurven der Massen für die photoelektrochemische Bildung von Wasserstoff (rote Kurve), Sauerstoff (blaue Kurve) und Kohlenstoffdioxid (schwarze Kurve) auf einer  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode. Die Messung wurde unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (450 W) mit Wasserfilter (zur Absorption von IR-Licht) in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 10 Vol.-% Methanol ( $\sim 2$  mol/L) durchgeführt. Die Bestrahlungsintensität der Lampe beträgt  $I_{250} - I_{500} = 33$  mW/cm<sup>2</sup>. Die detektierten Signale für die Gase wurden kalibriert und in Bildungsraten ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ ) umgerechnet. Bei der „An“-Markierung (0 min) wurde die Bestrahlung gestartet und gleichzeitig das Potential angelegt. Bei der „Aus“-Markierung wurden Bestrahlung und Potential abgeschaltet.

Die Auswertung der Daten des Massenspektrometers zeigt, dass vor allem große Mengen an Wasserstoffgas (rote Kurve) detektiert werden. Dieses ist bei der Oxidation von Methanol an der Photoelektrode das korrespondierende Reduktionsprodukt von Protonen an der Pt-Gegenelektrode. Insgesamt sind bei der Messung 103  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2$  in 15 Minuten entstanden. Die Wasserstoffbildung beginnt sofort nachdem die Beleuchtung und das Potential eingeschaltet wurden und endet auch direkt mit deren Abschaltung. Das gleiche gilt für Kohlenstoffdioxid (schwarze Kurve), welches jedoch in deutlich geringeren Mengen von insgesamt 8  $\mu\text{mol}$   $\text{CO}_2$  detektiert wurde. Trotz der hohen Konzentration an Methanol von 2 mol/L wurde das entstandene Formaldehyd von Anfang an direkt weiter zu Ameisensäure und Kohlenstoffdioxid oxidiert, da die  $\text{CO}_2$ -Bildung offenbar sofort mit der photoelektrochemischen Messung startet. Mit fortlaufender Dauer des Experiments ist zudem zu beobachten, dass die  $\text{CO}_2$ -Bildungsrate vom Anfang bis zum Ende der Beleuchtung und des angelegten Potentials immer weiter ansteigt. Erst mit dem Ende der photoelektrochemischen Messung sinkt die Bildungsrate wieder. Zusätzlich wird noch Sauerstoff (blaue Kurve) detektiert. Die Sauerstoffbildung startet mit einer geringen Verzögerung gegenüber den beiden anderen Gasen. Die Ausbeute an Sauerstoff betrug 5  $\mu\text{mol}$   $\text{O}_2$  in 15 Minuten.

Die Gasdetektion am Massenspektrometer musste insgesamt für 200 Minuten durchgeführt werden, da  $\text{CO}_2$  und vor allem  $\text{O}_2$  noch lange nach Ende der photoelektrochemischen Messung detektiert wurden. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration am Massenspektrometer ging erst nach ca. 50 Minuten wieder auf die Basislinie zurück, während es bei  $\text{O}_2$  fast 200 Minuten dauerte bis die Basislinie wieder erreicht wurde. Da in der Abbildung 43 eine Bildungsrate angegeben ist, kann diese leicht fehlinterpretiert werden. Nach dem Ende des photoelektrochemischen Experiments, also nach 15

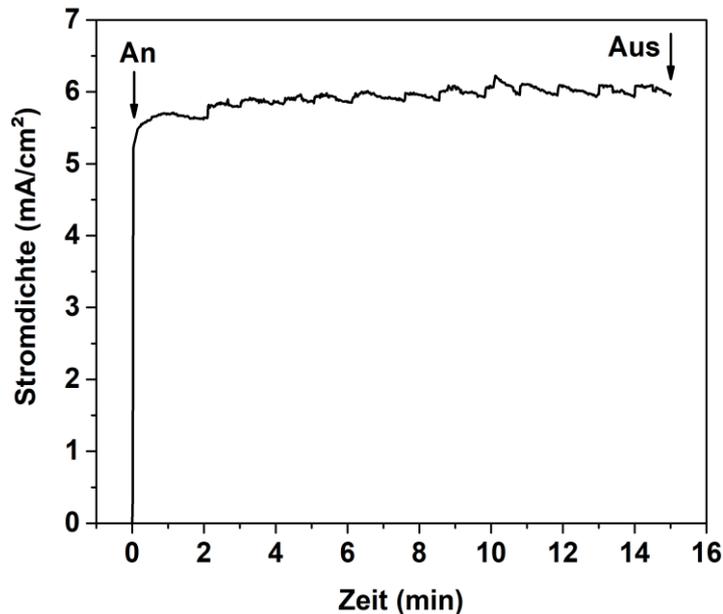
Minuten, wird kein neues CO<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> mehr in der photoelektrochemischen Zelle gebildet. Es dauert lediglich länger bis die entstandenen Gase nach der Reaktion aus der photoelektrochemischen Zelle ausgetrieben und am Massenspektrometer ankommen sind. Beeinflussende Faktoren können dabei unter anderem die Löslichkeit der Gase in saurer wässriger Lösung, sowie die Adsorption der Gasblasen an den beiden Elektrodenoberflächen sein. Die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Wasser liegt allerdings mit ca. 1,7 g/L deutlich über den Löslichkeiten von O<sub>2</sub> (ca. 0,045 g/L) und von H<sub>2</sub> (ca. 0,0016 g/L) in Wasser. Aber auch die zwischenzeitliche Adsorption der Gase an den verwendeten PTFE-Schläuchen, mit deren Hilfe der Argon-Gasstrom in und aus der photoelektrochemischen Zelle geleitet wurde, wird hierbei eine Rolle spielen. Letztendlich werden diese Faktoren dazu beitragen, dass auch nach ausreichender Wartezeit durch Adsorptionseffekte etwas weniger Produktgase detektiert werden, als eigentlich bei der Reaktion entstanden sind.

Zusätzlich zu den photoelektrochemischen Experimenten wurden Vergleichsexperimente im Dunkeln durchgeführt. Bei diesen Kontrollmessungen wurden bei allen untersuchten Photoelektroden keine Produkte im Massenspektrometer gefunden. Auch eine Analyse der Formaldehydkonzentration nach der Messung zeigte, dass sich in dem Versuch kein Formaldehyd im Elektrolyten gebildet hatte. Damit haben die Vergleichsexperimente belegt, dass eine Bestrahlung und ein externes Potential nötig sind, um Methanol an den WO<sub>3</sub>-Photoelektroden abzubauen.

Anhand der vorhandenen Daten kann für H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> eine FARADAY'sche Effizienz, wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, berechnet werden. Die entsprechenden Werte betragen  $\eta_{FE} = 172\%$  für H<sub>2</sub>,  $\eta_{FE} = 40\%$  für CO<sub>2</sub> und  $\eta_{FE} = 17\%$  für O<sub>2</sub>. Die hohe Effizienz von H<sub>2</sub> kann darauf zurückgeführt werden, dass Wasserstoff das einzige mögliche Reduktionsprodukt der photoelektrochemischen Reaktion ist. Die FARADAY'sche Effizienz über 100 % liegt an dem „*current doubling*“-Effekt, der unter anaeroben Bedingungen bei dieser Reaktion auftritt. Der Effekt beruht darauf, dass Formaldehyd in Abwesenheit von Sauerstoff über die Injektion eines Elektrons vom Hydroxymethyl-Radikal in das Halbleiter-Leitungsband gebildet wird (Reaktion 5 in Abbildung 10). Dieses zusätzliche Elektron wird nun ebenfalls für die Wasserstofferzeugung an der Pt-Gegenelektrode verwendet.<sup>94,95</sup> Dadurch ist es möglich, dass die FARADAY'sche Effizienz für die Wasserstofferzeugung in einer solchen sauerstofffreien photoelektrochemischen Zelle bei über 100 % liegen kann. Auf der Seite der Oxidationsprodukte konnten ca. 40 % der Stromdichte auf die Bildung von CO<sub>2</sub> zurückgeführt werden. Dazu kommen ca. 17 % für die Bildung von Sauerstoff aus der konkurrierenden Wasseroxidation. Damit ist die FARADAY'sche Effizienz für die Sauerstofferzeugung schon mehr als doppelt so hoch wie bei dem Wasserspaltungsexperiment (in H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>) an WO<sub>3</sub>/FTO-Photoelektroden ohne Methanol-Zusatz ( $\eta_{FE} = 8\%$ ), welches von NIEDERBERGER *et al.* durchgeführt wurde.<sup>119</sup> Insgesamt konnten mit der PEC/MS-Messung 57 % der Stromdichte auf der WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode entstandenen Produkten zugeordnet werden. Die fehlenden 43 % der Stromdichte können wahrscheinlich auf die Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure zurückgeführt werden, deren Bildungsraten in dem noch folgenden WO<sub>3</sub>/Ti-Langzeitexperiment in diesem Kapitel gezeigt sind.

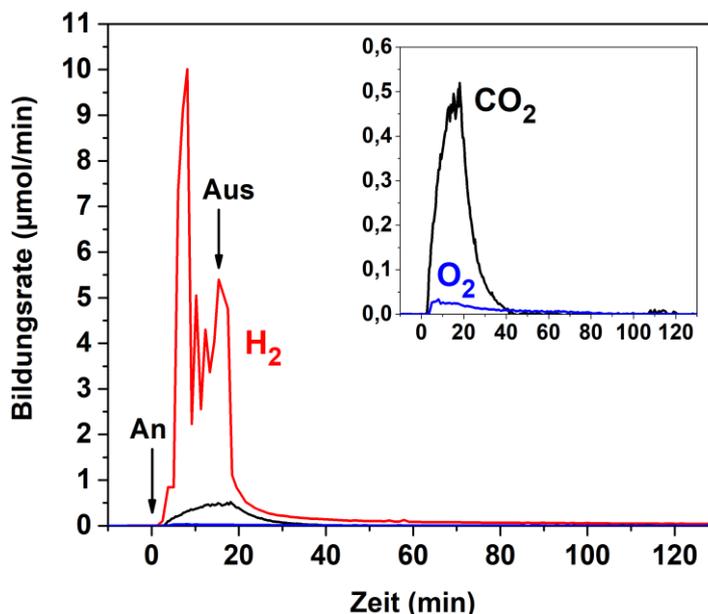
### Produktanalyse des Methanolabbaus an der TiO<sub>2</sub>-Photoelektrode

Auch für die TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektrode diente eine 15-minütige CA-Messung als Grundlage für die Produktanalyse bei 1 V vs. NHE. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 44 und 45 dargestellt.



**Abbildung 44:** Stromdichte-Zeit-Kurve einer TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektrode bei 1 V vs. NHE. Die Stromdichten wurden unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (450 W) mit Wasserfilter (zur Absorption von IR-Licht) gemessen. Die Bestrahlungsintensität der Lampe beträgt  $I_{250} - I_{500} = 33 \text{ mW/cm}^2$ . Die CA-Messung wurde in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 10 Vol.-% Methanol (~ 2 mol/L) durchgeführt. Bei der „An“-Markierung (0 min) wurde die Bestrahlung gestartet und gleichzeitig das Potential angelegt. Bei der „Aus“-Markierung wurden Bestrahlung und Potential abgeschaltet.

Die Kurve der CA-Messung der TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektrode zeigt einen sehr inkonstanten Verlauf. Dieser kann auf die hohen Stromdichten und die damit einhergehende Gasblasenbildung auf der Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden, welche während des Experiments zu beobachten war. Im Gegensatz zur WO<sub>3</sub>-Elektrode sinkt die Stromdichte auf der TiO<sub>2</sub>-Elektrode während der Bestrahlung nicht. Am Anfang des Experiments wird eine Stromdichte von ungefähr 5,7 mA/cm<sup>2</sup> gemessen, welche bis zum Ende der Messung auf ca. 6 mA/cm<sup>2</sup> ansteigt. Die TiO<sub>2</sub>-Photoelektrode zeigt eine höhere photoelektrochemische Aktivität als die WO<sub>3</sub>-Elektrode, was auf den erhöhten Anteil an hochenergetischer UV-Strahlung bei diesem Experiment zurückzuführen ist. Die Bildungsrate der Produktgase für TiO<sub>2</sub>/Ti sind in Abbildung 45 gezeigt.



**Abbildung 45:** Signal-Zeit-Kurven der Massen für die photoelektrochemische Bildung von Wasserstoff (rote Kurve), Sauerstoff (blaue Kurve) und Kohlenstoffdioxid (schwarze Kurve) auf einer  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektrode. Die Messung wurde unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (450 W) mit Wasserfilter (zur Absorption von IR-Licht) in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 10 Vol.-% Methanol ( $\sim 2$  mol/L) durchgeführt. Die Bestrahlungsintensität der Lampe beträgt  $I_{250} - I_{500} = 33$   $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Die detektierten Signale für die Gase wurden kalibriert und in Bildungsraten ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ ) umgerechnet. Bei der „An“-Markierung (0 min) wurde die Bestrahlung gestartet und gleichzeitig das Potential angelegt. Bei der „Aus“-Markierung wurden Bestrahlung und Potential abgeschaltet.

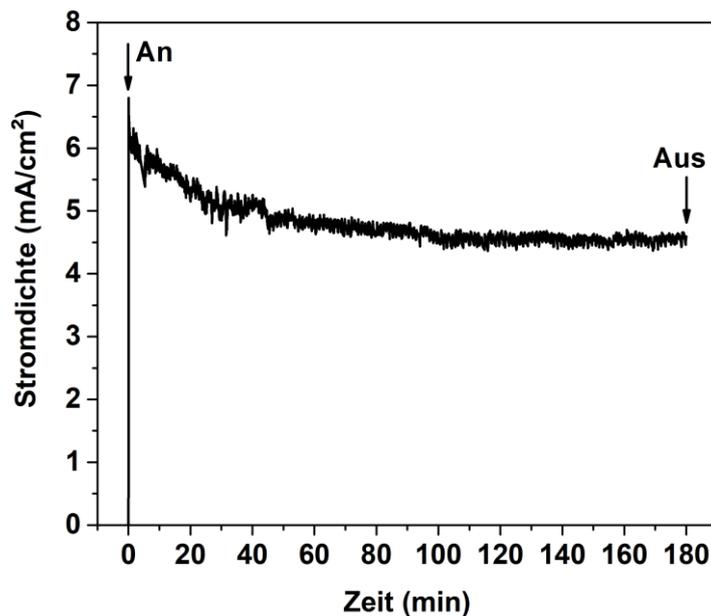
Bei der massenspektroskopischen Analyse der Produktgasströme zeigt sich für die  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektrode, dass im Vergleich zu  $\text{WO}_3$  ähnliche Mengen an  $\text{CO}_2$  und geringere Mengen an  $\text{O}_2$  gefunden werden. Die Gesamtmengen an produzierten Gasen liegen bei  $8,5 \mu\text{mol}$  für  $\text{CO}_2$  und bei  $0,96 \mu\text{mol}$  für  $\text{O}_2$ . Das entspricht FARADAY'schen Effizienzen von  $\eta_{FE} = 36\%$  ( $\text{CO}_2$ ) und  $\eta_{FE} = 3\%$  ( $\text{O}_2$ ). Die Daten für  $\text{H}_2$  liegen mit  $79 \mu\text{mol}$  und  $\eta_{FE} = 113\%$  unter den Werten der  $\text{WO}_3$ -Photoelektrode.

Ein möglicher Grund für die geringere FARADAY'sche Effizienz für die Wasserstoffbildung im Vergleich zu  $\text{WO}_3$  kann aus den verschiedenen Lagen der Leitungsbänder der beiden Halbleiter resultieren (Abbildung 27). In dem System unter Luftausschluss läuft die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd über den „*current doubling*“-Effekt, bei dem ein Elektron vom  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikal in das Leitungsband des Halbleiters übertragen wird (Reaktion 5 in Abbildung 10). Laut Literatur liegt das Potential des Hydroxymethyl-Radikals bei ungefähr  $1,45$  V vs. NHE ( $\text{pH} = 0$ ).<sup>83</sup> Dieses Potential sollte ausreichen, um gleich viele Elektronen in die Leitungsbänder von  $\text{WO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  zu injizieren. Allerdings ist die Lage der Leitungsbandkante von  $\text{WO}_3$  für die Injektion eines Elektrons energetisch günstiger als beim  $\text{TiO}_2$  (Abbildung 27), weshalb der „*current doubling*“-Effekt beim  $\text{WO}_3$  stärker ausfallen könnte.

#### Langzeituntersuchung des Methanolabbaus an der $\text{WO}_3$ -Photoelektrode

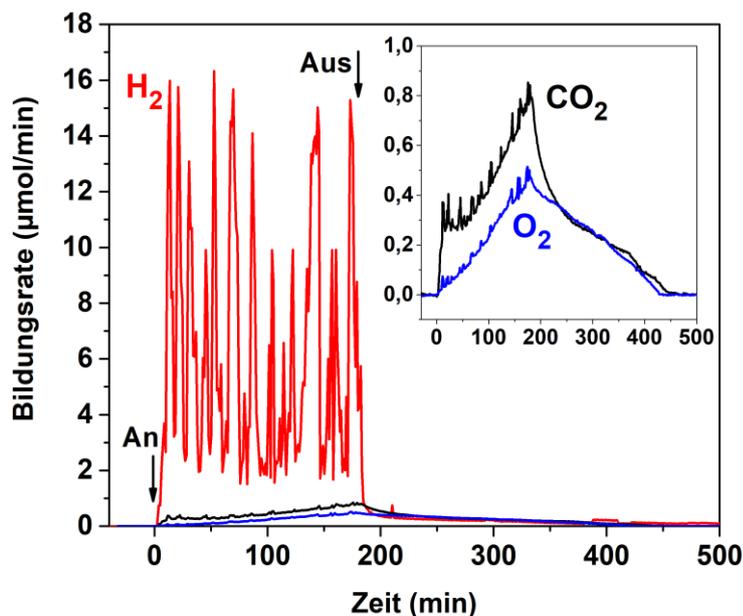
Für eine detailliertere Analyse des photoelektrochemischen Abbaus von Methanol auf  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden und um deren Stabilität zu überprüfen wurde zusätzlich zu der 15-minütigen PEC/MS-Messung (Abbildungen 42 und 43) noch eine CA-Messungen über 3 Stunden bei  $1$  V vs. NHE durchgeführt. Bei diesem Experiment wurden darüber hinaus

auch Formaldehyd und Ameisensäure massenspektroskopisch aufgezeichnet. Das Ergebnis der photoelektrochemischen Messung ist in Abbildung 46 dargestellt.



**Abbildung 46:** Stromdichte-Zeit-Kurve einer TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektrode bei 1 V vs. NHE. Die Stromdichten wurden unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (450 W) mit Wasserfilter (zur Absorption von IR-Licht) gemessen. Die Bestrahlungsintensität der Lampe beträgt  $I_{250} - I_{500} = 33 \text{ mW/cm}^2$ . Die CA-Messung wurde in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 10 Vol.-% Methanol ( $\sim 2 \text{ mol/L}$ ) durchgeführt. Bei der „An“-Markierung (0 min) wurde die Bestrahlung gestartet und gleichzeitig das Potential angelegt. Bei der „Aus“-Markierung wurden Bestrahlung und Potential abgeschaltet.

In dem kurzen CA-Experiment für 15 Minuten wurde mit der WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode keine konstante Stromdichte erreicht. Die 3 stündige CA-Messung bei 1 V vs. NHE zeigt zwar einen ähnlichen Verlauf, aber die Stromdichte ist nach ca. 100 Minuten konstant bei 4,6 mA/cm<sup>2</sup>. Die dazugehörigen Bildungsdaten der Produktgase sind in Abbildung 47 gezeigt.

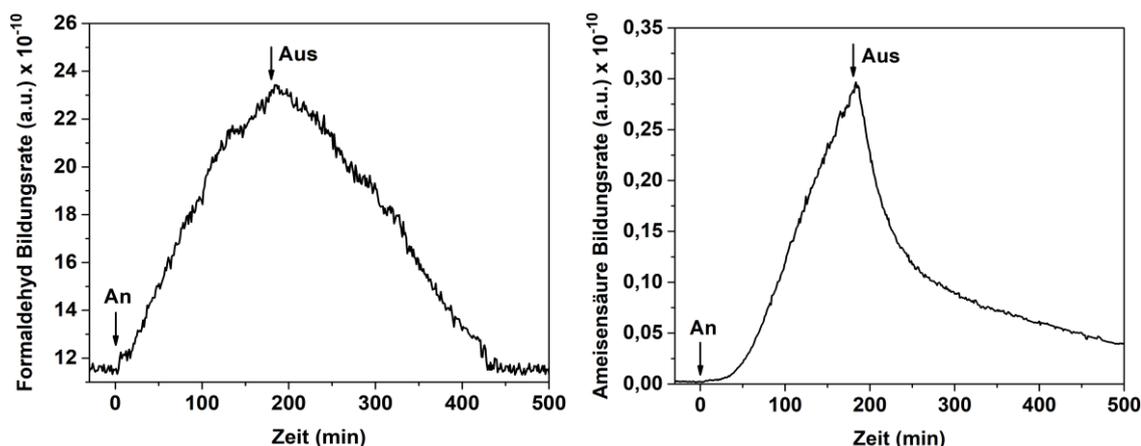


**Abbildung 47:** Signal-Zeit-Kurven der Massen für die photoelektrochemische Bildung von Wasserstoff (rote Kurve), Sauerstoff (blaue Kurve) und Kohlenstoffdioxid (schwarze Kurve) auf einer  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode. Die Messung wurde unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (450 W) mit Wasserfilter (zur Absorption von IR-Licht) in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 10 Vol.-% Methanol ( $\sim 2$  mol/L) durchgeführt. Die Bestrahlungsintensität der Lampe beträgt  $I_{250} - I_{500} = 33$   $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Die detektierten Signale für die Gase wurden kalibriert und in Bildungsraten ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ ) umgerechnet. Bei der „An“-Markierung (0 min) wurde die Bestrahlung gestartet und gleichzeitig das Potential angelegt. Bei der „Aus“-Markierung wurden Bestrahlung und Potential abgeschaltet.

Bei der 3-stündigen CA-Messung konnten im Vergleich zum 15-minütigem Experiment größere Mengen an den Produktgasen Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff mithilfe der Massenspektroskopie nachgewiesen werden. Die Gesamtmenge an gebildetem Wasserstoff beläuft sich auf 1132  $\mu\text{mol}$   $\text{H}_2$ , was einer FARADAY'schen Effizienz von  $\eta_{FE} = 166$  % entspricht. Die Effizienz liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie bei der Kurzzeitmessung. Bei Betrachtung der Bildungsrate fällt auf, dass Wasserstoff ein sehr unregelmäßiges Signal liefert. Dieses ist stark abhängig von der Gasblasenbildung auf der Platin-Gegenelektrode. Die Gasblasen sind bei ihrer Bildung noch an der Pt-Oberfläche adsorbiert und wachsen an, bis sie sich schließlich lösen und vom Argon-Gasstrom zum Massenspektrometer transportiert werden. Dort erzeugt eine ankommende Wasserstoffgasblase einen Peak in der Signal-Zeit-Kurve. Daher wird keine konstante  $\text{H}_2$ -Bildungsrate für das Experiment erreicht.

Die Gesamtmenge an gebildetem Kohlenstoffdioxid beläuft sich auf insgesamt 148  $\mu\text{mol}$   $\text{CO}_2$ , was einer FARADAY'schen Effizienz von  $\eta_{FE} = 65$  % entspricht. In diesem Fall konnte die Ausbeute im Vergleich zum Kurzzeitexperiment um 25 % gesteigert werden, was auf die höhere Bildungsrate zurückgeführt werden kann. Diese steigt, nach einem anfänglichen Plateau, bis zum Ende des Experimentes mit einer relativ konstanten Steigung von  $1,11 \times 10^{-12}$   $\text{mol}/\text{s}^2$  an. Mit dem Fortschreiten des Experimentes bildet sich immer mehr Formaldehyd und Ameisensäure in dem Elektrolyten, so dass mit der Zeit immer mehr  $\text{CO}_2$  gebildet werden kann. Ein ähnlicher Trend wird für das Sauerstoff-Signal beobachtet. Auch hier steigt die Bildungsrate mit der Zeit mit einer konstanten Steigung von  $8,39 \times 10^{-13}$   $\text{mol}/\text{s}^2$  bis zum Ende der Messung an. Erst mit der Abschaltung der Beleuchtung und des Potentials beginnt das Signal, wie beim  $\text{CO}_2$ , wieder zu fallen.

Insgesamt wurden bei diesem Versuch  $100 \mu\text{mol O}_2$  gebildet. Das entspricht einer FARADAY'schen Effizienz von  $\eta_{FE} = 29 \%$ , die somit im Vergleich zur Kurzzeitmessung fast verdoppelt werden konnte. Somit konnten auf der Seite der Oxidationsprodukte bisher schon 94 % der gemessenen Stromdichte entsprechenden detektierten Produkten zugeordnet werden. Um den Nachweis zu erbringen, dass auch Formaldehyd und Ameisensäure gebildet werden, wurden diese beiden Spezies in dem vorliegenden Experiment ebenfalls untersucht. Die entsprechenden Signal-Zeit-Kurven sind in der Abbildung 48 dargestellt.

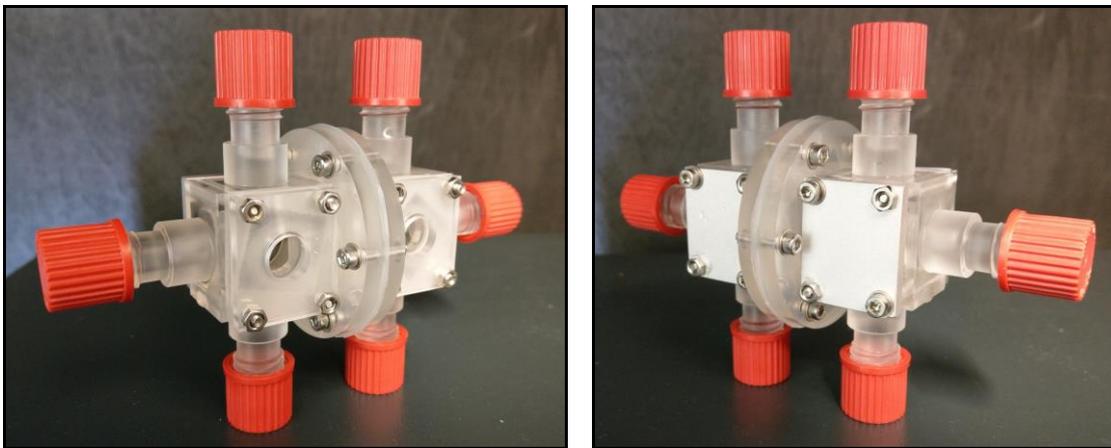


**Abbildung 48:** Signal-Zeit-Kurven der Massen für die photoelektrochemische Bildung von Formaldehyd (links) und Ameisensäure (rechts). Die Messung wurde unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (450 W) mit Wasserfilter (zur Absorption von IR-Licht) in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 10 Vol.-% Methanol ( $\sim 2 \text{ mol/L}$ ) durchgeführt. Die Bestrahlungsintensität der Lampe beträgt  $I_{250} - I_{500} = 33 \text{ mW/cm}^2$ . Es sind die ursprünglichen Signale des Massenspektrometers für die Bildungsrate ohne Kalibrierung angegeben. Bei der „An“-Markierung (0 min) wurde die Bestrahlung gestartet und gleichzeitig das Potential angelegt. Bei der „Aus“-Markierung wurden Bestrahlung und Potential abgeschaltet.

Formaldehyd und Ameisensäure sind nach ihrer Bildung und Desorption von der Halbleiteroberfläche in der wässrigen Lösung gelöst und gehen normalerweise in geringen Konzentrationen nicht sofort in die Gasphase über. Da die photoelektrochemische Zelle während des gesamten Experiments jedoch mit 5 mL/min Argon gespült wurde, konnten diese beiden Produkte ebenfalls im Massenspektrometer detektiert werden. Die Dampfdrücke und Löslichkeiten (in Wasser) der beiden Verbindungen bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  betragen 435,7 kPa für Formaldehyd und 4,46 kPa für Ameisensäure bzw. 13,3 mol/L für Formaldehyd und 21,7 mol/L für Ameisensäure. Das bedeutet, dass Formaldehyd die flüchtigere Verbindung ist und sich schlechter im Elektrolyten löst. Daher kann es mit dem verwendeten Versuchsaufbau besser detektiert werden, wie die höheren Bildungsrate beim Formaldehyd aus Abbildung 48 zeigen. Außerdem zeigen die Kurven, dass die Bildung von Formaldehyd praktisch direkt mit dem Experiment beginnt, während die Bildungsrate von Ameisensäure erst nach 30 Minuten stark zu steigen beginnt, obwohl bereits nach 5 Minuten ein geringes Signal für Ameisensäure beobachtet wird. Zusammenfassend kann mithilfe der massenspektroskopischen Ergebnisse für Formaldehyd und Ameisensäure davon ausgegangen werden, dass die restlichen 6 % der Stromdichte wahrscheinlich auf die Bildungsreaktionen von Formaldehyd und Ameisensäure zurückgeführt werden können.

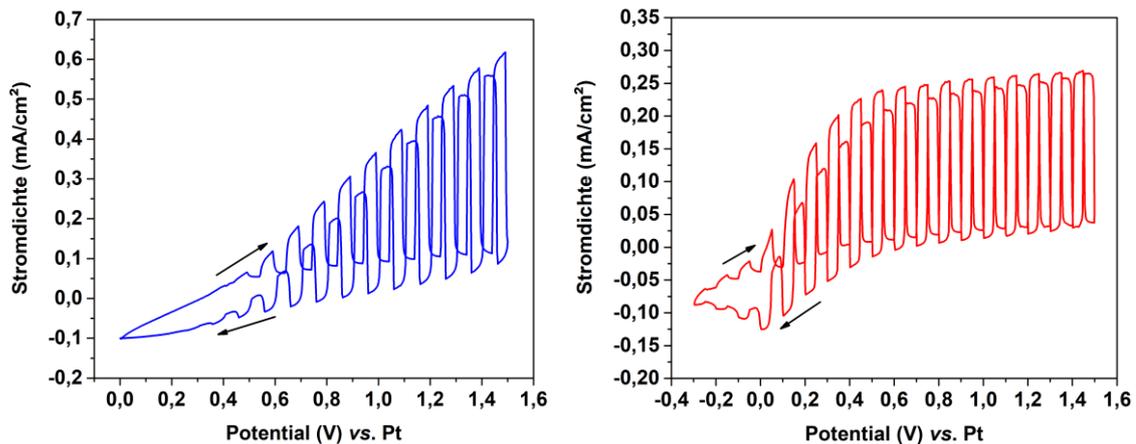
## 4.5 Untersuchungen in einer 2-Elektroden-Photoelektrolysezelle

Alle bisherigen photoelektrochemischen Untersuchungen wurden in einem Einkammersystem mit 3-Elektroden-Anordnung unter Nutzung von Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode durchgeführt, da ein solches System ideal für die Untersuchung der Arbeitselektrode (d.h. der Photoanode) ist. In der technischen Anwendung einer photoelektrochemischen Elektrolysezelle werden im Gegensatz dazu mit Anode und Kathode nur zwei Elektroden in verschiedenen Halbzellen verwendet, die durch eine protonendurchlässige Membran voneinander getrennt sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher auch Messungen in einer prototypischen Zweikammerzelle im Labormaßstab durchgeführt, welche in Abbildung 49 zu sehen ist. Die Experimente dazu wurden in einer 2-Elektroden-Messanordnung mit Photoanode und Platinkathode durchgeführt.



**Abbildung 49:** Fotografien der photoelektrochemischen Elektrolysezelle im Labormaßstab in der Vorderansicht (links) und in der Rückansicht (rechts). Zwischen den Halbzellen befindet sich eine Nafion-Membran. Auf der Vorderseite sind zwei Quarzglasscheiben mit Gummidichtungen und Schrauben eingespannt. Durch eine 0,95 cm<sup>2</sup> große Öffnung in dem verschließendem Teflon-Plättchen kann Licht durch das Quarzglas auf die Elektroden geleitet werden. Die Anode und Kathode werden auf der Rückseite zwischen den Halbzellen und den Aluminiumblechen platziert und festgeschraubt. Die Laborzelle hat 6 verschließbare Ausgänge mit standardmäßigen GL-14 Schraubgewinden.

Die verwendete Laborzelle besteht aus zwei Halbzellen, die durch eine Nafion-Membran getrennt sind, um eine reale Photoelektrolysezelle in der Anwendung zu simulieren. Dabei wurde im Anodenraum eine Photoanode aus WO<sub>3</sub> bzw. TiO<sub>2</sub> in einer schwefelsauren Methanol-Lösung eingesetzt. Im Kathodenraum wurde eine Platinelektrode in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet. Platin wurde hier als Gegenelektrode gewählt, weil es die geringste Überspannung für die HER aufweist und dementsprechend keine limitierenden Effekte auftreten sollten. Zur Charakterisierung der Laborzelle wurden CLV-Messungen durchgeführt. Die Abbildung 50 zeigt jeweils einen typischen CLV-Zyklus einer WO<sub>3</sub>-Pt- sowie einer TiO<sub>2</sub>-Pt-Zelle.



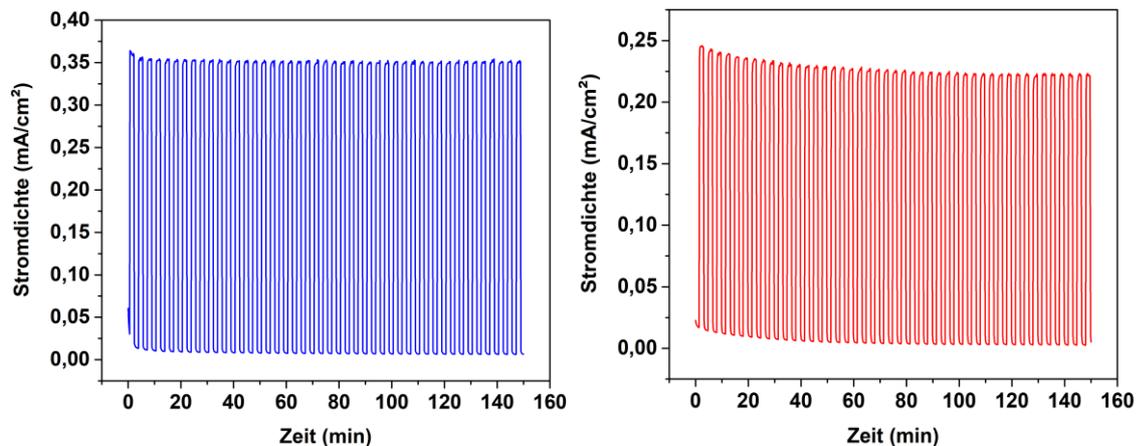
**Abbildung 50:** Strom-Spannung-Kurven von  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  (links, blaue Kurve) und  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  (rechts, rote Kurve) Photoelektroden. Die Stromdichten wurden unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (300 W) mit AM 1.5G-Filter gemessen. Während der Messung wurde die Lichteinstrahlung auf die Photoanode von einer Blende mit einer Frequenz von 200 MHz an- und ausgeschaltet (CLV). Im Anodenraum wurde 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 10 Vol.-% Methanol ( $\sim 2$  mol/L) und im Kathodenraum reine 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt eingesetzt. Die Messung wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt. Als Membran zwischen den Halbzellen wurde eine Nafion-Membran eingesetzt.

Im Vergleich zu der Methanoxidation in der Einkammer-Halbzelle (CLV in Abbildung 31) wird deutlich, dass geringe Stromdichten in der Zweikammer-Elektrolysezelle erreicht werden. Die Ursachen dafür liegen in der neuen Messanordnung begründet. Durch die Verwendung einer 2-Elektroden-Messung (Vollzelle) ohne Referenzelektrode werden sowohl der Strom, als auch die Spannung zwischen den beiden Messelektroden (Photoanode/Arbeitselektrode und Platinkathode/Hilfselektrode) bestimmt. In der Halbzelle war es durch die Verwendung einer Ag/AgCl-Referenzelektrode noch möglich die Spannung stromlos zwischen Arbeitselektrode und Referenz zu bestimmen. In der 2-Elektroden-Messanordnung geht mit dem Stromfluss durch die beiden Messelektroden ein OHM'scher Spannungsverlust einher. Außerdem ist das Innenvolumen der Elektrolysezelle ca. 3-mal so groß wie das Innenvolumen der Halbzelle (7 mL), weshalb die beiden Elektroden in dem Zweikammer-System weiter voneinander entfernt sind. Zusätzlich erhöht auch die Polymermembran den elektrischen Widerstand zwischen den Elektroden in den beiden Halbzellen. Allerdings zeigen die Messungen aus Abbildung 50 auch, dass die anodischen Photoströmdichten der  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektroden deutlich weniger stark zurückgegangen sind, als die Photoströmdichten der  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Anoden. Bei einem angelegtem Potential von 1,5 V sind die Photoströmdichten im Vergleich zum Einkammersystem (Abbildung 31) um ca. 84 % ( $\text{WO}_3/\text{Ti}$ ) und um ca. 58 % ( $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ ) zurückgegangen. Aus den Messungen ist auch ersichtlich, dass mindestens ein externes Potential von ungefähr 0,8 V angelegt werden muss, damit die  $\text{WO}_3$ -Photoelektrode höhere Photoströme liefert als die  $\text{TiO}_2$ -Elektrode. Der höchste gemessene Photostrom wurde dementsprechend bei der  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Elektrode bei 1,5 V vs. Pt beobachtet und beträgt 0,49 mA/cm<sup>2</sup>. Wird in der 2-Elektroden-Anordnung ein Potential von 0 V vs. Pt angelegt, fließt in der Elektrolysezelle nur noch der Kurzschlussstrom. Dieser beträgt für  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  unabhängig von der Beleuchtung der Photoelektrode  $-0,095$  mA/cm<sup>2</sup>. Bei  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  beträgt der Kurzschlussstrom im Dunkeln  $-0,037$  mA/cm<sup>2</sup> und unter Beleuchtung  $-0,126$  mA/cm<sup>2</sup>. Folglich erzeugt die  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektrode ohne eine Spannung und nur mit Solarlicht einen anodischen Photostrom von 0,089 mA/cm<sup>2</sup>. Das bedeutet, dass

der Abbau von Methanol zu  $\text{CO}_2$  und Wasserstoff in der  $\text{TiO}_2$ -Pt-Zelle auch ohne eine Hilfsspannung realisiert werden kann.

Der gemessene Photostrom in den CLV-Messungen wurde in den vorherigen Kapiteln den entsprechenden Produkten des Methanolabbaus zugeordnet. Daher kann auch in den vorliegenden Messungen davon ausgegangen werden, dass im Anodenraum hauptsächlich Methanol über die Zwischenstufen Formaldehyd und Ameisensäure zu Kohlenstoffdioxid oxidiert wird und im Kathodenraum Wasserstoff aus Protonen entsteht. Als Nebenprodukt wird im Anodenraum zusätzlich noch Sauerstoff entstehen.

Bei dem Potential von 1,5 V vs. Pt wurde auf der  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Elektrode auch ein beträchtlicher Dunkelstrom gemessen, welcher ca. 17 % der Gesamtstromdichte von  $0,59 \text{ mA/cm}^2$  ausmacht (Abbildung 50). Allerdings zeigt auch die  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektrode einen entsprechenden Dunkelstrom, der wie bei  $\text{WO}_3$  mit steigendem Potential ansteigt. Aufgrund dieses Verhaltens ist es sehr wahrscheinlich, dass es sich bei dem Dunkelstrom um kapazitive Ströme handelt. Das heißt, dass sich eine elektrolytische Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche angereichert hat. Infolge der Potentialänderung der Elektrode kommt es zu einem Stromfluss ohne Ladungsdurchtritt. Um auszuschließen, dass der Dunkelstrom durch die Auflösung der Photoelektroden bedingt ist, wurden CA-Langzeitmessungen bei 1 V vs. Pt über 2,5 Stunden gemacht. Die Messungen, mit denen die Stabilität des Photostroms untersucht werden kann, sind in Abbildung 51 dargestellt.



**Abbildung 51:** Stromdichte-Zeit-Kurven von CA-Messungen von  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  (links) und  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  (rechts) Photoelektroden über 150 Minuten bei 1 V vs. Pt externem Potential. Die Stromdichten wurden unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (300 W) mit AM 1.5G-Filter gemessen. Während der Messung wurde die Lichteinstrahlung auf die Photoanode von einer Blende mit einer Frequenz von 20 mHz an- und ausgeschaltet (CLV). Im Anodenraum wurde 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 10 Vol.-% Methanol ( $\sim 2 \text{ mol/L}$ ) und im Kathodenraum reine 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt eingesetzt. Die Messung wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt. Als Membran zwischen den Halbzellen wurde eine Nafion-Membran eingesetzt.

Die CA-Messungen bei 1 V vs. Pt zeigen, dass die Photoelektroden unter den gegebenen Reaktionsbedingungen stabil sind. Zwar fällt der Photostrom zu Beginn der Messungen mit der Zeit etwas ab, aber nach ungefähr 80 Minuten bzw. ca. 120 Minuten erreichen die  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ - bzw.  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektroden einen stationären Zustand und konstante Photoströme resultieren. Das gleiche gilt für die Dunkelströme auf beiden Elektroden, die ebenfalls mit der Zeit abnehmen. Sind die gemessenen Dunkelstromdichten am Anfang

der Messung noch so hoch wie in der CLV-Messung (Abbildung 50), sinken sie bis zum Ende der CA-Messung auf  $6,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $\text{WO}_3/\text{Ti}$ ) bzw.  $2,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ ) ab. Aus diesem Grund kann die Auflösung der Halbleiterfilme auf den Elektroden ausgeschlossen werden. Das heißt, die Dunkelströme aus der CLV-Messung (Abbildung 50) haben einen kapazitiven Ursprung.

Zusammenfassend zeigen die vorgestellten photoelektrochemischen Untersuchungen, dass die kaltgasgespritzten  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoanoden auch in einer Zweikammer-Photoelektrolysezelle mit Membran eingesetzt werden können. Allerdings sollte die Zelle mit einer externen Hilfsspannung von mindestens 0,8 V unter Solarlichtbestrahlung betrieben werden. In einer Photoelektrolysezelle ohne Hilfsspannung oder mit geringem externem Potential ist die  $\text{TiO}_2$ -Photoanode die bessere Wahl.

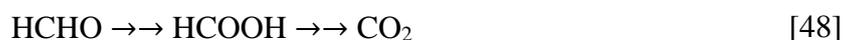
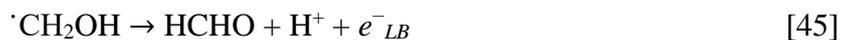
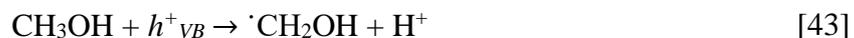
## 5. Diskussion

In diesem Kapitel werden die zuvor vorgestellten Ergebnisse zusammengefasst, interpretiert und diskutiert. Thematisch findet hierzu eine Aufteilung in die drei Bereiche „Mechanismus der anodischen Oxidation von Methanol“, „Einfluss der Metall-Halbleiter-Grenzflächen“ und „Bewertung und Vergleich der Aktivität der WO<sub>3</sub>-Photoelektroden“ statt. Im ersten Themengebiet werden die gewonnenen Ergebnisse in Bezug zu dem literaturbekannten photokatalytischen Abbaumechanismus von Methanol gesetzt und mit der Elektrooxidation von Methanol verglichen. Nachfolgend wird im zweiten Abschnitt auf die Besonderheiten und den Einfluss des Metallsubstrats auf die photoelektrochemische Aktivität der Photoelektroden eingegangen. Zum Abschluss des Diskussionskapitels folgen eine Bewertung und ein Vergleich der Aktivitäten der kaltgasgespritzten WO<sub>3</sub>-Photoelektroden aus dieser Arbeit mit dem ebenfalls untersuchten TiO<sub>2</sub>-Benchmark und mit Resultaten von WO<sub>3</sub>-Elektroden aus der Literatur.

### 5.1 Mechanismus der anodischen Oxidation von Methanol

#### 5.1.1 Photoelektrochemischer Abbau von Methanol

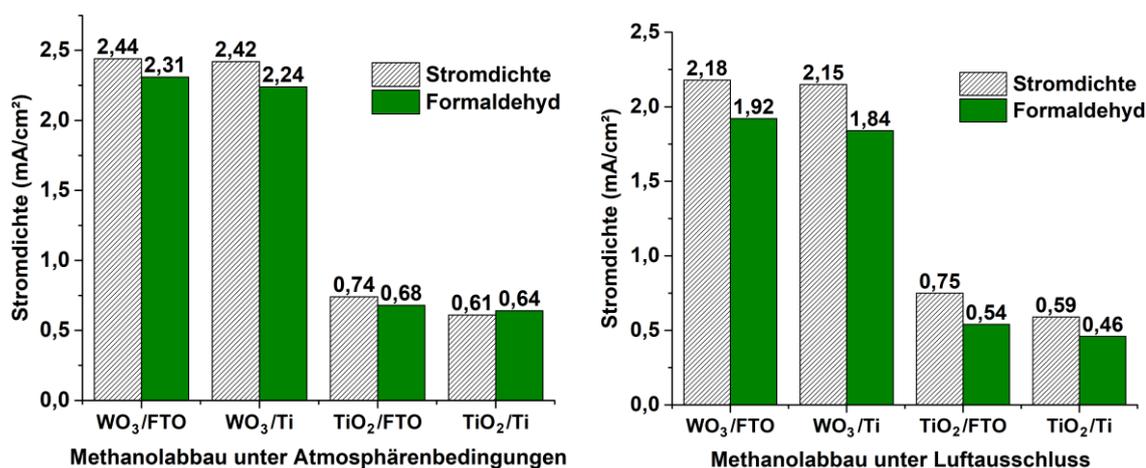
Der photokatalytische Methanolabbau folgt einem bekannten Reaktionsmechanismus, welchem auch der photoelektrochemische Methanolabbau folgen sollte. Die größten Unterschiede der PEC zu einem klassischen photokatalytischen System sind die räumliche Auftrennung von Oxidations- und Reduktionsreaktion und das angelegte externe Potential. Das Letztere sorgt in der photoelektrochemischen Zelle für eine effektivere Ladungsträgerseparierung auf der Photoelektrode. In diesem Abschnitt werden die erhaltenen Ergebnisse für die photoelektrochemische Methanoloxidation im Zusammenhang mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus (aus Kapitel 2.5) diskutiert. Hier sind noch einmal ein paar der wichtigsten Reaktionen aus dem Reaktionsmechanismus aufgeführt (siehe Abbildung 10):



Das grundsätzliche Prinzip des in Kapitel 2.5 gezeigten Oxidationsmechanismus ist, dass Methanol über die Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure zu CO<sub>2</sub> reagiert. Der erste Schritt zur Überprüfung des Reaktionsmechanismus war die Untersuchung der

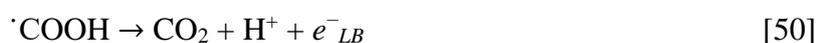
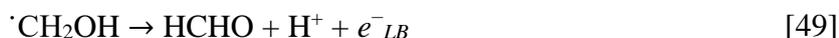
photoelektrochemischen Stromdichte, die jeweils für die Oxidation von Methanol, Formaldehyd und Ameisensäure verantwortlich ist. Dabei wurde für die  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden gefunden, dass das Photostrom-Anfangspotential und die Stromdichte unter AM 1.5G-Beleuchtung für die Oxidation der jeweiligen Substanzen nahezu identisch ist (Abbildung 33). Das bedeutet, dass aus einer photoelektrochemischen Strom-Spannungs-Kennlinie für die Methanoloxidation nicht ersichtlich ist, ob an der  $\text{WO}_3$ -Halbleiteroberfläche gerade Methanol, Formaldehyd oder Ameisensäure oxidiert wird. Außerdem zeigen die identischen Kurvenverläufe, dass der Reduktionsprozess an der Platin-Gegenelektrode potentialbestimmend ist und es sich in allen drei Fällen um die gleiche Reduktionsreaktion (Wasserstoffentwicklung, Gleichung 47) handelt.

Die Ergebnisse aus der Produktanalyse bestätigen, dass die entsprechenden Zwischenprodukte bei der Methanoloxidation gebildet werden. Beide Intermediate der  $\text{CO}_2$ -Bildung konnten in dem Elektrolyten nachgewiesen werden. In den kurzzeitigen PEC-Messungen (10 – 20 Minuten) aus den Kapiteln 4.3.4 und 4.4.1 ist dabei vor allem Formaldehyd das Hauptprodukt der Methanoloxidation an  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden, wie die Abbildung 52 zeigt.

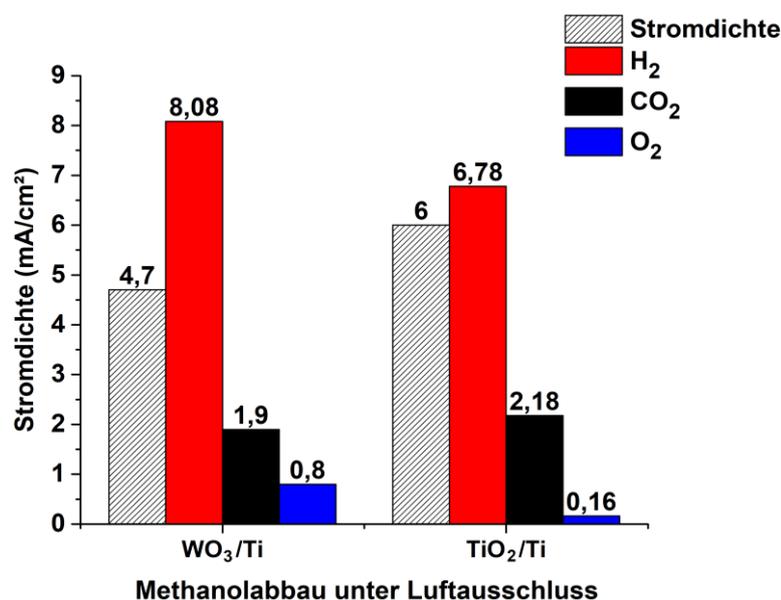


**Abbildung 52:** Balkendiagramme der gemessenen Stromdichte (weiß-strukturierte Balken) im Vergleich zu der Stromdichte, die für die Zwei-Elektronen-Oxidation von Methanol zu Formaldehyd geflossen ist (grüne Balken). Links sind die Stromdichten für den Methanolabbau an der Luft (Kapitel 4.3.4) und rechts die Stromdichten in dem 10-minütigen Experiment für den Methanolabbau unter Luftausschluss (Kapitel 4.4.1) dargestellt. Die Belichtungsintensität bei dem Experiment (AM 1.5G) betrug  $I_{250} - I_{500} = 14 \text{ mW/cm}^2$ . Die Stromdichten der grünen Balken sind mithilfe der FARADAY'schen Effizienzen berechnet wurden.

In dem luftgesättigten System konnten im Schnitt ca. 94 % des Photostroms auf die Zweielektronenreaktion von Methanol zu Formaldehyd zurückgeführt werden (FARADAY'sche Effizienz). Im Argon-gesättigten System sinkt die  $\eta_{FE}$  auf Werte von ungefähr 87 %, da Sauerstoff in diesem System nicht als zusätzliches Oxidationsmittel zur Verfügung stand (Gleichung 46). Formaldehyd kann dann aus dem Hydroxymethyl-Radikal lediglich über die Injektion eines Elektrons in das Leitungsband des Halbleiters gebildet werden („current doubling“, Gleichung 45). Dieser Effekt tritt in einem sauerstofffreien System bei zwei der drei Radikal-Intermediate auf:



In PEC/MS-Experimenten unter Luftausschluss wurden die gasförmigen Produkte des photoelektrochemischen Methanolabbaus untersucht (Kapitel 4.4.2). Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Abbildung 53 dargestellt. Die Messungen mit der  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode wurden sowohl für den kurzzeitigen (15 min) als auch für die langzeitigen (3 h) Methanolabbau durchgeführt. In dem PEC/MS-Kurzzeitexperiment (Abbildung 53) wurde auf der Seite der Reduktionsprodukte eine FARADAY'sche Effizienz von  $\eta_{FE} = 172\%$  für die Wasserstoffproduktion gefunden. Dieser Wert bestätigt, dass der „current doubling“-Effekt in diesem System auftritt (Gleichungen 49 und 50). Auf der Seite der Oxidationsprodukte konnten insgesamt ca. 57 % der gemessenen Stromdichte auf die Bildung der gasförmigen Produkte Sauerstoff ( $\eta_{FE} = 17\%$ ) und Kohlenstoffdioxid ( $\eta_{FE} = 40\%$ ) zurückgeführt werden. Die restlichen 43 % der Stromdichte sind wahrscheinlich auf die Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure zurückzuführen. Damit ergibt sich eine unterschiedliche Produktausbeute im Vergleich zum PEC-Kurzzeitexperiment unter Luftausschluss aus Abbildung 52 (mit Formaldehyd  $\eta_{FE} = 87\%$ ). Dieses Ergebnis könnte auf die um 1/3-längere Reaktionszeit und die insgesamt höheren Stromdichten bei diesen Experimenten zurückzuführen sein.



**Abbildung 53:** Balkendiagramm der gemessenen Stromdichten (weiß-strukturierte Balken) im Vergleich zu der Stromdichte, die für die Bildungsreaktionen von  $\text{H}_2$  (rote Balken),  $\text{CO}_2$  (schwarze Balken) und  $\text{O}_2$  (blaue Balken) geflossen ist. Die Stromdichten für den Methanolabbau wurden in dem 15-minütigen PEC/MS-Experiment unter Luftausschluss gemessen (Kapitel 4.4.2). Die Belichtungsintensität bei dem Experiment betrug  $I_{250} - I_{500} = 33 \text{ mW/cm}^2$ . Die Stromdichten der roten, schwarzen und blauen Balken sind mithilfe der FARADAY'schen Effizienzen berechnet wurden.

Dass die restliche Stromdichte bei der PEC/MS-Messung mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls auf die Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure zurückzuführen ist, zeigt das Langzeitexperiment, bei welchem neben den typischen Produktgasen auch die Bildungsraten an Formaldehyd und Ameisensäure detektiert wurden. Zwar konnten die Bildungsraten dieser beiden Zwischenprodukte nicht quantifiziert werden, aber es zeigte sich, dass Formaldehyd direkt mit dem Start der Beleuchtung und dem Anlegen des Potentials von 1 V vs. NHE als Produkt beim Methanolabbau anfällt. Ameisensäure hingegen wird erst ab einer Reaktionszeit von 5 Minuten im Gasstrom detektiert, was wahrscheinlich mit der geringeren Flüchtigkeit und der höheren Löslichkeit der Ameisensäure (Dampfdruck: 4,46 kPa; Löslichkeit: 21,7 mol/L) im Vergleich zum

Formaldehyd (Dampfdruck: 435,7 kPa; Löslichkeit: 13,3 mol/L) zusammenhängt. Erst ab ca. 25 Minuten steigt die Bildungsrate von Ameisensäure stark an, was erklären würde, weshalb in den Kurzzeitexperimenten < 20 min immer Formaldehyd das Hauptprodukt der photoelektrochemischen Oxidation ist (entsprechend der FARADAY'schen Effizienzen).

Im Vergleich zum PEC/MS-Kurzzeitexperiment wurden bei der dreistündigen Messung außerdem höhere FARADAY'sche Effizienzen für die Kohlenstoffdioxidbildung (+ 25 %) und für die Bildung von Sauerstoff (+ 12 %) gefunden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Stoffbilanz im Elektrolyten mit fortlaufender Reaktionszeit vom Edukt Methanol immer weiter auf die Seite der Zwischen- und Endprodukte verschiebt. Dem entsprechend steigen die Bildungsraten der Oxidationsprodukte Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff bis zum Ende des PEC-Experiments immer weiter an. Lediglich die Bildungsrate von Wasserstoff (auf Platin) als Reduktionsprodukt scheint, trotz ihrer Abhängigkeit von der Gasblasenbildung, über das PEC/MS-Experiment konstant zu sein.

Zudem zeigen die  $\text{WO}_3$ -Ergebnisse dieser Arbeit im Gegensatz zu den Ergebnissen von NIEDERBERGER *et al.*, dass die Oxidation von Wasser zu  $\text{O}_2$  signifikant zur Stromdichte beiträgt.<sup>119</sup> In dem Langzeitexperiment konnten fast 30 % der Stromdichte auf die Sauerstoffbildung zurückgeführt werden. In einem System zum Methanolabbau ist die Wasseroxidation eine unerwünschte Nebenreaktion, weil auf der Halbleiteroberfläche potentielle Adsorptionsplätze für Methanolmoleküle blockiert werden. Allerdings bedeuten die Ergebnisse gleichzeitig, dass die hier vorgestellten kaltgasgespritzten  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektroden ebenfalls in einem System zur photoelektrochemischen Wasserspaltung eine Anwendung als Photoanoden finden könnten.

Zusammenfassend zeigen die durchgeführten Messungen, dass der photoelektrochemische Abbaumechanismus von Methanol auf einer  $\text{WO}_3$ -Photoelektrode analog zu dem gezeigten photokatalytischen Mechanismus in Kapitel 2.5 abläuft. Die Abbildung 10 zeigt den ersten Reaktionsschritt von Methanol zu Formaldehyd im Detail. Die nachfolgenden Oxidationsmechanismen von Formaldehyd zu Ameisensäure und von Ameisensäure zu Kohlenstoffdioxid laufen in gleicher Weise ab.<sup>96,97</sup> Vor allem die Bildungsraten von Kohlenstoffdioxid sind für eine Anwendung der  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden vielversprechend, da sie zeigen, dass der Methanolabbau nicht schon bei einem der Zwischenprodukte endet, sondern Methanol komplett bis zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird.

### 5.1.2 Vergleich mit der Elektrooxidation von Methanol

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von kaltgasgespritzten  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden für eine mögliche Anwendung zum anodischen Methanolabbau. Dabei soll in diesem Kapitel diskutiert werden, ob die Photooxidation von Methanol Vorteile gegenüber der Elektrooxidation von Methanol bietet. Daher wird in diesem Abschnitt der Mechanismus der Elektrooxidation von Methanol mit dem photoelektrochemischen Mechanismus verglichen. Die anodische Oxidation von Methanol (im Dunkeln) wird schon seit einigen

Jahrzenten untersucht, um eine mögliche Anwendung von DMFCs (engl.: „*Direct Methanol Fuel Cells*“) voranzutreiben. Einer der Gründe dafür ist die hohe freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ = 702,5 \text{ kJ/mol}$  der Oxidationsreaktion:<sup>55</sup>



Das reversible Ruhepotential der Reaktion liegt bei 0,015 V vs. NHE.<sup>55</sup> Problematisch sind jedoch die benötigten Überspannungen für den anodischen Methanolabbau. Selbst für die Elektrokatalysatoren Platin und Pt/Ru-Legierungen liegen die Überspannungen bei 550 mV bzw. 350 mV.<sup>55</sup> Das Anfangspotential für die elektrochemische Methanoxidation (im Dunkeln) auf der WO<sub>3</sub>/Ti-Elektrode beträgt aufgrund von kinetischen Überspannungseffekten sogar 1,4 V vs. NHE (Abbildung 33). Vergleichbar hohe Überspannungen für die Dunkeloxidation von Methanol sind auch schon von KAMAT *et al.* für TiO<sub>2</sub>-Photoanoden beobachtet wurden.<sup>167</sup> Die elektrochemische Oxidation von Methanol (Reaktionsgleichung 51) erfordert einen Mehrelektronentransfer, der an einem Elektrokatalysator wie Platin im Vergleich zu einem Metalloxid-Halbleiter wie WO<sub>3</sub> deutlich bevorzugt abläuft (vergl. Kapitel 2.5), was eine Erklärung für die hohe Überspannung der Elektrooxidation von Methanol am Halbleiter sein kann. Nach den thermodynamischen Berechnungen von NØRSKOV *et al.* für die Oxidation von Wasser, sind Ein- und Zwei-Elektronenreaktionen (zu  $\cdot\text{OH}$  bzw. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) an den Halbleiteroberflächen von TiO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub> die bevorzugten Oxidationsreaktionen, während Elektrokatalysatoren wie IrO<sub>2</sub> und RhO<sub>2</sub> eine höhere Triebkraft für die Vier-Elektronen-Oxidation von Wasser zu O<sub>2</sub> aufweisen.<sup>74</sup>

Ein Vorteil der photoelektrochemischen Oxidation von Methanol sind die geringen Überspannungen für den Methanolabbau unter Bestrahlung. Durch die hohe Oxidationskraft der photogenerierten Löcher müssen bei TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden kein externes Potential und bei WO<sub>3</sub>-Photoelektroden nur ein geringes Potential von ungefähr 300 mV vs. NHE angelegt werden, um den Methanolabbau zu CO<sub>2</sub> zu starten.<sup>38,167</sup> Diese Effekte lassen sich wahrscheinlich auf die verschiedenen Reaktionsmechanismen der Methanoxidationen im Dunkeln und unter Bestrahlung zurückführen.

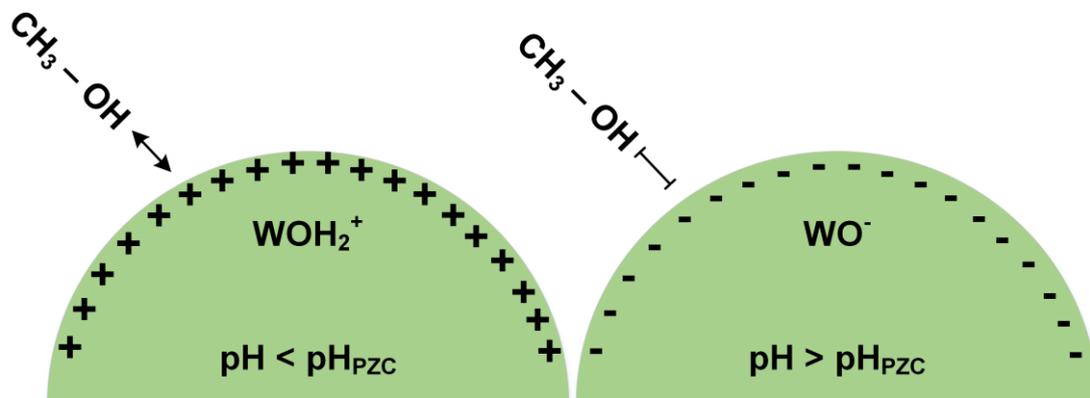
Beim elektrokatalytischen Abbaumechanismus von Methanol an einer Platinoberfläche im sauren Medium gibt es deutliche Unterschiede im Vergleich zu dem photoelektrochemischen Methanolabbau an einer Halbleiteroberfläche (Abbildung 10). Mithilfe der FTIR-Spektroskopie konnte an einer Pt(111)-Elektrode nachgewiesen werden, dass der Oxidationsmechanismus von Methanol im Sauren zu einem erheblichen Anteil über adsorbiertes Kohlenmonoxid abläuft, welches über das Kohlenstoffatom an das Platin gebunden ist.<sup>171</sup> Als mögliche Bildungsreaktionen für das CO<sub>ad</sub> werden die folgenden Reaktionen angegeben:<sup>55</sup>



Das adsorbierte CO wird im Anschluss über den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus mit zwei adsorbierten OH-Spezies zu CO<sub>2</sub> unter der Bildung von Wasser oxidiert.<sup>172</sup> In dem Potentialbereich der Methanoxidation von 0,4 – 0,7 V vs. NHE ist die

Weiteroxidation von CO zu CO<sub>2</sub> der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die daraus resultierende Akkumulation des Kohlenmonoxids auf der Platinoberfläche führt zu einer Reduzierung der aktiven Katalysatorfläche und wirkt somit als Katalysatorgift.<sup>173,174</sup> Dies wird als einer der Gründe angesehen, weshalb es noch keine technische Anwendung für eine DMFC gibt.

Im Gegensatz zum elektrokatalytischen Reaktionsmechanismus ist nach CHEN *et al.* das Methanol im photokatalytischen bzw. photoelektrochemischen Mechanismus über das Sauerstoffatom an die Halbleiteroberfläche gebunden,<sup>85</sup> was eine Erklärung für die Unterschiede in den beiden Oxidationsmechanismen von Methanol darstellen kann. Auch die Oberflächenchemie von Wolframtrioxid deutet auf eine Adsorption des Methanols über das Sauerstoffatom hin. Die Wolfram- und Sauerstoffatome an der Oberfläche des Halbleiters besitzen eine freie Valenz an der Moleküle aus dem Elektrolyten dissoziativ adsorbiert werden können. Dieses Adsorptionsgleichgewicht zwischen der Halbleiteroberfläche und der Lösung ist vom pH-Wert abhängig, wie in Abbildung 54 gezeigt ist.



**Abbildung 54:** Oberflächenladung von Halbleiterpartikeln bei verschiedenen pH-Werten. Der  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  von  $\text{WO}_3$  liegt bei 2.<sup>175</sup> Unterhalb des  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  wird die Halbleiteroberfläche aus  $\text{WOH}_2^+$ -Spezies gebildet (links) und oberhalb des  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  befinden sich  $\text{WO}^-$ -Spezies an der Oberfläche. Die Oberflächenladung von  $\text{TiO}_2$  verhält sich analog mit einem  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  von 6,6.<sup>176</sup> Es sind die attraktiven (links) und repulsiven (rechts) Wechselwirkungen der Halbleiteroberfläche mit der OH-Gruppe des Methanols in Lösung gezeigt.<sup>177</sup>

Der Wert, an dem die Oberfläche der Halbleiterpartikel ungeladen ist, wird durch den  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (engl.: „Point of Zero Charge“) angegeben. Dieser liegt bei  $\text{WO}_3$  bei einem pH-Wert von 2.<sup>175</sup> Unterhalb des  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  ist die Oberfläche positiv und oberhalb des  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  negativ geladen. Die Messungen zum Methanolabbau in dieser Arbeit wurden bei pH-Werten unterhalb von 2 durchgeführt. Bei diesen pH-Werten sind die Oberflächen von  $\text{WO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  positiv geladen.<sup>175,176</sup> Dadurch ist eine Adsorption des Methanols über das Sauerstoffatom der Alkoholgruppe als Zentrum für die negative Ladung im Methanolmolekül aufgrund von attraktiven Wechselwirkungen zum  $\text{WOH}_2^+$  bzw.  $\text{TiOH}_2^+$  an der Halbleiteroberfläche wahrscheinlicher.<sup>177</sup> Folglich werden im radikalischen Reaktionsmechanismus der photokatalytischen Methanoloxidation mit großer Wahrscheinlichkeit keine Intermediate wie CO gebildet, welche die Photokatalysatoroberfläche blockieren (d.h. keine Katalysatorgifte), was für eine technische Anwendung von Vorteil ist.

Im Vergleich zur Photooxidation werden bei der Elektrooxidation von Methanol auf Platin allerdings höhere Stromdichten erreicht. Bei einem externen Potential von ca. 0,6 V vs. NHE werden mit Platin in 1 M CH<sub>3</sub>OH/1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konstante Stromdichten von rund 10 mA/cm<sup>2</sup> erreicht.<sup>178</sup> Das bedeutet für die reine Aktivität der Umsetzung von Methanol zu CO<sub>2</sub>, dass die Elektrooxidation auf Pt-basierten Anoden effektiver ist als die Photooxidation auf WO<sub>3</sub>-Photoanoden. Die Vorteile der WO<sub>3</sub>-Photoelektroden gegenüber Platin liegen in den Anschaffungskosten des Katalysators. Nach der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe lag der Preis für WO<sub>3</sub>-Erz im Jahr 2016 bei ca. 9.700 \$/kg. Für die gleiche Menge an Platin hätten zur selben Zeit umgerechnet ca. 31.500 \$ gezahlt werden.

## 5.2 Einfluss der Metall-Halbleiter-Grenzflächen

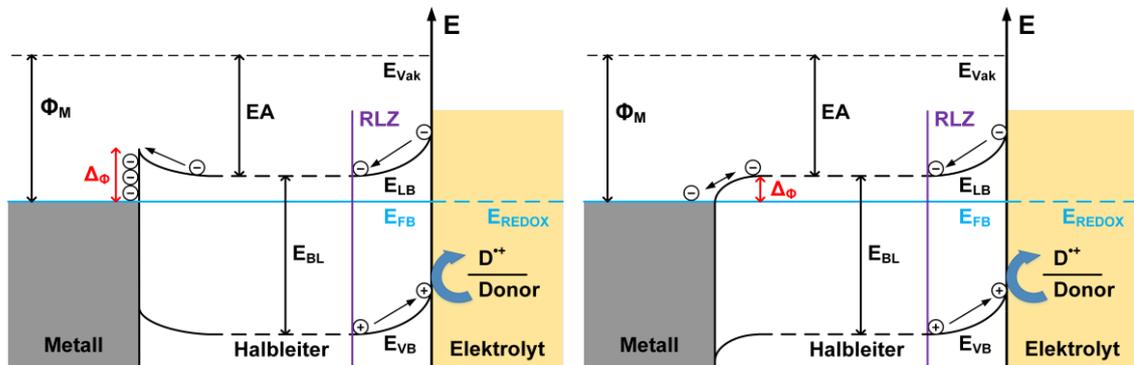
### 5.2.1 Einfluss der Metall-Halbleiter-Grenzflächen auf die Aktivität der Photoelektrode

Zeitaufgelöste Untersuchungen haben ergeben, dass photogenerierte Ladungsträger in Halbleitern wie WO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> innerhalb weniger Nanosekunden rekombinieren, wenn sie nicht z.B. durch ein elektrisches Feld voneinander separiert werden.<sup>179</sup> In einer photoelektrochemischen Zelle sind die Bandverbiegung und das angelegte Potential die Triebkraft der Ladungsträgerseparierung.<sup>180</sup> Alle in dieser Arbeit untersuchten Photoelektroden besitzen eine Bandverbiegung an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche und an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche. In diesem Kapitel wird diskutiert, welchen Einfluss die verschiedenen Grenzflächen der WO<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden auf die Ladungsträgerrekombination haben.

Die Bandverbiegung an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche hängt vor allem von der Austrittsarbeit des Substratmetalls und des Halbleiters ab. In den Fällen von WO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> können anstatt der Austrittsarbeiten auch die Elektronenaffinitäten herangezogen werden, da die entsprechenden Werte für n-Halbleiter nahezu identisch sind. Die kaltgasgespritzten Elektroden wurden mit Titanmetallsubstraten hergestellt, die eine Austrittsarbeit von  $\Phi_M = 4,33$  eV aufweisen.<sup>44</sup> Die Siebdruck-Elektroden besitzen FTO-Substrate mit einer Austrittsarbeit von  $\Phi_M = 5,0$  eV.<sup>181</sup> Die Elektronenaffinitäten von WO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> wurden von BUTLER *et al.* mit 5,13 eV bzw. 4,33 eV ermittelt.<sup>45</sup>

Aus diesen Werten ergibt sich für die kaltgasgespritzte WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode ein Metall-Halbleiter-Kontakt mit einer SCHOTTKY-Barriere von  $\Delta\phi \approx 0,8$  eV.<sup>24</sup> Für die TiO<sub>2</sub>-Ti-Grenzfläche wird in der Literatur ebenfalls ein SCHOTTKY-Kontakt angenommen.<sup>182,183</sup> Entsprechend der Differenz zwischen der Austrittsarbeit von Ti und der Elektronenaffinität von TiO<sub>2</sub> ( $\Delta\phi \approx 0$  eV) ist eine SCHOTTKY-Barriere an der Grenzfläche praktisch nicht vorhanden, viel eher müsste dort ein OHM'scher Kontakt (d.h. keine Barriere) vorliegen. Zur Herstellung der Siebdruck-Elektroden wurden FTO-Substrate verwendet. Aus der entsprechenden Austrittsarbeit ergeben sich SCHOTTKY-Barrieren von  $\Delta\phi \approx 0,13$  eV für WO<sub>3</sub>/FTO und  $\Delta\phi \approx 0,67$  eV für TiO<sub>2</sub>/FTO. Damit ergibt sich die Situation, dass an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche der siebgedruckten WO<sub>3</sub>-

Photoelektrode nur eine geringe Potentialbarriere vorhanden ist, während die  $\text{TiO}_2$ -Elektrode eine etwas höhere SCHOTTKY-Barriere aufweist. Die Energiediagramme für die beiden möglichen Kontaktarten an den Phasengrenzflächen sind in Abbildung 55 gezeigt.

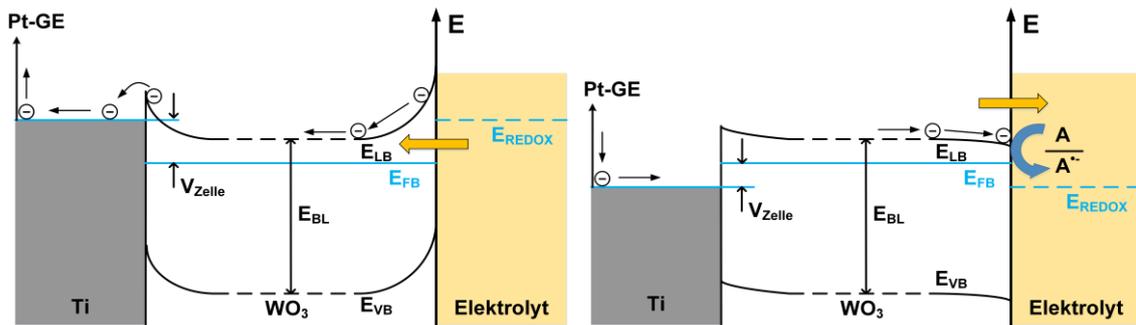


**Abbildung 55:** Energiediagramme für n-Halbleiter/Ti-Photoelektroden unter Beleuchtung nach der Einstellung des Gleichgewichts der FERMI-Niveaus ( $E_{FB}$ ) von Metall, Halbleiter und Elektrolyt. Für die Metall-Halbleiter-Grenzfläche ist links ein SCHOTTKY-Kontakt und rechts ein OHM'scher Kontakt (keine Potentialbarriere) dargestellt. Die Bandverbiegung an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche ist typisch für n-Halbleiter.  $\Phi_M$  ist die Austrittsarbeit des Metalls,  $EA$  ist die Elektronenaffinität des Halbleiters und  $RLZ$  stellt die Raumladungszone an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche dar. Für die  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ - und  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ -Phasengrenzen werden SCHOTTKY-Kontakte mit einer Potentialbarriere erwartet. Für die  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ - und  $\text{WO}_3/\text{FTO}$ -Grenzflächen werden praktisch keine Potentialbarrieren vermutet, was einem OHM'schen Kontakt entsprechen würde. An der Oberfläche der n-Halbleiter oxidieren die photogenerierten Löcher einen Elektronendonator  $D$ .

Der Einfluss der Metall-Halbleiter-Phasengrenze auf die photokatalytische Aktivität wurde bereits in der Literatur diskutiert.<sup>184,185</sup> DAI *et al.* untersuchten den Elektronentransfer in einem  $\text{TiO}_2$ -Film sowohl auf metallischen als auch auf ITO-Glas Substraten (ITO = Indiumzinnoxid).<sup>184</sup> Die Autoren führten die verschiedenen photokatalytischen Aktivitäten auf die unterschiedlichen Metall-Halbleiter-Grenzflächen zurück. Im Falle eines OHM'schen Kontakts existiert keine Potentialbarriere an der Grenzfläche und die Elektronen können sich frei zwischen dem Metall und dem Halbleiter bewegen. Ähnliche Situationen können für die  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ - und  $\text{WO}_3/\text{FTO}$ -Grenzflächen angenommen werden. Aufgrund einer solchen Phasengrenze wäre die Rekombinationsrate im Halbleiter erhöht und damit die photokatalytische Aktivität erniedrigt, weil sich die Ladungsträger vom Metall zum Halbleiter bewegen können. Auf der anderen Seite erhöht eine SCHOTTKY-Barriere an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche die photokatalytische Aktivität durch eine effektivere Ladungsträgerseparierung. Die Migration von Elektronen aus dem Metall zum Halbleiter ist energetisch inhibiert. Folglich sollten die Lebensdauern der photogenerierten Ladungsträger länger bzw. die Rekombinationsraten geringer sein. Solche Situationen mit höherer Potentialbarriere werden für die  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ - und  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ -Elektroden angenommen. Beim Vergleich der photoelektrochemischen IPCE-Werte und der CLV Aktivitäten für den Methanolabbau werden dieselben Trends wie bei DAI *et al.* für die Metall-Halbleiter-Grenzflächen beobachtet.<sup>184,185</sup> Die  $\text{WO}_3$ - und  $\text{TiO}_2$ -Photoelektroden mit SCHOTTKY-Barrieren weisen höhere photoelektrochemische Aktivitäten für den Methanolabbau auf als die entsprechenden Photoelektroden mit geringen Potentialbarrieren bzw. OHM'schen Kontakten. Das heißt, die Photoelektroden von  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  zeigen eine höhere Aktivität als die  $\text{WO}_3/\text{FTO}$ -Elektroden und die Photoelektroden von  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$  zeigen eine höhere Aktivität als die  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Elektroden (Abbildungen 31 und 37).

In einem photoelektrochemischen System müssen die Eindringtiefe des einfallenden Lichts in den Halbleiter, die Breite der Raumladungszone und die Filmdicke der Halbleiterelektroden ebenfalls als Faktoren betrachtet werden. Die optische Eindringtiefe ( $1/\alpha$ ) ist wellenlängenabhängig. Für den Halbleiter  $\text{WO}_3$  beträgt sie  $1\ \mu\text{m}$  bei  $380\ \text{nm}$ ,  $2,2\ \mu\text{m}$  bei  $420\ \text{nm}$  und  $4,5\ \mu\text{m}$  bei  $440\ \text{nm}$ .<sup>27</sup> Die Eindringtiefen von UV-Licht der Wellenlänge  $350\ \text{nm}$  in  $\text{TiO}_2$  ist vergleichbar mit  $1/\alpha = 2\ \mu\text{m}$ .<sup>186</sup> Damit entsprechen die Eindringtiefen des nutzbaren Lichts in etwa den Schichtdicken der kaltgasgespritzten Halbleiterfilme von  $1 - 10\ \mu\text{m}$  mit einer mittleren Schichtdicke von  $2,9\ \mu\text{m}$ .<sup>30,31</sup> Die Siebdruckelektroden von  $\text{TiO}_2$  haben mit  $2,9\ \mu\text{m}$  ebenfalls eine vergleichbare Schichtdicke,<sup>121</sup> während die siebgedruckten  $\text{WO}_3$ -Filme eine deutlich geringe Dicke von ungefähr  $0,55\ \mu\text{m}$  aufweisen (Abbildung 20). Auf diese Weise kann mit Ausnahme der  $\text{WO}_3/\text{FTO}$ -Elektrode sichergestellt werden, dass das gesamte einfallende und nutzbare Licht von den Halbleiterfilmen und nicht von den Elektrodensubstraten absorbiert wird. Allerdings wird dieser „Nachteil“ der  $\text{WO}_3/\text{FTO}$ -Photoelektrode eher gering ausfallen, denn trotz der vergleichsweise hohen optischen Eindringtiefen können nur ein Bruchteil der photogenerierten Ladungsträger in  $\text{TiO}_2$  und  $\text{WO}_3$  für die Redoxreaktionen verwendet werden. Der Grund dafür sind geringe Ladungsträgermobilitäten und kurze Diffusionslängen, die zu einer hohen Rekombinationsrate in den beiden Halbleitern führen.<sup>24,179</sup> Auch wenn die Mobilität der Löcher in  $\text{WO}_3$  ( $\mu = 10\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ )<sup>24</sup> ca. 20-mal so groß ist wie die Mobilität der Löcher in  $\text{TiO}_2$  ( $\mu = 0,5\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ )<sup>59</sup> sind es hauptsächlich die Ladungsträger, welche in der Raumladungszone generiert wurden, die zu dem gemessenen Photostrom beitragen. Die Breite der Raumladungszone in  $\text{WO}_3$  beträgt  $0,75\ \mu\text{m}$  (bei einer moderaten Donordichte von  $N_D = 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ ), was im Bezug zur Schichtdicke der Kaltgaselektroden und der optischen Eindringtiefe vergleichsweise gering ist.<sup>27</sup> Alle  $\text{WO}_3$ -Elektroden aus dieser Arbeit weisen zudem höhere Donordichten als  $N_D = 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$  auf, was bedeutet dass die tatsächlichen Raumladungszone noch kleiner sind. Aus diesem Grund ist der Einfluss der Bandverbiegung an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche auf die Ladungsträgerseparierung als eher gering einzuschätzen.<sup>187</sup> Lediglich im Fall der  $\text{WO}_3/\text{FTO}$ -Photoelektrode kann die geringe Potentialbarriere an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche (OHM'scher Kontakt) aufgrund der geringen Filmdicke der mögliche Grund für die geringere photoelektrochemische Aktivität im Vergleich zur  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode sein.

Entscheidend für die Separation der photogenerierten Ladungsträger in einer photoelektrochemischen Zelle ist das elektrische Feld durch die angelegte Spannung. Die entsprechenden Energiediagramme für eine  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode unter dem Einfluss eines externen Potentials sind schematisch in Abbildung 56 dargestellt.



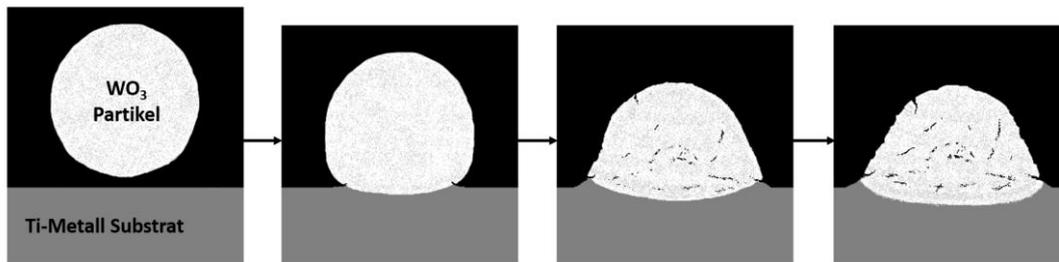
**Abbildung 56:** Vereinfachte Energiediagramme für  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektroden unter Beleuchtung von Metall, Halbleiter und Elektrolyt. Links ist die energetische Situation für eine angelegte Rückwärts- oder Sperrvorspannung gezeigt. Rechts ist die energetische Situation für eine angelegte Vorwärts- oder Durchlassspannung gezeigt. Der gelbe Pfeil zeigt die anodische (links) bzw. kathodische (rechts) Hauptflussrichtung des elektrischen Stroms ( $e^-$ ) an.  $V_{\text{Zelle}}$  ist das angelegte Potential in der photoelektrochemischen Zelle. A ist ein Elektronenakzeptor. Es ist nur das Verhalten der photogenerierten Elektronen gezeigt.

Unter einem anodischen Potential, welches in den meisten Messungen in dieser Arbeit verwendet wurde, ist die Lage des Flachbandpotentials des Halbleiters erniedrigt. Als Folge bewegen sich die photogenerierten Elektronen aus der Photoelektrode von der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche zum Metallrückkontakt und über die externen Leitungen zur Platin-Gegenelektrode (linkes Schema in Abbildung 56). An der Halbleiteroberfläche oxidieren die photogenerierten Löcher Donormoleküle. Unter einem externen kathodischen Potential dreht sich die Richtung des Stromflusses um und an der Photoelektrodenoberfläche findet die Reduktionsreaktion statt, falls entsprechende Elektronenakzeptoren in der Lösung vorhanden sind (rechtes Schema in Abbildung 56). Das Flachbandpotential des Halbleiters ist erhöht. In beiden Fällen läuft der Stromfluss über die Metall-Halbleiter-Grenzfläche der  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Elektrode.

Ein Problem der kaltgasgespritzten  $\text{WO}_3$ -Photoanoden ist, dass sie in vielen Elektrolyten instabil sind und nur in passenden Systemen eingesetzt werden können. So findet in schwefelsaurem Elektrolyten bei Durchlassspannung bzw. kathodischen Potentialen kein Ladungstransfer der photogenerierten Elektronen auf eine reduzierbare Spezies im Elektrolyten statt (vergl. Abbildung 56 rechts).<sup>188</sup> Stattdessen wird das  $\text{W}^{6+}$  aus dem  $\text{WO}_3$  zu  $\text{W}^{5+}$  reduziert, was mit einer Auflösung des  $\text{WO}_3$ -Films einhergeht.<sup>164</sup> Häufig kann die Reduktion des  $\text{WO}_3$  dabei analog zum  $\text{TiO}_2$  an einer Blaufärbung des Halbleiterfilms beobachtet werden.<sup>188</sup> Eine Rückoxidation des  $\text{W}^{5+}$  zu  $\text{W}^{6+}$  ist zwar unter Sperrvorspannung möglich, findet aber nur unvollständig statt (siehe Abbildung 29). Daher wird sich der  $\text{WO}_3$ -Film unter diesen Bedingungen mit der Zeit weiter auflösen. Besonders stark ist die Auflösung des  $\text{WO}_3$ -Films vor allem bei pH-Werten  $> 4$  und in  $\text{Cl}^-$ -haltigen Lösungen.<sup>37,164,165</sup> In dem hier untersuchten System mit 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Methanol-Zusatz (10 Vol.-%) sind die  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden während der anodischen Photooxidation (bei positiven Potentialen) von Methanol allerdings stabil (siehe Abbildung 30).

Aus energetischer Sicht befindet sich an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche der  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Elektrode, wie bereits erwähnt, ein SCHOTTKY-Kontakt mit einer Potentialbarriere von  $\Delta\phi \approx 0,8 \text{ eV}$ . Unter angelegtem anodischen Potential verhindert diese Barriere eine Migration der Ladungsträger vom Metall zurück in den Halbleiter, was für die Aktivität der Photoelektrode von Vorteil ist. Aus mechanischer Sicht spielt die verwendete

Beschichtungstechnik eine große Rolle, weil sie einen Einfluss auf die Bindung zwischen Halbleiterpartikel und Substrat hat. In dieser Arbeit wurden sowohl das Siebdruckverfahren als auch das Kaltgasspritzen für die Herstellung von Halbleiterfilmen verwendet. Beim Siebdruck wird das dispergierte Halbleiterpulver homogen auf der Oberfläche eines Substrates verteilt. Dafür können bei diesem Verfahren neben Titanmetall auch FTO-Substrate verwendet werden. Die Nanostruktur der Siebdruckfilme erhöht zwar die elektrochemisch aktive Oberfläche der Halbleiterschicht durch ihre Porosität,<sup>38,122</sup> aber gleichzeitig ermöglicht die Nanostruktur es auch dem flüssigen Elektrolyten den Film bis zum Substrat zu durchdringen und ihn einfacher vom Substrat zu lösen. Beim Kaltgasspritzen werden die Halbleiterpartikel in einem Stickstoffstrom auf sehr hohe Geschwindigkeiten beschleunigt. Wenn sie auf das Titanmetall treffen, durchschlagen sie dessen dünne TiO<sub>2</sub>-Passivierungsschicht und werden mit dem Titanmetall verschweißt.<sup>38,189</sup> Auf diese Weise wird ohne den Einsatz eines Bindemittels nach HERRMANN-GEPPERT *et al.* ein verbesserter elektrischer Kontakt zwischen dem Halbleiter und dem Metall hergestellt.<sup>30,31</sup> Der schematische Ablauf der Kontaktausbildung zwischen Halbleiterpartikel und Metallsubstrat ist in Abbildung 57 dargestellt.



**Abbildung 57:** Schema des Aufpralls eines kaltgasgespritzten WO<sub>3</sub>-Partikels (weiß) auf das verwendete Ti-Metall Substrat (grau). Die Halbleiterpartikel deformieren sich bei dem Aufschlag und bekommen Risse in ihrer sphärischen Struktur. Auch das Metallsubstrat wird plastisch verformt und mit dem Halbleiterpartikel verschweißt. Als Resultat sind die WO<sub>3</sub>-Partikel ohne Additive oder Binder mit dem Ti-Metall verbunden.<sup>38</sup>

Um die Resultate von HERRMANN-GEPPERT *et al.* zu überprüfen und den Einfluss eines Titanmetallsubstrats unabhängig von der Beschichtungsmethode zu untersuchen,<sup>30,31</sup> wurden (zusätzlich zu den Siebdruck-TiO<sub>2</sub>/FTO-Photoelektroden und den Kaltgas-TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektroden) siebgedruckte TiO<sub>2</sub>-Filme auf Titanmetall hergestellt und die photoelektrochemischen Effizienzen dieser Elektroden überprüft. Die IPCE-Ergebnisse aus Abbildung 38 stimmen dabei in ihren grundsätzlichen Aussagen mit den Resultaten von HERRMANN-GEPPERT *et al.* überein.<sup>30,31</sup> Gerackelte Halbleiterfilme weisen auf Titanmetallsubstraten geringere IPCE-Werte als kaltgasgespritzte Halbleiterfilme auf. Die Effizienzen der Siebdruck-TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektroden (cyanblaue Kurve in Abbildung 38) sind von allen untersuchten Elektroden die niedrigsten für die Methanoloxidation.

Ein Grund für die geringe photoelektrochemische Effizienz der Siebdruck-TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektroden könnte die natürlich vorkommende TiO<sub>2</sub>-Schicht auf dem Ti-Substrat sein. Diese bildet sich an der Luft und weist üblicherweise Dicken von 1,5 – 10 nm auf.<sup>152</sup> Mithilfe von XRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei der TiO<sub>2</sub>-Passivierungsschicht am wahrscheinlichsten um TiO<sub>2</sub> in der photokatalytisch weniger aktiven Rutil-Modifikation handelt (Abbildung 19). Der TiO<sub>2</sub> P25/20-Film besteht hingegen nur zu 20 % aus Rutil und zu 80 % aus Anatas und weist eine völlig andere

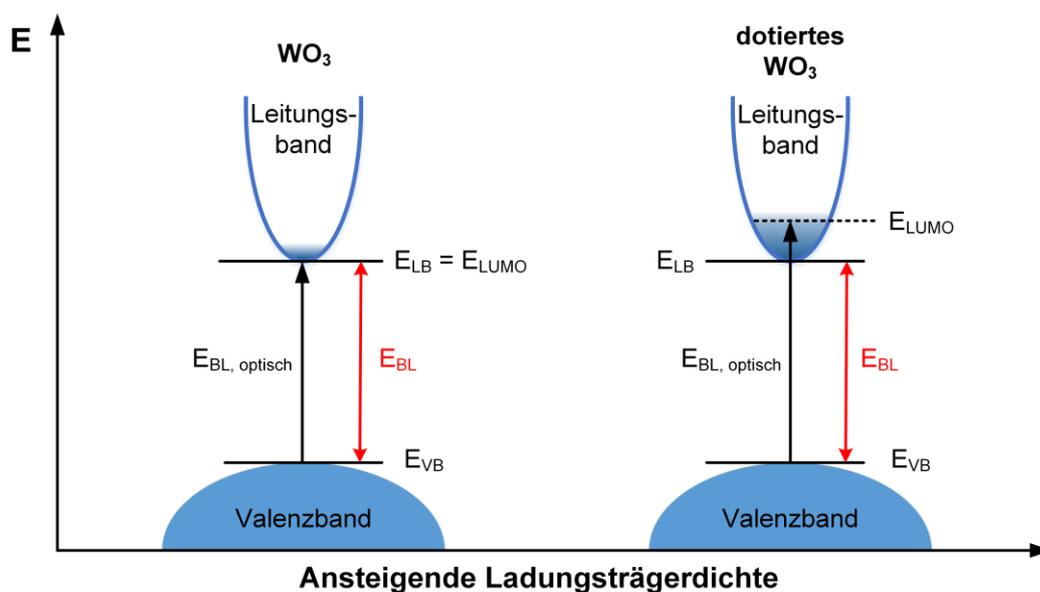
Morphologie als die Passivierungsschicht auf.<sup>38,147</sup> Daher lassen die photoelektrochemischen Ergebnisse im Vergleich zu den Kaltgas-TiO<sub>2</sub>/Ti und Siebdruck-TiO<sub>2</sub>/FTO-Photoelektroden vermuten, dass die Rutil-Passivierungsschicht verantwortlich für die geringere Aktivität ist. Es ist zwar möglich die Passivierungsschicht des Titanmetalls elektrochemisch zu reduzieren, allerdings bildet sie sich innerhalb kürzester Zeit (0,1 – 0,3 ms) neu aus.<sup>155,190</sup> Für das Siebdruckverfahren wird ein deutlich längerer Zeitraum veranschlagt (ca. 10 Minuten) als der Aufbau der dünnen TiO<sub>2</sub>-Passivierungsschicht an der Atmosphäre benötigt.

Im Fall der kaltgasgespritzten Elektroden von WO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> auf Titanmetall kann der Einfluss der dünnen Oxidschicht vernachlässigt werden, da die Halbleiterpartikel beim Kaltgasspritzen die Passivierungsschicht durchschlagen.<sup>30,31</sup> Ein besserer Halbleiterpartikel-Metallsubstrat-Kontakt könnte die Erklärung für die höhere Effizienz der kaltgasgespritzten TiO<sub>2</sub>-Photoelektrode auf Titanmetall gegenüber der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Photoelektrode auf Titanmetall sein, wie es auch von HERRMANN-GEPPERT *et al.* vermutet wird.<sup>30,31</sup> Für diese Annahme spricht der Vergleich der beiden genannten Photoelektroden mit der Siebdruck-TiO<sub>2</sub>/FTO-Photoelektrode. Die FTO-Elektrode weist die höchsten IPCE-Werte von allen untersuchten TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden auf (Abbildung 37). Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass die geringe Effektivität der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektrode auf das Beschichtungsverfahren zurückzuführen ist. Auch für die WO<sub>3</sub>-Photoelektroden liefern die Halbleiterfilme aus dem Kaltgasspritzen und dem Siebdruck vergleichbare IPCE-Werte (Abbildung 37).

### 5.2.2 Einfluss des Metallsubstrats auf die Eigenschaften der Photoelektroden

Ein zusätzlicher Effekt, der durch die Verwendung von Titanmetallsubstraten bei den Photoelektroden von WO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> auftritt, ist der BURSTEIN-MOSS-Effekt, welcher in Abbildung 58 schematisch dargestellt ist.<sup>191,192</sup> Im Vergleich zu den Halbleiterpulvern weisen die WO<sub>3</sub>/Ti- und die TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektroden um 8,08 % bzw. um 4,33 % erhöhte optische Bandlücken auf. Zudem haben sich die Farben der Halbleitermaterialien nach dem Kaltgasspritzen verändert. Die Farbe des WO<sub>3</sub> hat sich z.B. von einem grün-gelbem Pulver zu einem dunkelgrauen Film auf der Photoelektrode verändert (Abbildung 23). Die Aufweitung der optischen Bandlücke und die Farbänderung können auf eine erhöhte Dichte an Sauerstoffleerstellen zurückgeführt werden (Tabelle 5). Dieses Phänomen, welches als BURSTEIN-MOSS-Effekt bekannt ist, tritt in dotierten Halbleitersystemen dann auf, wenn die unteren Leitungsbandniveaus durch freie Ladungsträger besetzt sind.<sup>191,192</sup> Diese hohe Ladungsträgerdichte ist durch die Hochtemperaturbehandlungen beim Kaltgasspritzen und anschließender Kalzinierung der Elektroden zustande gekommen. Als Resultat sind die Absorptionskanten der Halbleiterfilme von WO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> zu kleineren Wellenlängen verschoben, was nach dem BURSTEIN-MOSS-Effekt zu der Aufweitung der optischen Bandlücken führt.<sup>191,192</sup> So weisen z.B. die siebgedruckten WO<sub>3</sub>/FTO-Photoelektroden mit  $N_D = 8,25 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  eine deutlich geringere Donordichte als die kaltgasgespritzten WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektroden ( $N_D = 3,34 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) auf. Für die Optimierung des SCHOTTKY-Kontakts an der WO<sub>3</sub>/Ti-Phasengrenze ist eine hohe Donordichte vor allem dann von Nachteil, wenn sich eine Vielzahl von

Sauerstofffehlstellen in der Nähe der Phasengrenze befindet. ALLEN und DURBIN untersuchten verschiedene SCHOTTKY-Kontakte an der Grenzfläche von Metallen zu ZnO, einem Halbleiter, der eine ähnliche Bandlücke und Bandpositionen zu TiO<sub>2</sub> aufweist.<sup>11,193</sup> Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass eine große Anzahl von Sauerstofffehlstellen in der Nähe der Phasengrenze dafür sorgt, dass das FERMI-Niveau im Halbleiter in der Nähe des Defekt-Niveaus der Sauerstofffehlstellen festgesetzt wird und sich dadurch nur eine dünne Raumladungszone an der Metall-Halbleiter-Phasengrenze ausbildet.<sup>193</sup> Aufgrund dieses negativen Effektes für den SCHOTTKY-Kontakt sollten hohe Konzentrationen an Sauerstofffehlstellen in der Nähe der Metall-Halbleiter-Grenzfläche vermieden werden.



**Abbildung 58:** Schematische Darstellung der elektronischen Strukturen von undotiertem (links) und dotiertem (rechts) WO<sub>3</sub>. Das Schema zeigt die Vergrößerung der optischen Bandlücke  $E_{BL, optisch}$  durch den BURSTEIN-MOSS-Effekt. Dargestellt sind die Energien der Bandkanten  $E_{LB}$  für das Leitungsband und  $E_{VB}$  für das Valenzband.  $E_{LUMO}$  ist das niedrigste unbesetzte Energieniveau im Halbleitermaterial.

Die Dotierung von Photokatalysatoren an sich ist ebenfalls ein wichtiger Faktor, welcher die Aktivität und die Eigenschaften des Halbleiters beeinflusst.<sup>194–197</sup> Üblicherweise wird eine Dotierung verwendet, um eine bessere Ladungsträgertrennung in einem Photokatalysator zu erreichen. Fehlstellen im Halbleitergitter wie z.B. Sauerstoffleerstellen oder Dotieratome stellen dann Fangstellen (engl.: „traps“) für Elektronen und Löcher dar. Diese Fangstellen immobilisieren die Ladungsträger und senken dadurch die Rekombinationsrate.<sup>198</sup> Für eine n-Halbleiter Photoelektrode hat die Dotierung bzw. Donordichte noch einen weiteren wichtigen Einfluss, da sie proportional zur Leitfähigkeit des Halbleiterfilms und damit wichtig für den Stromfluss ist. Allerdings können Fehlstellen in hoher Zahl ebenfalls als Rekombinationszentren für die photogenerierten Ladungsträger dienen.<sup>198</sup> Dieses Verhalten führt dazu, dass es in Abhängigkeit von der Struktur des Halbleiters einen optimalen Dotiergrad gibt, in dem die positiven Effekte der Fehlstellen nicht von den Nachteilen überwiegend werden.<sup>197</sup> Während die TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden vergleichbare Donordichten aufweisen, gibt es eine große Differenz zwischen den Donordichten der WO<sub>3</sub>/Ti ( $N_D = 3,34 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) und WO<sub>3</sub>/FTO ( $N_D = 8,25 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) Photoelektroden. Diese Unterschiede können auf eine unterschiedliche Anzahl an Sauerstoffleerstellen zurückgeführt werden, da keine

Fremdatome in den Röntgendiffraktogrammen der Elektroden gefunden wurden (Kapitel 4.2.1). Da beide  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden vergleichbare photoelektrochemische Aktivitäten zeigen, können anhand der gewonnenen Daten keine Aussagen über eine optimale Donordichte für die  $\text{WO}_3$ -Filme getroffen werden.

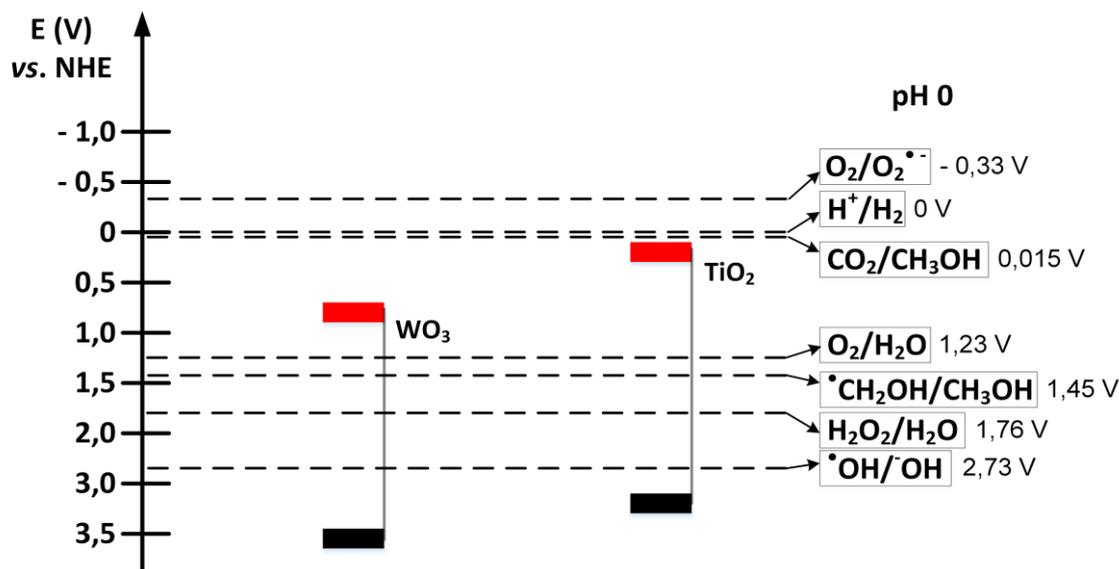
### 5.3 Bewertung und Vergleich der Aktivität der $\text{WO}_3$ -Photoelektroden

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der photoelektrochemischen Charakterisierung von kaltgasgespritzten  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden. Um die Aktivität und die Effizienz dieser Elektroden besser einordnen zu können, wurden zusätzliche Photoelektroden mithilfe des Siebdruckverfahrens als Vergleichsmethode zur Beschichtung von Substraten hergestellt. Außerdem wurden Photoelektroden mit dem kommerziellen Photokatalysator  $\text{TiO}_2$  P25/20 als Vergleichsmaterial untersucht. Die Messergebnisse für alle untersuchten Elektroden sind in Kapitel 4 gezeigt. In diesem Kapitel werden die erhaltenen Ergebnisse unter anderem mit den Daten aus der Literatur verglichen und diskutiert.

#### 5.3.1 Vergleich mit Titandioxid-Photoelektroden

Die photoelektrochemischen Untersuchungen zum Methanolabbau wurden in dieser Arbeit mit Photoelektroden von  $\text{WO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  durchgeführt. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen zeigen, dass  $\text{WO}_3$  ein vielversprechendes Material für die Anwendung als mögliche Photoanode unter Bestrahlung mit Sonnenlicht ist. Die IPCE-Messungen (Abbildung 37) zeigen, dass die  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden in der Lage sind, Sonnenlicht ab einer Wellenlänge von  $\leq 475$  nm für die photoelektrochemische Oxidation zu nutzen. Mithilfe einer externen Spannung von 1,6 V vs. NHE konnten im Vergleich zu  $\text{TiO}_2$  P25/20 viermal so hohe Photoströme für die Methanoloxidation auf den  $\text{WO}_3$ -Elektroden erreicht werden (Abbildung 31). Bei externen Spannungen unterhalb von 0,6 V vs. NHE sind allerdings die  $\text{TiO}_2$ -Photoelektroden aktiver. Der Grund dafür ist eine starke Abhängigkeit der  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden von dem angelegten externen Potential, wie auch die Messungen der Hydroxylradikalbildung als aktive Spezies zeigen. Eine solche Abhängigkeit wurde für die  $\text{TiO}_2$ -Photoelektroden weder bei der Methanoloxidation, noch bei der Hydroxylradikalbildung beobachtet. Die Ursache dafür liegt vor allem in der Energie der photogenerierten Elektronen der beiden Halbleiter begründet.

Die Abbildung 59 zeigt die Bandpositionen der Photoelektroden von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{WO}_3$ . Während die Valenzbandkanten in einem vergleichbaren (hohen) Energieniveau liegen, unterscheiden sich die Lagen der Leitungsbandkanten teilweise um über 0,5 V in einem Energiebereich in dem viele wichtige Redoxpotentiale liegen. Aus den unterschiedlichen Lagen der Leitungsbandkanten und der daraus folgenden unterschiedlichen Energien der photogenerierten Elektronen lassen sich eine Reihe von Ergebnissen der  $\text{TiO}_2$ -Photoelektroden erklären.



**Abbildung 59:** Schematische Darstellung der Bandpositionen der untersuchten Halbleitermaterialien. Die Leitungsbandkanten (rot dargestellt) wurden über das Flachbandpotential aus MOTT-SCHOTTKY-Messungen bestimmt. Die Valenzbandkanten (schwarz dargestellt) wurden mithilfe der optischen Bandlücken berechnet. Alle Potentialangaben beziehen sich auf die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) und den pH-Wert 0. Die Redoxpotentiale wurden aus der Literatur entnommen und auf den pH-Wert 0 umgerechnet.<sup>55,83,134,199</sup>

Die photoelektrochemischen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen (Abbildung 31), dass es mit dem System aus  $\text{TiO}_2$ -Photoanode und Platinkathode möglich wäre, den Methanolabbau und die gleichzeitige Wasserstofferzeugung ohne externes Potential zu realisieren.<sup>17</sup> Dazu passen die Ergebnisse zur photokatalytischen Aktivität von  $\text{TiO}_2$ -Pulvern zum Schadstoffabbau aus Suspensionen.<sup>17,18,28</sup> Werden  $\text{TiO}_2$ -P25-Nanopartikel zum photokatalytischen Methanolabbau verwendet, benötigen die photogenerierten Elektronen und Löcher im  $\text{TiO}_2$  im Gegensatz zum  $\text{WO}_3$  kein externes (chemisches) Potential zur Ladungsträgerseparation und zum Schadstoffabbau.<sup>18,79</sup> Die photogenerierten Löcher im  $\text{TiO}_2$  oxidieren Methanol und die photogenerierten Elektronen im  $\text{TiO}_2$  werden auf der Halbleiteroberfläche als  $\text{Ti}^{3+}$  eingefangen (Gleichung 11). Wird ein Co-Katalysator wie Platin auf der  $\text{TiO}_2$ -Anatas-Oberfläche abgeschieden, kann mithilfe der Katalysatorpartikel auch reduktiv Wasserstoff mit den photogenerierten Elektronen erzeugt werden.<sup>79</sup> Im Fall von  $\text{WO}_3$ -Partikeln konnte nachgewiesen werden, dass eine Oxidation von Schadstoffen wie Acetat oder Methanol bei verschiedenen pH-Werten ohne Zugabe eines Elektronenakzeptors wie Eisen(III)-Nitrat nicht möglich ist. Aufgrund der Potentiallage des Leitungsbandes des  $\text{WO}_3$  ist die Ein-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff mit einem Redoxpotential von  $-0,33$  V vs. NHE nicht möglich (Abbildung 59).<sup>83</sup> Alternative Reaktionen wie die reduktive Wasserstofferzeugung (0 V vs. NHE) können von den photogenerierten  $\text{WO}_3$ -Elektronen ebenfalls nicht eingegangen werden (Abbildung 59), weshalb sie mit den photogenerierten Löchern rekombinieren. Die in dieser Arbeit eingesetzten  $\text{WO}_3$ -Elektroden benötigen daher ein externes (elektrisches) Potential, um organische Verbindungen wie Methanol abzubauen.

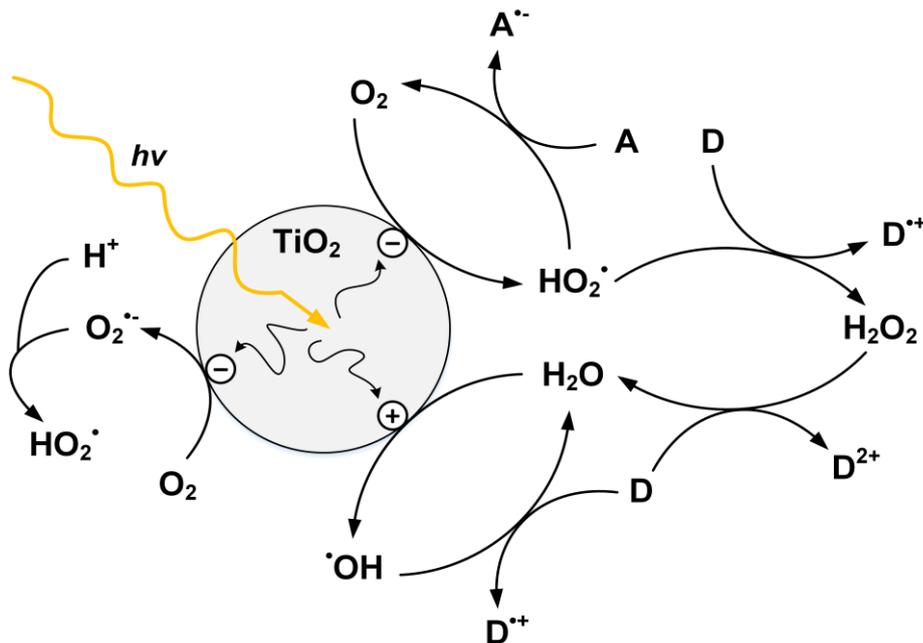
Die beiden Systeme (photokatalytisch und photoelektrochemisch) unterscheiden sich insbesondere darin, dass die Reduktionsreaktion der Elektronen im  $\text{WO}_3$ , im Fall der Verwendung als Photoanode, nicht auf der Photokatalysatoroberfläche, sondern an der Gegenelektrode stattfindet. Wird dafür eine Platinelektrode eingesetzt, ist es

wahrscheinlich, dass die Elektronen dort vor allem die HER (Gleichung 55) anstatt der Sauerstoffreduktion eingehen (siehe Abbildung 59):



Die entsprechenden Experimente zur  $\text{H}_2$ -Bildung (Kapitel 4.4) konnten dies bestätigen. Durch eine externe Spannung werden die photogenerierten Elektronen vom  $\text{WO}_3$  zur Platingegenelektrode geleitet, auf das notwendige Potential angehoben und können dann dort im Anschluss die HER eingehen.

Die erhöhte Reaktivität der photogenerierten Elektronen im  $\text{TiO}_2$  kann auch einen Einfluss auf den „remote photocatalysis“-Effekt haben. Dieser Effekt beruht darauf, dass das Oxidationspotential eines Photokatalysators durch die Bildung von aktiven Sauerstoffspezies nicht nur auf die Halbleiteroberfläche beschränkt ist. Die reaktiven Spezies können von der Oberfläche weg diffundieren und Redoxreaktionen im Elektrolyten auslösen. Im  $\text{WO}_3$  sind nur die Valenzbandlücken in der Lage diese reaktiven Spezies wie z.B.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu bilden. Die Energie der Leitungsbandelektronen reicht nicht aus, um den vorhandenen Sauerstoff zu Superoxidradikalen zu reduzieren. Dies gilt jedoch nicht für die Leitungsbandelektronen im  $\text{TiO}_2$ , an dessen Grenzfläche die in Abbildung 60 gezeigten Reaktionen zur Bildung von starken Oxidationsmitteln führen könnten.<sup>75</sup>



**Abbildung 60:** Schematische Darstellung der  $e^-$ -induzierten Reaktionen bei der Photokatalyse an  $\text{TiO}_2$ -Partikeln. Redoxreaktionen sind nicht nur direkt an der Halbleiteroberfläche möglich, sondern können auch über aktive Sauerstoffspezies vermittelt, im umgebenden Medium stattfinden.  $A$  steht für einen Elektronenakzeptor und  $D$  für einen Elektronendonor. Abbildung adaptiert nach BLOH.<sup>197</sup>

Die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in einem wässrigen System zur photokatalytischen Methanoxidation mithilfe von  $\text{TiO}_2$  P25 konnte in der Arbeit von MELCHER bestätigt werden.<sup>139</sup> Die Entstehung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der photoelektrochemischen Zelle kann auch über die Sauerstoffreduktionsreaktion am Platin (Reaktionsgleichung 56) oder die Zwei-Elektronen-Oxidation von Wasser zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsprechend Gleichung 57 stattfinden.<sup>75</sup>



Wenn diese reaktiven Sauerstoffspezies im Elektrolyten ebenfalls an der Methanoxidation teilnehmen (Methanol ist ein *mögliches* Donormolekül *D*) ist es möglich, dass die Ausbeute an Oxidationsprodukten wie Formaldehyd steigt, obwohl kein zusätzlicher Photostrom gemessen wird. Die (thermodynamischen) Redoxpotentiale der entsprechenden aktiven Sauerstoffspezies gegen NHE lauten wie folgt:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  1,76 V,  $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  2,73 V und  $\cdot\text{OH}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  0,90 V.<sup>134,199,200</sup> Allerdings kann anhand der thermodynamischen Redoxpotentiale von Radikalen nicht zwangsläufig vorausgesagt werden, ob eine Redoxreaktion auch ablaufen würde. RAO und HAYON fanden experimentell mithilfe verschiedener, genau definierter Standard-Redoxpaare für das  $\cdot\text{OH}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ -Redoxpaar beispielsweise ein „kinetisches“ Redoxpotential von  $E_k \geq 0,36$  V vs. NHE.<sup>200</sup> Das kinetische Redoxpotential bedeutet in diesem Fall, dass 50 % des Elektronentransfers in der Redoxreaktion stattgefunden haben. Zusätzlich kann die Ausbeute an Formaldehyd auch ohne zusätzlichen Photostrom steigen, wenn im Elektrolyten gelöster Sauerstoff das Methanol ohne Halbleitereinwirkung zu Formaldehyd oxidiert.<sup>139</sup> Auf diese Weise könnten die hohen Ausbeuten und FARADAY'schen Effizienzen von Formaldehyd beim Methanolabbau unter Luftsättigung erklärt werden (Kapitel 4.3.4). In diesen Experimenten zeigte die  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektrode mit dem negativsten Flachbandpotential die höchsten FARADAY'schen Effizienzen mit über 100 % ( $\eta_{FE} = 105$  %) für die Bildung von Formaldehyd aus Methanol (Abbildung 40). Eine mögliche Erklärung für diese Effizienz wäre die Entstehung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der photoelektrochemischen Einkammer-Zelle mit anschließend auftretendem „*remote photocatalysis*“-Effekt zur Oxidation von Methanol durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>74,75</sup> Zum Vergleich lag die  $\eta_{FE}$  der  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektrode bei dieser Messung „nur“ bei 93 %. Dieses Ergebnis ließe sich auch dadurch erklären, dass  $\text{TiO}_2$  nach den DFT-Berechnungen von NØRSKOV *et al.* eine höhere Tendenz für die Zwei-Elektronenreaktion von Wasser zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  hat als  $\text{WO}_3$ .<sup>74</sup>

Im Kapitel 4.4.2 wurden die gasförmigen Produkte der Methanoxidation unter  $\text{O}_2$ -Ausschluss in CA-Experimenten bei einem angelegten Potential von 1 V vs. NHE untersucht. Dabei wurden unter stärkerer UV-Bestrahlung trotz einer höheren Gesamtstromdichte bei der  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektrode weniger Sauerstoff und Wasserstoff im Vergleich zur  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Elektrode gemessen. Daraus folgten hohe Unterschiede in der FARADAY'schen Effizienz. Nur die Gasausbeuten an  $\text{CO}_2$  waren bei beiden Experimenten mit 8,0  $\mu\text{mol}$  ( $\text{WO}_3$ ) und 8,5  $\mu\text{mol}$  ( $\text{TiO}_2$ ) vergleichbar. Ein möglicher Grund für eine geringe Effizienz für  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  könnten die Sauerstoffreduktionsreaktionen (ORR; engl.: „*Oxygen Reduction Reaction*“) entsprechend den Reaktionsgleichungen 56 und 58 sein:



Die Zwei-Elektronen-Reduktion von  $\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  hat ein Redoxpotential von 0,7 V vs. NHE und die Vier-Elektronen-Reduktion von  $\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  hat ein Redoxpotential von 1,23 V vs. NHE.<sup>201</sup> Diese Reaktionen können neben der  $\text{H}_2$ -Entwicklungsreaktion an der Platin-Gegenelektrode stattfinden und hätten somit einen möglichen Einfluss auf die

Bildungsraten von Sauerstoff und Wasserstoff, würden aber die Bildung von  $\text{CO}_2$  an der Photoelektrode nicht beeinflussen. Allerdings werden für die ORR auf Platin kinetisch bedingte Überspannungen benötigt.<sup>202</sup> Die nötige Reduktionsüberspannung könnte jedoch am ehesten von den photogenerierten Elektronen im  $\text{TiO}_2$  bereitgestellt werden, da das Leitungsband von  $\text{TiO}_2$  im Vergleich zum  $\text{WO}_3$  über 0,5 V negativer lokalisiert ist (siehe Abbildung 59). Dementsprechend könnte der auf der  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektrode gebildete Sauerstoff auf der Platin-Gegenelektrode wieder reduziert werden, was die Gasausbeute verringern würde. Auch für die Wasserstofferzeugung würde dann eine geringe Ausbeute erwartet werden, da mit den ORR alternative Reduktionsreaktionen für die photogenerierten Elektronen am Platin hinzukommen.

### 5.3.2 Vergleich mit Wolframtrioxid-Photoelektroden aus der Literatur

Grundlegende Untersuchungen zu der Aktivität von einkristallinen  $\text{WO}_3$ -Elektroden für die photoelektrochemische Wasserspaltung wurden bereits 1977 von BUTLER durchgeführt.<sup>24</sup> In diesen Experimenten wurde auch die Quantenausbeute von  $\text{WO}_3$  bei monochromatischer Bestrahlung (327 nm) in Abhängigkeit vom angelegten Potential bestimmt. Bei 1 V vs. NHE beobachtete BUTLER eine Quantenausbeute von ca. 50 % in 1 M Natriumacetat-Lösung.<sup>24</sup> Diese liegt damit in einer ähnlichen Größenordnung wie die IPCE-Werte der  $\text{WO}_3$ -Photoanoden aus dieser Arbeit in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 10 Vol.-% Methanol (ca. 45 % IPCE). Vergleichbare photoelektrochemische Aktivitäten haben BISWAS und BAEG mit kristallinen  $\text{WO}_3$ -Photoanoden in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für die Wasseroxidation ohne Methanol-Zusatz gemessen.<sup>203</sup> Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass die Effizienzen aufgrund des „current doubling“-Effekts in einem System mit Schwefelsäure und Methanol höher sein sollten.<sup>79</sup> AUGUSTYNSKI *et al.* haben die photoelektrochemischen Effizienzen von 2  $\mu\text{m}$  dünnen  $\text{WO}_3/\text{FTO}$ -Photoelektroden unter vergleichbaren Bedingungen untersucht. Für die Dünnschichtelektroden aus dem Sol-Gel-Prozess wurden IPCE-Werte von bis zu 65 % (bei 400 nm) für die Wasseroxidation in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 1,5 V vs. NHE gemessen.<sup>204</sup> Die Photostromeffizienzen von  $\text{WO}_3/\text{FTO}$ -Photoelektroden aus der Rotationsbeschichtung erreichen ähnliche IPCE-Werte in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 1,74 V vs. NHE (bei 360 nm).<sup>205</sup> Für die Sauerstoffentwicklung aus einem wässrigen Elektrolyten konnten 2016 LABERTY-ROBERT *et al.* mesoporöse  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden herstellen, die in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 1,23 V vs. NHE Quantenausbeuten für die OER von über 90 % (bei 300 – 330 nm) erreichten.<sup>169</sup> Obwohl NIEDERBERGER *et al.* für die OER nur FARADAY'sche Effizienzen von 8 % fanden, sind die berichteten Stromdichten ohne ein Opferreagenz wie z.B. Methanol von über 3  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ab einem externen Potential von 1,1 V vs. NHE in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  relativ hoch.<sup>119</sup>

Die vergleichsweise geringeren Stromdichten und photoelektrochemischen Effizienzen der  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Elektroden aus dieser Arbeit können wahrscheinlich auf die kaltgasgespritzten Halbleiterschichten zurückgeführt werden. Diese sind im Vergleich zu den Literaturelektroden sehr dick und weisen keine Porosität auf, was mithilfe von REM-Aufnahmen gezeigt wurde.<sup>38</sup> Vor allem durch die fehlende innere Oberfläche bieten die Kaltgaselektroden dadurch weniger Adsorptionsplätze für die katalytischen Reaktionen. Die kaltgasgespritzten  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektroden bieten allerdings auch Vorteile

gegenüber den WO<sub>3</sub>-Elektroden aus nasschemischen Beschichtungstechniken für die Anwendung in einer photoelektrochemischen Zelle. Dabei sind vor allem die mechanische Stabilität der Photoelektroden und ihrer Halbleiterfilme, sowie eine gute Skalierbarkeit große Vorteile gegenüber den herkömmlichen WO<sub>3</sub>-Elektroden aus dem Labormaßstab.<sup>30,31,189</sup>

Ein Nachteil von WO<sub>3</sub>-Photoelektroden gegenüber anderen Materialien ist der begrenzte Stabilitätsbereich in wässriger Lösung. Vor allem im Vergleich zu TiO<sub>2</sub>, welches bei jedem pH-Wert für die Photokatalyse eingesetzt werden kann, sollte WO<sub>3</sub> vor allem im sauren Medium bei pH ≤ 4 eingesetzt werden (siehe POURBAIX-Diagramm in Abbildung 2).<sup>37</sup> Außerdem eignet sich WO<sub>3</sub> nur als Katalysator für Photooxidationen und nicht für Photoreduktionen, da unter reduktiven Bedingungen W<sup>6+</sup> teilweise irreversibel zu W<sup>5+</sup> oxidiert wird (siehe Abbildung 29).<sup>164</sup>

### 5.3.3 Effizienzen für die solare Wasserstoffproduktion

Als weiteres Halbleitermaterial, welches unter sichtbarem Licht eine photokatalytische Aktivität zeigt, wird Hämatit (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) häufig als Photoanode untersucht. Durch seine geringe Bandlücke von 2,1 eV eignet sich Hämatit theoretisch am besten für den Einsatz in der Photoelektrochemie unter Sonnenlicht.<sup>11</sup> CHEN *et al.* haben 2013 die theoretisch maximal erreichbaren STH-Effizienzen (engl.: „Solar to Hydrogen“), also die Effizienzen der Umwandlung von Sonnenlicht in den Energieträger Wasserstoff für typische Photoanodenmaterialien berechnet.<sup>14</sup> Das Ergebnis auf Grundlage der AM 1.5G-Strahlung zeigt, dass mit TiO<sub>2</sub> in der Anatas-Modifikation als Photoanodenmaterial nur maximal 1 % STH-Effizienz erreicht werden können, da der Photostrom der TiO<sub>2</sub>-Elektroden stark durch die Lichtintensität limitiert ist. Die berechneten Maxima für WO<sub>3</sub> und α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lagen bei 6 % bzw. 15 % STH-Umwandlungseffizienz. Dennoch sind nach aktuellem Stand der Technik TiO<sub>2</sub>- und WO<sub>3</sub>-Photoanoden in der Praxis aktiver, weshalb immer noch an allen drei Systemen geforscht wird. Im Vergleich zu dem Eisenoxid bieten z.B. WO<sub>3</sub>-Photoelektroden den Vorteil, dass sie ein geringeres Photostrom-Anfangspotential benötigen.<sup>168</sup> Zudem haben Untersuchungen der Ladungsträgerdynamiken ergeben, dass die Lebensdauer der photogenerierten Löcher von α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stark von dem angelegten Potential in der Zelle abhängen.<sup>21,206</sup> Es muss eine hohe externe Spannung angelegt werden, damit die Löcher nicht sofort rekombinieren und eine Oxidationsreaktion an der Halbleiteroberfläche auslösen können. Ein weiteres Problem des α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist, dass eine Passivierung der Elektroden notwendig ist, da sich Hämatit ansonsten nach Gleichung 59 im Elektrolyten auflöst:



Diese Abhängigkeit der photogenerierten Löcher vom externen Potential wurde für WO<sub>3</sub> nicht beobachtet.<sup>205</sup> Die Notwendigkeit für das Anlegen einer externen Spannung in Systemen mit WO<sub>3</sub>-Photoanoden liegt nur in dem geringen Potential der Leitungsbandelektronen von WO<sub>3</sub> begründet.

Neben den Untersuchungen für den Schadstoffabbau am Beispiel von Methanol ist im Rahmen dieser Arbeit auch die Wasserstoffproduktionsrate der photoelektrochemischen

Zelle untersucht wurden. In der Literatur wird diesem Anwendungsgebiet eine besondere Bedeutung zugewiesen, da photokatalytisch produzierter Wasserstoff das Potential besitzt, fossile Treibstoffe zu einem Teil zu ersetzen.<sup>1</sup> Der auf diese Weise produzierte Wasserstoff wird englisch „solar fuel“ genannt. Die Untersuchungen von photoelektrochemischen Zellen auf ihre Aktivitäten für die photoelektrochemische Wasserspaltung zielen vor allem die Produktion von Wasserstoff als „solar fuel“ ab, da die photoelektrochemische Sauerstoffproduktion wirtschaftlich keine Rolle spielt. Die Effizienz einer photoelektrochemischen Zelle für die Produktion von „solar fuel“ wird üblicherweise mit der bereits erwähnten STH-Effizienz angegeben.<sup>1,14</sup> Die STH-Effizienz liefert allerdings nur für 2-Elektrodensysteme ohne eine zusätzliche Referenzelektrode verlässliche Ergebnisse. Eine weitere Einschränkung ist, dass die Berechnung aus einer photoelektrochemischen Messung ohne ein externes Potential durchgeführt werden muss. Damit können für die WO<sub>3</sub>-Photoelektroden aus dieser Arbeit keine STH-Werte berechnet werden, da die Elektroden keine Photoströme ohne angelegtes Potential liefern.

CHEN *et al.* haben mit der ABPE (engl.: „Applied Bias Photon to Current Efficiency“) eine alternative Effizienz vorgeschlagen, falls ein externes Potential für die Photoelektrolyse nötig ist.<sup>207</sup> Die ABPE liefert eine vergleichbare Effizienz zur STH, berücksichtigt allerdings noch den Einfluss der angelegten Spannung. Die ABPE wurde in dieser Arbeit nach Gleichung 60 berechnet:

$$ABPE (\%) = \frac{j_{Ph} \left( \frac{mA}{cm^2} \right) \times (1,23 - V_{ex} (V)) \times \eta_{FE}}{P_{Solar, AM1.5G} (mW/cm^2)} \times 100 \% \quad [60]$$

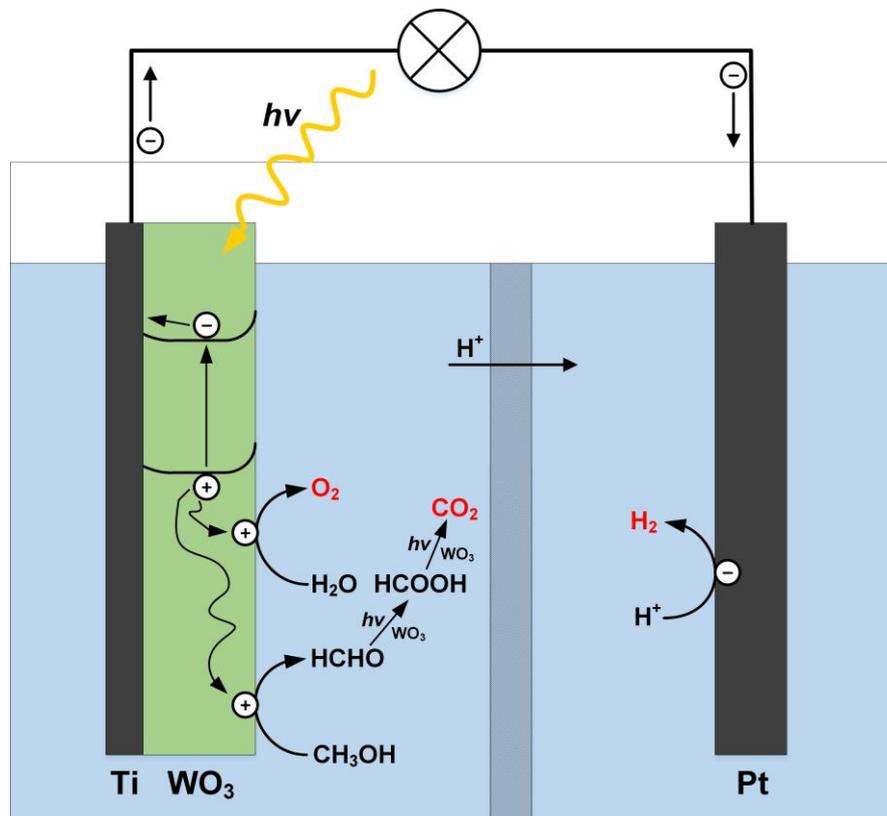
$j_{Ph}$  = gemessene Photostromdichte,  $V_{ex}$  = angelegte (externe) Spannung,  $\eta_{FE}$  = FARADAY'sche Effizienz,  $P_{Solar}$  = Leistung des Sonnensimulators unter AM 1.5G-Strahlung.

Für die Berechnung der ABPE wurden die photoelektrochemischen Messungen aus Kapitel 4 herangezogen. Die Leistung der verwendeten Bestrahlungseinheit (Solarsimulator) betrug 67,8 mW/cm<sup>2</sup> in dem Wellenlängenbereich von 280 – 1000 nm. Die FARADAY'schen Effizienzen für die HER wurden aus den Kurzzeitmessungen aus Kapitel 4.4.2 entnommen. Für WO<sub>3</sub>/Ti wurde eine Effizienz für die HER von  $\eta_{FE} = 172 \%$  und für TiO<sub>2</sub>/Ti eine Effizienz von  $\eta_{FE} = 113 \%$  veranschlagt. Somit können die ABPE aus dieser Arbeit nur bedingt mit der Literatur verglichen werden, da in diesem Fall nicht Wasser sondern Methanol an der Photoanode oxidiert worden ist. Durch den „current doubling“-Effekt bei der Methanoloxidation können so höhere ABPE-Werte erreicht werden. Für die WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektroden beträgt die ABPE nach den CA-Ergebnissen aus Abbildung 51 (2-Elektroden-Messung, Vollzelle) bei einem externen Potential von 1 V vs. Pt ungefähr ABPE = 0,2 %. Für die entsprechende CA-Messung mit der TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektrode wurde ein Wert von 0,08 % ABPE bei 1 V externem Potential gefunden. Diese geringen ABPE-Werte kommen vor allem durch die großen Verluste in der Photostromdichte bei der Verwendung der Zweikammer-Photoelektrolysezelle mit dazwischenliegender Membran zu Stande. Werden die Photostromdichten der Methanoloxidation im Einkammersystem aus Abbildung 31 (3-Elektroden-Messung, Halbzelle) für die Berechnung der ABPE herangezogen, könnten theoretisch Effizienzen von ABPE = 1,41 % (WO<sub>3</sub>/Ti) bzw. ABPE = 0,23 % (TiO<sub>2</sub>/Ti) erreicht werden.

Im Jahr 2011 haben ZHENG *et al.* ABPE-Effizienzen für verschiedene nanostrukturierte TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden veröffentlicht. Dabei wurden unter der Annahme einer FARADAY'schen Effizienz von  $\eta_{FE} \approx 1$  in einem alkalischen Elektrolyten ABPE-Werte von bis zu 0,5 % erreicht (bei 0,6 V vs. Pt).<sup>208</sup> Bei einem externen Potential von 1 V vs. Pt werden mit der aktivsten TiO<sub>2</sub>-Elektrode, bestehend aus verzweigten Nanoröhren, jedoch nur noch ca. 0,3 % ABPE erreicht. Allerdings reichen diese photoelektrochemischen Effizienzen für eine Anwendung zur technischen Wasserstoffproduktion als „solar fuel“ bei weitem nicht aus. Um mit einem System aus Solarzelle und angeschlossener PEM-Wasserelektrolysezelle für die Wasserstoffproduktion konkurrieren zu können, werden mindestens STH = 16 % oder vergleichbare ABPE-Effizienzen benötigt.<sup>1</sup>

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

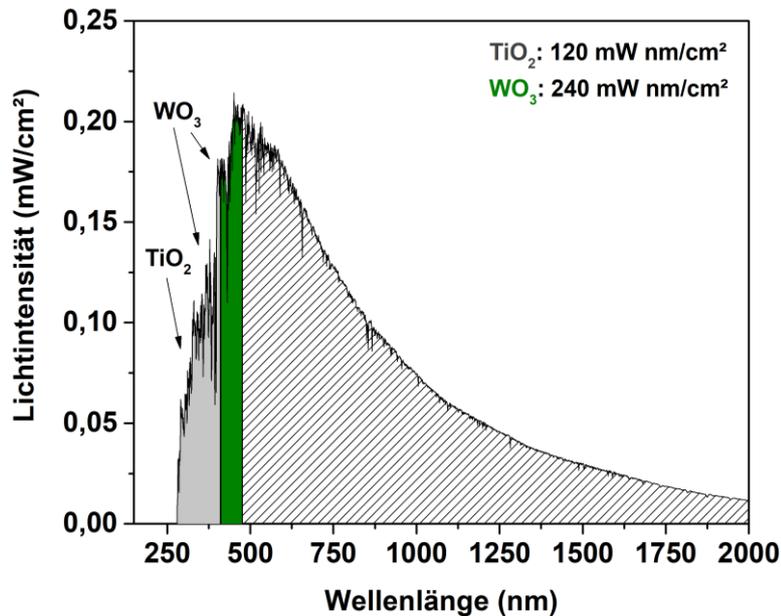
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zu ermitteln, ob kaltgasgespritzte Photoanoden von Wolframtrioxid eine potentielle Anwendung in photoelektrochemischen Zellen finden können. In diesen Zellen sollen mithilfe von photogenerierten Ladungsträgern im Anodenraum organische Schadstoffe wie Methanol aus Abwässern abgebaut und parallel im Kathodenraum Wasserstoff als Energieträger gewonnen werden. Dazu wurden neben der Evaluierung der  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden im Vergleich zum Benchmark-Material  $\text{TiO}_2$  auch mechanistische Studien angefertigt, um die ablaufenden Prozesse im Halbleiter während der photoelektrochemischen Reaktion besser verstehen zu können. Das Verständnis dieser Mechanismen soll dabei helfen, in Zukunft noch effizientere Photoelektroden zu entwickeln. Zu diesem Zweck sind neben den kaltgasgespritzten  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoelektroden ( $\text{WO}_3$ -Film auf Titanmetall) auch kaltgasgespritzte  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Photoelektroden und Siebdruckelektroden auf FTO-Glassubstraten von beiden Halbleitermaterialien untersucht wurden. Ein zusammenfassendes Schaubild der photoelektrochemischen Zelle und ihrer Prozesse ist in Abbildung 61 gezeigt.



**Abbildung 61:** Zusammenfassende Darstellung der photoelektrochemischen Zelle mit einer  $\text{WO}_3/\text{Ti}$ -Photoanode und einer Platinkathode. Es sind die unter Belichtung ablaufenden Prozesse schematisch dargestellt. Die photogenerierten  $h^+$  im  $\text{WO}_3$  oxidieren an der Oberfläche Methanol und Wasser. Die photogenerierten  $e^-$  des  $\text{WO}_3$  werden auf das Pt übertragen und reduzieren dort Protonen. Die beiden Halbzellen sind durch eine Nafion-Membran voneinander getrennt. Rot dargestellt sind mit  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  die beobachteten gasförmigen (End-)Produkte des Methanolabbaus in schwefelsaurem Elektrolyten.

In dem ersten Teil der Arbeit wurden die physikalischen und optischen Eigenschaften des Halbleiters  $\text{WO}_3$  untersucht und mit dem Benchmark-Photokatalysator  $\text{TiO}_2$  P25/20 verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich das reine kommerzielle  $\text{WO}_3$ -Pulver

der Firma Merck (USA) in seinem unbehandelten Zustand aufgrund von sehr kleinen spezifischen Oberflächen von rund  $2,20 \text{ m}^2/\text{g}$  eher weniger als partikulärer Photokatalysator eignet. Als Bandlückenenergie wurde für  $\text{WO}_3$  ein Wert von  $2,60 \text{ eV}$  gefunden, was bedeutet, dass die Absorptionskante von  $\text{WO}_3$  im Vergleich zu  $\text{TiO}_2$  ( $3,02 \text{ eV}$ ) um ca.  $70 \text{ nm}$  rotverschoben ist. Wie in Abbildung 62 zu sehen ist, kann unter Verwendung der Sonnenstrahlung somit ungefähr doppelt so viel Licht (unabhängig von der Energie der Photonen) von  $\text{WO}_3$  verwendet werden.



**Abbildung 62:** Die Spektralverteilung der Lichtintensität der Sonnenstrahlung (AM 1.5G) für den Wellenlängenbereich 250 – 2000 nm. Die grau unterlegte Fläche zeigt das mit  $\text{TiO}_2$ -Photoanoden nutzbare Licht ( $120 \text{ mW nm/cm}^2$ ) und die graue plus die grün unterlegte Fläche das mit  $\text{WO}_3$ -Photoanoden nutzbare Licht ( $240 \text{ mW nm/cm}^2$ ) der Sonnenstrahlung. Die Lichtintensität im Bereich von  $476 - 4000 \text{ nm}$  (weiß-strukturierter Bereich) ist mit den untersuchten Halbleitermaterialien nicht nutzbar.

Mithilfe von IPCE-Messungen konnte bestätigt werden, dass die  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden in der Lage sind, sichtbares Licht (VIS) ab einer Wellenlänge von ca.  $475 \text{ nm}$  (entspricht einer Energie von ungefähr  $2,6 \text{ eV}$ ) für die photoelektrochemische Oxidation von Methanol zu nutzen, obwohl die UV/VIS-Messungen an den kaltgasspritzten Elektroden eine Aufweitung der optischen Bandlücke um  $8 \%$  auf  $2,81 \text{ eV}$  ( $\approx 441 \text{ nm}$ ) zeigten. Dieses Phänomen konnte jedoch auf den BURSTEIN-MOSS-Effekt durch eine hohe Sauerstofffehlstellendichte im Gitter des  $\text{WO}_3$ -Films zurückgeführt werden. Verantwortlich für diesen Effekt, ist die Tatsache, dass mit steigender Ladungsträgerzahl zunehmend die unteren Energieniveaus des Leitungsbands besetzt werden. Damit verschiebt sich das unterste unbesetzte Energieniveau im Leitungsband (LUMO) des Halbleiters zu höheren Energien. Bei einer Anregung von Licht werden die erzeugten Ladungsträger nun nicht mehr direkt in das Grundniveau des Leitungsbandes, sondern in höhere Energielagen angeregt, was eine größere Photonenenergie erfordert. Dies äußert sich im Rahmen von optischen Absorptions- bzw. Reflexionsmessungen in der Aufweitung der optischen Bandlücke.

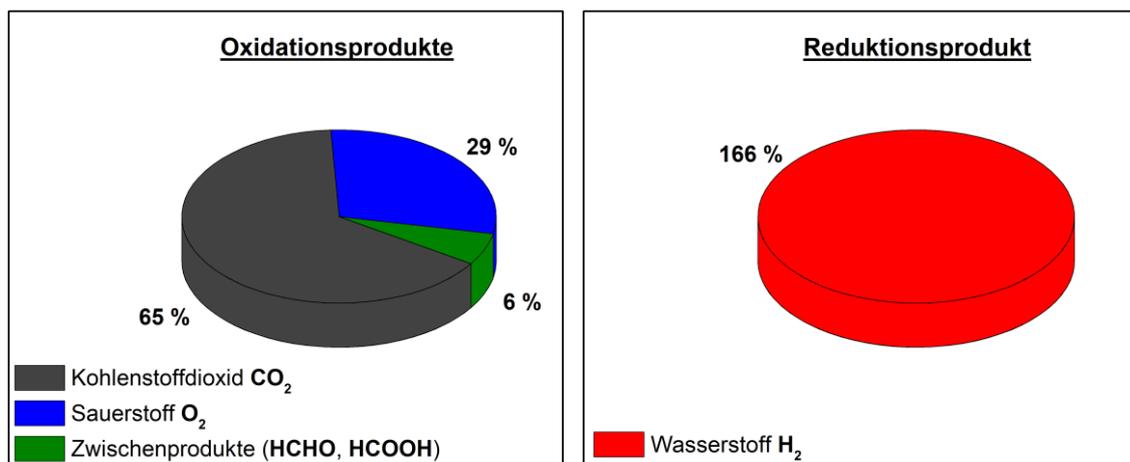
Nach HERRMANN-GEPPERT *et al.* eignet sich die Methode des Kaltgasspritzens sehr gut zur Herstellung von Photoelektroden.<sup>30,31</sup> Diese Beschichtungstechnik ermöglicht es, Halbleiterfilme ohne die Verwendung von Bindemitteln mit dem Metallrückkontakt zu

verschweißen. Auf diese Weise kann durch einen verbesserten elektrischen Halbleiterpartikel-Substrat-Kontakt eine bessere Filmstabilität und eine höhere photoelektrochemische Aktivität im Vergleich zu anderen Beschichtungstechniken ermöglicht werden.<sup>30,31</sup> Diese Ergebnisse aus der Literatur konnten mit der Charakterisierung der Photoelektroden in dieser Arbeit bestätigt werden. Mithilfe der Röntgendiffraktometrie wurde gezeigt, dass die dünne TiO<sub>2</sub>-Schicht auf den Titanmetallelektroden unabhängig vom Halbleiterfilm vorhanden ist.<sup>38</sup> Der Vorteil des Kaltgasspritzens besteht darin, dass bei dieser Beschichtungstechnik die Passivierungsschicht auf dem Titanmetall sehr wahrscheinlich durchstoßen wird, wie eine Analyse der Morphologie der kaltgasgespritzten WO<sub>3</sub>-Schichten mithilfe von Querschnitts-REM-Aufnahmen zeigte. Eine Langzeitmessung zur Methanoloxidation über 10 Stunden bestätigte, dass die WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektroden im Elektrolyten stabil sind und nach ca. 6 Stunden eine konstante anodische Stromdichte für die Methanoloxidation von ca. 2,3 mA/cm<sup>2</sup> bei 1 V vs. NHE liefern.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es mit Siebdruckelektroden auf FTO-Substraten vergleichbare (WO<sub>3</sub>/FTO) oder sogar höhere (TiO<sub>2</sub>/FTO) photoelektrochemische CLV-Aktivitäten im Vergleich zu den Kaltgaselektroden zu erreichen. Die entsprechenden Strom-Spannungs-Kennlinien zur Methanoloxidation zeigen außerdem, dass WO<sub>3</sub>-Photoelektroden eine externe Hilfsspannung von ca. 0,3 V vs. NHE benötigen bevor ein anodischer Photostrom erzeugt werden kann. Die TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden sind im Gegensatz dazu in der Lage photokatalytische Reaktionen, wie die Erzeugung von Hydroxylradikalen oder die Methanoloxidation, ohne externes Potential und nur mit Solarbestrahlung durchzuführen. Die Ursache dafür liegt in der Energie der photogenerierten Elektronen im Leitungsband begründet. Nach den MOTT-SCHOTTKY-Messungen aus dieser Arbeit haben die WO<sub>3</sub>-Photoelektroden ein Flachbandpotential (entspricht ungefähr der Leitungsbandposition des n-Halbleiters) von 0,24 V vs. NHE bei einem pH-Wert von 7. Das Flachbandpotential der TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektroden wurde mit - 0,35 V vs. NHE (pH 7) bestimmt. Damit ist die Wasserstoffentwicklungsreaktion mit keiner der untersuchten Photoelektroden ohne ein externes Hilfspotential möglich. Die photogenerierten Elektronen im TiO<sub>2</sub> sind im Gegensatz zu den Elektronen im WO<sub>3</sub> in der Lage die Ein-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff einzugehen.<sup>75</sup> Diese Möglichkeit besteht für die photogenerierten Elektronen im WO<sub>3</sub> nicht, weshalb sie mit den Löchern rekombinieren und photokatalytische Oxidationsreaktionen unter den gegebenen Bedingungen ohne eine Hilfsspannung unmöglich machen.

Insgesamt können mit WO<sub>3</sub>-Photoelektroden unter Solarlicht höhere Aktivitäten für die Methanoloxidation erreicht werden als für die TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden. Der Vorteil der kaltgasgespritzten WO<sub>3</sub>-Filme ist, dass selbst bei einem externen Potential von 1,6 V vs. NHE noch keine Limitierung des Photostroms eintritt. Bei den TiO<sub>2</sub>-Elektroden ist der Photostrom hingegen schon ab Potentialen von 0,1 V vs. NHE konstant, weil die Lichtintensität höhere Stromdichten verhindert. Die kritische Zellspannung, bei der die photoelektrochemische Aktivität der WO<sub>3</sub>-Filme diejenige der TiO<sub>2</sub>-Filme übersteigt, liegt bei einem externen Potential von 0,6 V vs. NHE. Da der Photostrom der WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode über den gesamten Potentialbereich immer weiter ansteigt, ist die Aktivität der WO<sub>3</sub>-Elektrode bei einem externen Potential von 1,6 V vs. NHE ungefähr viermal so hoch (ca. 3 mA/cm<sup>2</sup>) wie bei den TiO<sub>2</sub>-Elektroden (ca. 0,7 mA/cm<sup>2</sup>).

Neben der photoelektrochemischen Charakterisierung war aufgrund der Ergebnisse von NIEDERBERGER *et al.* die Untersuchung der Produkte der photoelektrochemischen Reaktionen einer der weiteren Kernpunkte dieser Arbeit.<sup>119</sup> Die Autoren fanden 2016 heraus, dass in einem System zur photoelektrochemischen Wasserspaltung (in  $H_2$  und  $O_2$ ), bestehend aus  $WO_3$ -Photoanode und Pt-Gegenelektrode in schwefelsaurem Elektrolyten, nur ca. 8 % des gemessenen Photostroms auf die erwünschte Oxidation von Wasser zu Sauerstoff zurückgeführt werden konnten (FARADAY'sche Effizienz). Der restliche Photostrom kam durch die Oxidation der Sulfat-Ionen des Elektrolyten zu Peroxodisulfat-Ionen zustande. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit neben der Formaldehyd-Bestimmung auch die gasförmigen Produkte des Methanolabbaus untersucht. Eine Zusammenfassung der Produktbildung beim Methanolabbau an kaltgasgespritzten  $WO_3/Ti$ -Photoelektroden ist in Abbildung 63 dargestellt.



**Abbildung 63:** Produkte des Methanolabbaus (FARADAY'sche Effizienzen) an einer  $WO_3/Ti$ -Photoanode in einer photoelektrochemischen Halbzelle mit Pt als Gegenelektrode in 0,5 M  $H_2SO_4$  mit 10 Vol.-% Methanol. Es sind die Stromausbeuten für die Oxidation und Reduktion nach einer 3-stündigen Chronoamperometrie-Messung bei einem Potential von 1 V vs. NHE unter Bestrahlung mit einem 300 W Sonnensimulator (AM 1.5G) gezeigt. Aufgrund des „current doubling“-Effekts wurde eine Stromausbeute von über 100 % für die Wasserstoffbildung erreicht.

Zur Formaldehyd-Bestimmung wurde die Konzentration im Elektrolyten direkt nach der photoelektrochemischen Reaktion ( $I_{250} - I_{500} = 14 \text{ mW/cm}^2$ ) mithilfe des NASH-Reagenz und der Fluoreszenzspektroskopie untersucht.<sup>136,137</sup> Dabei konnten für Messzeiten von 10 – 20 Minuten bei der Methanoloxidation im luftgesättigten System im Schnitt ungefähr 94 % der Stromdichten auf die Reaktion von Methanol zu Formaldehyd zurückgeführt werden. Wird dieselbe Reaktion unter Luftausschluss durchgeführt, sinken die FARADAY'schen Effizienzen auf ca. 87 % für die  $WO_3$ -Photoelektroden. Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass ohne Sauerstoff im System einer von zwei möglichen Reaktionspfaden des Hydroxymethyl-Intermediates zu Formaldehyd nicht mehr zur Verfügung steht. Die gasförmigen Produkte des Methanolabbaus wurden ebenfalls unter Luftausschluss im Argon-gesättigten System untersucht. Allerdings musste für diese PEC/MS-Messungen ein anderer Reaktionsaufbau verwendet werden. Die photoelektrochemische Zelle wurde mit einem Massenspektrometer verbunden und eine 450 W Xenon-Lampe wurde als Bestrahlungseinheit ( $I_{250} - I_{500} = 33 \text{ mW/cm}^2$ ) verwendet. Durch die höhere Bestrahlungsintensität wurden bei diesen Experimenten für

die TiO<sub>2</sub>-Photoelektroden höhere Stromdichten (ca. 6 mA/cm<sup>2</sup>) als bei den WO<sub>3</sub>-Elektroden (ca. 4,6 mA/cm<sup>2</sup>) gemessen.

In einem 15-minütigen PEC/MS-Experiment konnten bei der WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode Wasserstoff ( $\eta_{FE} = 172\%$ ), Kohlenstoffdioxid ( $\eta_{FE} = 40\%$ ) und Sauerstoff ( $\eta_{FE} = 17\%$ ) als gasförmige Produkte der photoelektrochemischen Methanoloxidation ausgemacht werden. Die hohe FARADAY'sche Effizienz für die Wasserstoffbildung kann darauf zurückgeführt werden, dass H<sub>2</sub> das einzige Reduktionsprodukt (an der Platinelektrode) der kompletten Mineralisierung von Methanol zu CO<sub>2</sub> (an der Photoanode) ist. Zudem tritt bei dieser Reaktion unter Luftausschluss der „*current doubling*“-Effekt auf. Dieser Effekt beruht darauf, dass das aus Methanol entstandene Hydroxymethyl-Intermediat in Abwesenheit von Sauerstoff ausschließlich über die Injektion eines Elektrons in das Leitungsband des Halbleiters oxidiert werden kann:



Dieses zusätzliche Elektron, welches aus dem oxidativen Pfad des Methanolabbaus stammt, wird nun ebenfalls für die reduktive Wasserstoffentwicklungsreaktion an der Platinkathode verwendet. Dadurch kann die FARADAY'sche Effizienz für die H<sub>2</sub>-Entwicklung auf über 100 % ansteigen. Auf der Seite der Oxidationsprodukte konnten insgesamt 57 % der Stromdichte den auf der WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode entstandenen gasförmigen Produkten zugeordnet werden.

Eine PEC/MS-Langzeituntersuchung der WO<sub>3</sub>/Ti-Photoelektrode für 3 h Reaktionszeit (dargestellt in Abbildung 63) bestätigte, dass die Ausbeute an gasförmigen Reaktionsprodukten mit der Zeit steigt. Während die FARADAY'sche Effizienz für die H<sub>2</sub>-Entwicklung geringfügig auf 166 % zurückging, stieg die Effizienz für die Bildung von CO<sub>2</sub> ( $\eta_{FE} = 65\%$ ) an, was auf eine fortschreitende Oxidation von Methanol zurückgeführt werden kann. Für Sauerstoff wurde eine FARADAY'sche Effizienz von 29 % gefunden, was den Ergebnissen von NIEDERBERGER *et al.* zur Wasseroxidation an WO<sub>3</sub>-Photoelektroden ( $\eta_{FE} = 8\%$ ) widerspricht.<sup>119</sup> Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass die Oxidation von Wasser als Nebenreaktion des photoelektrochemischen Methanolabbaus ebenfalls signifikante Stromdichten erzeugt. Zusätzlich wurden bei dem Langzeitexperiment auch die Bildungen von Formaldehyd und Ameisensäure mit dem Massenspektrometer verfolgt. Dabei zeigte sich, dass der Argon-Gasstrom von 5 mL/min durch die Zelle diese beiden Produkte ebenfalls aus dem Elektrolyten austreibt. Mithilfe der Massenspektrometrie wurde gefunden, dass die Bildungsrate von Ameisensäure im Gegensatz zu Formaldehyd erst ab einer Reaktionszeit von 30 Minuten stark zu steigen beginnt. So konnten bei diesem photoelektrochemischen Experiment alle erwarteten Produkte des Methanolabbaus qualitativ nachgewiesen werden.

Zum Abschluss dieser Arbeit wurde der photoelektrochemische Methanolabbau in einer prototypischen Zweikammer-Photoelektrolysezelle mit dazwischen liegender Nafion-Membran vorgestellt. Bei der 2-Elektronen-Messung wurden die kaltgasgespritzten Photoelektroden von WO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> als Anoden getestet und eine Platinelektrode als Kathode verwendet. Bei diesen Messungen wurden aufgrund der veränderten Elektrodengeometrie, eines höheren elektrischen Widerstands durch die Membran und des OHM'schen Spannungsverlustes der 2-Elektroden-Messung deutlich geringe Stromdichten für beide Systeme mit WO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> gefunden. Die Stromdichten gingen

im Vergleich zur 3-Elektroden-Messung in der PEC-Einkammer-Zelle um ca. 84 % ( $\text{WO}_3/\text{Ti}$ ) bzw. um ca. 58 % ( $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ ) zurück. Zwar konnte mithilfe von CA-Langzeitmessungen über 2,5 h gezeigt werden, dass das System  $\text{WO}_3/\text{Ti} + \text{Pt}$  einen stationären Zustand (d.h. konstante Stromwerte) erreicht, allerdings sind die damit erreichten ABPE-Werte (engl.: „*Applied Bias Photon to Current Efficiency*“)<sup>14</sup> von 0,2 % für eine technische Produktion von Wasserstoff als „*solar fuel*“ noch zu gering. Um mit einem System aus Solarzelle kombiniert mit Wasserelektrolyse konkurrieren zu können, müssten nach PETER mindestens 16 % „*Solar to Hydrogen*“-Effizienz (STH) oder vergleichbare ABPE-Werte erreicht werden.<sup>1</sup>

Die Inhalte dieser Forschungsarbeit lassen sich an unterschiedlichen Stellen sinnvoll erweitern. Für zukünftige Messungen wäre es zum Beispiel interessant die  $\text{WO}_3$ -Photoelektroden für den Abbau weiterer Modellschadstoffe zu testen, da ein reales Abwasser meist eine Ansammlung verschiedenster organischer Substanzen und Salzen ist. Literaturbekannte Beispiele für Modellschadstoffe wären Acetat, 4-Chlorophenol oder Harnstoff.<sup>6,209</sup> Alternativ könnte die photoelektrochemische Wassereinigung testweise auch direkt an realen Abwässern durchgeführt werden, um das Anwendungspotential noch besser abschätzen zu können. Auf jeden Fall wäre es für die Realisierung des vorgeschlagenen Konzepts zur Aufreinigung von Abwässern mit simultaner Wasserstoffproduktion wichtig, die photoelektrochemischen Aktivitäten aus der Halbzellen-Messung auf die 2-Elektroden-Vollzelle, bestehend aus Anode und Kathode, zu übertragen. Ebenfalls förderlich für eine photoelektrochemische Anwendung wäre die Verwendung einer Tandem-Zelle, bestehend aus n-typischer Photoanode und p-typischer Photokathode, mit deren Hilfe eine externe Spannungsquelle möglicherweise überflüssig werden würde. Die für die  $\text{WO}_3$ -Photoanode notwendige Hilfsspannung würde dann von der p-typischen Photokathode bereitgestellt werden. Zwar gibt es auch schon Beispiele für photoelektrochemische Tandemzellen,<sup>106,116</sup> aber Probleme mit der Photokorrosion der p-dotierten Halbleiterfilme (Bsp. Cadmiumsulfid) haben eine Anwendung bisher verhindert.<sup>210</sup>

## 7. Literaturverzeichnis

1. Peter LM. Photoelectrochemical Water Splitting. A Status Assessment. *Electroanalysis*. 2015;27(4):864-871. doi:10.1002/elan.201400587.
2. Arrhenius S. XXXI. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *Philos Mag Ser 5*. 1896;41(251):237-276. doi:10.1080/14786449608620846.
3. British Petroleum. *BP Energy Outlook 2035*.; 2015.
4. Lewis NS, Nocera DG. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proc Natl Acad Sci*. 2006;103(43):15729-15735. doi:10.1073/pnas.0603395103.
5. Hanjra MA, Qureshi ME. Global water crisis and future food security in an era of climate change. *Food Policy*. 2010;35(5):365-377. doi:10.1016/j.foodpol.2010.05.006.
6. Kim J, Monllor-Satoca D, Choi W. Simultaneous production of hydrogen with the degradation of organic pollutants using TiO<sub>2</sub> photocatalyst modified with dual surface components. *Energy Environ Sci*. 2012;5(6):7647-7656. doi:10.1039/C2EE21310A.
7. Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972;238(5358):37-38. doi:10.1038/238037a0.
8. Nozik AJ. Electrode materials for photoelectrochemical devices. *J Cryst Growth*. 1977;39(1):200-209. doi:10.1016/0022-0248(77)90166-X.
9. Memming R. Kinetics of charge transfer reactions in photoelectrochemical cells. *J Chem Sci*. 1993;105(6):463-474. doi:10.1007/BF03040818.
10. Bicelli LP. A review of photoelectrochemical methods for the utilization of solar energy. *Surf Technol*. 1983;20(4):357-381. doi:10.1016/0376-4583(83)90115-2.
11. Grätzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature*. 2001;414(6861):338-344. doi:10.1038/35104607.
12. Peter LM, Upul Wijayantha KG. Photoelectrochemical water splitting at semiconductor electrodes: Fundamental problems and new perspectives. *ChemPhysChem*. 2014;15(10):1983-1995. doi:10.1002/cphc.201402024.
13. Hisatomi T, Kubota J, Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem Soc Rev*. 2014;43(22):7520-7535. doi:10.1039/C3CS60378D.
14. Chen Z, Dinh HN, Miller E. *Photoelectrochemical Water Splitting*.; 2013. doi:10.1007/978-1-4614-8298-7.
15. Osterloh FE. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. *Chem Soc Rev*. 2013;42(6):2294-2320. doi:10.1039/c2cs35266d.
16. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem*

- Photobiol C Photochem Rev.* 2000;1(1):1-21. doi:10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
17. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev.* 1995;95(1):69-96. doi:10.1021/cr00033a004.
  18. Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis : Mechanisms and Materials. *Chem Rev.* 2014;114(19):9919-9986. doi:10.1021/cr5001892.
  19. Upul Wijayantha KG, Saremi-Yarahmadi S, Peter LM. Kinetics of oxygen evolution at  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanodes: a study by photoelectrochemical impedance spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys.* 2011;13(12):5264-5270. doi:10.1039/c0cp02408b.
  20. Pendlebury SR, Wang X, Le Formal F, et al. Ultrafast charge carrier recombination and trapping in hematite photoanodes under applied bias. *J Am Chem Soc.* 2014;136(28):9854-9857. doi:10.1021/ja504473e.
  21. Pendlebury SR, Barroso M, Cowan AJ, et al. Dynamics of photogenerated holes in nanocrystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes for water oxidation probed by transient absorption spectroscopy. *Chem Commun (Camb).* 2011;47(2):716-718. doi:10.1039/c0cc03627g.
  22. Hodes G, Cahen D, Manassen J. Tungsten trioxide as a photoanode for a photoelectrochemical cell (PEC). *Nature.* 1976;260(5549):312-313. doi:10.1038/260312a0.
  23. Butler MA, Nasby RD, Quinn RK. Tungsten trioxide as an electrode for photoelectrolysis of water. *Solid State Commun.* 1976;19(10):1011-1014. doi:10.1016/0038-1098(76)90642-6.
  24. Butler MA. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO<sub>3</sub>. *J Appl Phys.* 1977;48(5):1914-1920. doi:10.1063/1.323948.
  25. Cristino V, Caramori S, Argazzi R, Meda L, Marra GL, Bignozzi CA. Efficient photoelectrochemical water splitting by anodically grown WO<sub>3</sub> electrodes. *Langmuir.* 2011;27(11):7276-7284. doi:10.1021/la200595x.
  26. Santato C, Ulmann M, Augustynski J. Photoelectrochemical properties of nanostructured tungsten trioxide films. *J Phys Chem B.* 2001;105(5):936-940. doi:10.1021/jp002232q.
  27. Santato C, Ulmann M, Augustynski J. Enhanced visible light conversion efficiency using nanocrystalline WO<sub>3</sub> films. *Adv Mater.* 2001;13(7):511-514. doi:10.1002/1521-4095(200104)13:7<511::AID-ADMA511>3.0.CO;2-W.
  28. Bahnemann DW. Solare Abwasserentgiftung. *Nachr Chem Tech Lab.* 1994;42(4):378-388. doi:10.1002/nadc.19940420413.
  29. Anpo M. Photocatalysis on titanium oxide catalysts - Approaches in achieving highly efficient reactions and realizing the use of visible light. *Catal Surv from Japan.* 1997;1(2):169-179. doi:10.1023/A:1019024913274.
  30. Herrmann-Geppert I, Bogdanoff P, Gutzmann H, et al. Cold Gas Sprayed TiO<sub>2</sub>-

- based Electrodes for the Photo-Induced Water Oxidation. *ECS Trans.* 2014;58(30):21-30. doi:10.1149/05830.0021ecst.
31. Herrmann-Geppert I, Bogdanoff P, Emmeler T, et al. Cold gas spraying - A promising technique for photoelectrodes: The example TiO<sub>2</sub>. *Catal Today.* 2016;260:140-147. doi:10.1016/j.cattod.2015.06.007.
  32. González-Borrero PP, Sato F, Medina AN, et al. Optical band-gap determination of nanostructured WO<sub>3</sub> film. *Appl Phys Lett.* 2010;96(6):10-13. doi:10.1063/1.3313945.
  33. Lassner E, Schubert W. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Elements, Alloys, and Chemical Compounds.*; 1999. doi:10.1007/978-1-4615-4907-9.
  34. Riedel J. *Anorganische Chemie.*; 2011. doi:10.1007/978-3-540-69865-4.
  35. Woodward PM, Sleight AW, Vogt T. Structure refinement of triclinic tungsten trioxide. *J Phys Chem Solids.* 1995;56(10):1305-1315. doi:10.1016/0022-3697(95)00063-1.
  36. Johansson MB, Kristiansen PT, Duda L, Niklasson GA, Österlund L. Band gap states in nanocrystalline WO<sub>3</sub> thin films studied by soft x-ray spectroscopy and optical spectrophotometry. *J Phys Condens Matter.* 2016;28(47):475802. doi:10.1088/0953-8984/28/47/475802.
  37. Zhu T, Chong MN, Chan ES. Nanostructured tungsten trioxide thin films synthesized for photoelectrocatalytic water oxidation: A review. *ChemSusChem.* 2014;7(11):2974-2997. doi:10.1002/cssc.201402089.
  38. Haisch C, Schneider J, Fleisch M, Gutzmann H, Klassen T, Bahnemann DW. Cold sprayed WO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> electrodes for photoelectrochemical water and methanol oxidation in renewable energy applications. *Dalt Trans.* 2017;46(38):12811-12823. doi:10.1039/C7DT02063E.
  39. Sikka VK, Rosa CJ. The oxidation kinetics of tungsten and the determination of oxygen diffusion coefficient in tungsten trioxide. *Corros Sci.* 1980;20(November 1979):1201-1219. doi:10.1016/0010-938X(80)90092-X.
  40. Enesca A, Duta A, Schoonman J. Study of photoactivity of tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) for water splitting. *Thin Solid Films.* 2007;515(16 SPEC. ISS.):6371-6374. doi:10.1016/j.tsf.2006.11.135.
  41. Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep.* 2008;63(12):515-582. doi:10.1016/j.surfrep.2008.10.001.
  42. Sze SM, Ng KK. *Physics of Semiconductor Devices.*; 2007. doi:10.1049/ep.1970.0039.
  43. Muller RS, Kamins TI, Chan M. *Device Electronics for Integrated Circuits.*; 2002.
  44. Lide DR. *The 84th Edition of the CRC Handbook of Chemistry and Physics.*; 2004. doi:10.1136/oem.53.7.504.
  45. Butler MA, Ginley DS. Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-

- Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities. *J Electrochem Soc.* 1978;125(2):228-232. doi:10.1149/1.2131419.
46. Gerischer H. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. *Electrochim Acta.* 1990;35(11-12):1677-1699. doi:10.1016/0013-4686(90)87067-C.
47. Meissner D, Reineke R. Photoelektrochemische Solarenergienutzung. *Nachr Chem Tech Lab.* 1990;38(12):1490-1498. doi:10.1002/nadc.19900381205.
48. Bard AJ, Memming R, Miller B. Terminology in semiconductor electrochemistry and photoelectrochemical energy conversion. *Pure Appl Chem.* 1991;63(4):569-596. doi:10.1351/pac199163040569.
49. Pan L, Zhang X, Wang L, Zou J-J, Xu X-T. Rational Design and Construction of Cocatalysts for Semiconductor-Based Photo-Electrochemical Oxygen Evolution: A Comprehensive Review. *Adv Sci.* 2018;6(2):1801505. doi:10.1002/advs.201801505.
50. Wrighton MS. Photoelectrochemistry: Inorganic Photochemistry at Semiconductor Electrodes. *J Chem Educ.* 1983;60(10):877-881. doi:10.1021/ed060p877.
51. Gelderman K, Lee L, Donne SW. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation. *J Chem Educ.* 2007;84(4):685-688. doi:10.1021/ed084p685.
52. Mott NF. The Theory of Crystal Rectifiers. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci.* 1939;171(944). doi:10.1098/rspa.1939.0051.
53. Schottky W. Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. *Z Phys.* 1939;113(5-6):367-414. doi:10.1007/BF01774216.
54. Schottky W. Vereinfachte und erweiterte Theorie der Randschicht-gleichrichter. *Z Phys.* 1942;118(9-10):539-592. doi:10.1007/BF01329843.
55. Hamann CH, Hamnett A, Vielstich W. *Electrochemistry.*; 2007. doi:10.1002/9783527616978.
56. Becquerel AE. Memoire sur les effects d'electricites produits sous l'influence des rayons solaires. *Acad des Sci.* 1839;9:561-567.
57. Kisch H. *Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications.*; 2015. doi:10.1002/9783527673315.
58. Rosseler O, Shankar M V., Du MK-L, Schmidlin L, Keller N, Keller V. Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO<sub>2</sub> (anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion. *J Catal.* 2010;269(1):179-190. doi:10.1016/j.jcat.2009.11.006.
59. Acket GA, Volger J. Hall-measurements on slightly reduced rutile (TiO<sub>2</sub>). *Phys Lett.* 1964;8(4):244-246. doi:10.1016/S0031-9163(64)91249-1.
60. Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobiol A Chem.* 1997;108(1):1-35. doi:10.1016/S1010-6030(97)00118-4.
61. Nosaka Y, Daimon T, Nosaka AY, Murakami Y. Singlet oxygen formation in

- photocatalytic TiO<sub>2</sub> aqueous suspension. *Phys Chem Chem Phys*. 2004;6(11):2917-2918. doi:10.1039/b405084c.
62. Bahnemann D. Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. *Sol Energy*. 2004;77(5):445-459. doi:10.1016/j.solener.2004.03.031.
63. Mohamed HH, Dillert R, Bahnemann DW. TiO<sub>2</sub> nanoparticles as electron pools: Single- and multi-step electron transfer processes. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2012;245:9-17. doi:10.1016/j.jphotochem.2012.06.022.
64. Mohamed HH, Mendive CB, Dillert R, Bahnemann DW. Kinetic and mechanistic investigations of multielectron transfer reactions induced by stored electrons in TiO<sub>2</sub> nanoparticles: A stopped flow study. *J Phys Chem A*. 2011;115(11):2139-2147. doi:10.1021/jp108958w.
65. Li Y, Wang H, Xie L, Liang Y, Hong G, Dai H. MoS<sub>2</sub> nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. *J Am Chem Soc*. 2011;133:7296-7299. doi:10.1021/ja201269b.
66. Choi W, Lee J, Kim S, Hwang S, Lee MC, Lee TK. Nano Pt particles on TiO<sub>2</sub> and their effects on photocatalytic reactivity. *J Ind Eng Chem*. 2003;9(1):96-101.
67. Hwang S, Lee MC, Choi W. Highly enhanced photocatalytic oxidation of CO on titania deposited with Pt nanoparticles: Kinetics and mechanism. *Appl Catal B Environ*. 2003;46(1):49-63. doi:10.1016/S0926-3373(03)00162-0.
68. Tang J, Durrant JR, Klug DR. Mechanism of photocatalytic water splitting in TiO<sub>2</sub>. Reaction of water with photoholes, importance of charge carrier dynamics, and evidence for four-hole chemistry. *J Am Chem Soc*. 2008;130(42):13885-13891. doi:10.1021/ja8034637.
69. Tang J, Cowan AJ, Durrant JR, Klug DR. Mechanism of O<sub>2</sub> Production from Water Splitting: Nature of Charge Carriers in Nitrogen Doped Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films and Factors Limiting O<sub>2</sub> Production. *J Phys Chem C*. 2011;115(7):3143-3150. doi:10.1021/jp1080093.
70. Young ER, Costi R, Paydavosi S, Nocera DG, Bulović V. Photo-assisted water oxidation with cobalt-based catalyst formed from thin-film cobalt metal on silicon photoanodes. *Energy Environ Sci*. 2011;4(6):2058-2061. doi:10.1039/c1ee01209f.
71. Kanan MW, Nocera DG. In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co<sup>2+</sup>. *Science*. 2008;321(5892):1072-1075. doi:10.1126/science.1162018.
72. Youngblood WJ, Anna Lee SH, Maeda K, Mallouk TE. Visible light water splitting using dye-sensitized oxide semiconductors. *Acc Chem Res*. 2009;42(12):1966-1973. doi:10.1021/ar9002398.
73. Abe T, Suzuki E, Nagoshi K, Miyashita K, Kaneko M. Electron Source in Photoinduced Hydrogen Production on Pt-supported TiO<sub>2</sub> Particles. *J Phys Chem B*. 1999;103(7):1119-1123. doi:10.1021/jp983265x.
74. Siahrostami S, Li GL, Viswanathan V, Nørskov JK. One- or Two-Electron Water Oxidation, Hydroxyl Radical, or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Evolution. *J Phys Chem Lett*. 2017;8(6):1157-1160. doi:10.1021/acs.jpcllett.6b02924.

75. Burek BO, Bahnemann DW, Bloh JZ. Modeling and Optimization of the Photocatalytic Reduction of Molecular Oxygen to Hydrogen Peroxide over Titanium Dioxide. *ACS Catal.* 2019;9(1):25-37. doi:10.1021/acscatal.8b03638.
76. Kanan MW, Surendranath Y, Nocera DG. Cobalt-phosphate oxygen-evolving compound. *Chem Soc Rev.* 2009;38(1):109-114. doi:10.1039/b802885k.
77. Zhong DK, Sun J, Inumaru H, Gamelin DR. Solar water oxidation by composite catalyst/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanodes. *J Am Chem Soc.* 2009;131(17):6086-6087. doi:10.1021/ja9016478.
78. Jeon MK, Park JW, Kang M. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase and rutile forms of Cu-TiO<sub>2</sub>. *J Ind Eng Chem.* 2007;13(1):84-91. doi:DOI: 10.1016/0038-1098(90)90273-E.
79. Schneider J, Bahnemann DW. Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis. *J Phys Chem Lett.* 2013;4(20):3479-3483. doi:10.1021/jz4018199.
80. Thiruvengkatachari R, Vigneswaran S, Moon IS. A review on UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation process. *Korean J Chem Eng.* 2008;25(1):64-72. doi:10.1007/s11814-008-0011-8.
81. Dillert R, Siemon U, Bahnemann D. Photokatalytische Desinfektion eines kommunalen Abwassers. *Chemie Ing Tech.* 1998;70(3):310-314. doi:10.1002/cite.330700320.
82. Kawai T, Sakata T. Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water. *J Chem Soc Chem Commun.* 1980;80(15):694-695. doi:10.1039/c39800000694.
83. Wang CY, Pagel R, Bahnemann DW, Dohrmann JK. Quantum yield of formaldehyde formation in the presence of colloidal TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: Effect of intermittent illumination, platinization, and deoxygenation. *J Phys Chem B.* 2004;108(37):14082-14092. doi:10.1021/jp048046s.
84. Zhang J, Nosaka Y. Photocatalytic oxidation mechanism of methanol and the other reactants in irradiated TiO<sub>2</sub> aqueous suspension investigated by OH radical detection. *Appl Catal B Environ.* 2015;166-167:32-36. doi:10.1016/j.apcatb.2014.11.006.
85. Chen J, Ollis DF, Rulkens WH, Bruning H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO<sub>2</sub> and metallized TiO<sub>2</sub> suspensions. Part (II): Photocatalytic mechanisms. *Water Res.* 1999;33(3):669-676. doi:10.1016/S0043-1354(98)00262-0.
86. Wang C yi, Rabani J, Bahnemann DW, Dohrmann JK. Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2002;148(1-3):169-176. doi:10.1016/S1010-6030(02)00087-4.
87. Wang C yi, Groenzin H, Shultz MJ. Direct Observation of Competitive Adsorption between Methanol and Water on TiO<sub>2</sub>: An in Situ Sum-Frequency Generation Study. *J Am Chem Soc.* 2004;126(26):8094-8095.

- doi:10.1021/ja048165l.
88. Salvador P. On the nature of photogenerated radical species active in the oxidative degradation of dissolved pollutants with TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions: A revision in the light of the electronic structure of adsorbed water. *J Phys Chem C*. 2007;111(45):17038-17043. doi:10.1021/jp074451i.
  89. Lee MC, Choi W. Solid phase photocatalytic reaction on the Soot/TiO<sub>2</sub> interface: The role of migrating OH radicals. *J Phys Chem B*. 2002;106(45):11818-11822. doi:10.1021/jp026617f.
  90. Kawahara K, Ohko Y, Tatsuma T, Fujishima A. Surface diffusion behavior of photo-generated active species or holes on TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Phys Chem Chem Phys*. 2003;5(21):4764-4766. doi:10.1039/b311230f.
  91. Tatsuma T, Tachibana SI, Fujishima A. Remote oxidation of organic compounds by UV-irradiated TiO<sub>2</sub> via the gas phase. *J Phys Chem B*. 2001;105(29):6987-6992. doi:10.1021/jp011108j.
  92. Park JS, Choi W. Remote Photocatalytic Oxidation Mediated by Active Oxygen Species Penetrating and Diffusing through Polymer Membrane over Surface Fluorinated TiO<sub>2</sub>. *Chem Lett*. 2005;34(12):1630-1631. doi:10.1246/cl.2005.1630.
  93. Kikuchi Y, Sunada K, Iyoda T, Hashimoto K, Fujishima A. Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. *J Photochem Photobiol A Chem*. 1997;106(1-3):51-56. doi:10.1016/S1010-6030(97)00038-5.
  94. Hykaway N, Sears WM, Morisaki H, Morrison SR. Current-doubling reactions on titanium dioxide photoanodes. *J Phys Chem*. 1986;90(25):6663-6667. doi:10.1021/j100283a014.
  95. Memming R. Photoinduced Charge Transfer Processes at Semiconductor Electrodes and Particles. *Top Curr Chem*. 1994;169:105-181. doi:10.1007/3-540-57565-0\_75.
  96. Nogami G. Investigation of "Current Doubling" Mechanism of Organic Compounds by the Rotating Ring Disk Electrode Technique. *J Electrochem Soc*. 1989;136(9):2583-2588. doi:10.1149/1.2097485.
  97. Villarreal TL, Gómez R, Neumann-Spallart M, Alonso-Vante N, Salvador P. Semiconductor photooxidation of pollutants dissolved in water: A kinetic model for distinguishing between direct and indirect interfacial hole transfer. *J Phys Chem B*. 2004;108(39):15172-15181. doi:10.1021/jp049447a.
  98. Shen PK. Anodic Oxidation of Methanol on Pt/WO<sub>3</sub> in Acidic Media. *J Electrochem Soc*. 1994;141(11):3082-3090. doi:10.1149/1.2059282.
  99. Shen PK, Syedd-Bokhari J, Tseung CC. The Performance of Electrochromic Tungsten Trioxide Films Doped with Cobalt or Nickel. *J Electrochem Soc*. 1991;138(9):2778-2783. doi:10.1149/1.2086054.
  100. Chen KY, Shen PK, Tseung ACC. Anodic-oxidation of formic acid on electrodeposited Pt/WO<sub>3</sub> electrodes at room-temperature. *J Electrochem Soc*. 1995;142(4):L54-L56. doi:10.1149/1.2044181.

101. Shen PK, Chen KY, Tseung ACC. Performance of CO-electrodeposited Pt-Ru/WO<sub>3</sub> electrodes for the electrooxidation of formic acid at room temperature. *J Electroanal Chem.* 1995;389(1-2):223-225. doi:10.1016/0022-0728(95)03974-L.
102. Zhang X, Chan K-Y, Tseung ACC. Electrochemical oxidation of glucose by Pt/WO<sub>3</sub> electrode. *J Electroanal Chem.* 1995;386:241-243. doi:10.1016/S0022-0728(97)00138-1.
103. Habazaki H. Characterization of electrodeposited WO<sub>3</sub> films and its application to electrochemical wastewater treatment. *Electrochim Acta.* 2002;47(26):4181-4188. doi:10.1016/S0013-4686(02)00435-8.
104. Minggu LJ, Wan Daud WR, Kassim MB. An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. *Int J Hydrogen Energy.* 2010;35(11):5233-5244. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.02.133.
105. Lin Y, Yuan G, Liu R, Zhou S, Sheehan SW, Wang D. Semiconductor nanostructure-based photoelectrochemical water splitting: A brief review. *Chem Phys Lett.* 2011;507(4-6):209-215. doi:10.1016/j.cplett.2011.03.074.
106. Prévot MS, Sivula K. Photoelectrochemical tandem cells for solar water splitting. *J Phys Chem C.* 2013;117(35):17879-17893. doi:10.1021/jp405291g.
107. Augustynski J, Solarska R, Hagemann H, Santato C. Nanostructured thin-film tungsten trioxide photoanodes for solar water and sea-water splitting. *Proc SPIE.* 2006;6340:1-9. doi:10.1117/12.680667.
108. Abe R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *J Photochem Photobiol C.* 2010;11(4):179-209. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.003.
109. Bahnemann D, Bockelmann D, Goslich R. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO<sub>2</sub> suspensions. *Sol Energy Mater.* 1991;24(1-4):564-583. doi:10.1016/0165-1633(91)90091-X.
110. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 2010;44(10):2997-3027. doi:10.1016/j.watres.2010.02.039.
111. Herrmann JM. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top Catal.* 2005;34(1-4):49-65. doi:10.1007/s11244-005-3788-2.
112. Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal Today.* 2009;147(1):1-59. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.018.
113. Kositzki M, Poullos I, Malato S, Caceres J, Campos A. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water Res.* 2004;38(5):1147-1154. doi:10.1016/j.watres.2003.11.024.
114. Abe R, Takami H, Murakami N, Ohtani B. Pristine simple oxides as visible light driven photocatalysts: Highly efficient decomposition of organic compounds over platinum-loaded tungsten oxide. *J Am Chem Soc.* 2008;130(25):7780-7781. doi:10.1021/ja800835q.

115. Joshi UA, Darwent JR, Yiu HHP, Rosseinsky MJ. The effect of platinum on the performance of WO<sub>3</sub> nanocrystal photocatalysts for the oxidation of Methyl Orange and iso-propanol. *J Chem Technol Biotechnol*. 2011;86(8):1018-1023. doi:10.1002/jctb.2612.
116. Kim JH, Kaneko H, Minegishi T, Kubota J, Domen K, Lee JS. Overall Photoelectrochemical Water Splitting using Tandem Cell under Simulated Sunlight. *ChemSusChem*. 2016;9(1):61-66. doi:10.1002/cssc.201501401.
117. Spichiger-Ulmann M, Augustynski J. Aging effects in n-type semiconducting WO<sub>3</sub> films. *J Appl Phys*. 1983;54(10):6061-6064. doi:10.1063/1.331756.
118. Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M, Augustynski J. Crystallographically oriented mesoporous WO<sub>3</sub> films: Synthesis, characterization, and applications. *J Am Chem Soc*. 2001;123(43):10639-10649. doi:10.1021/ja011315x.
119. Reinhard S, Rechberger F, Niederberger M. Commercially Available WO<sub>3</sub> Nanopowders for Photoelectrochemical Water Splitting: Photocurrent versus Oxygen Evolution. *Chempluschem*. 2016;81(9):935-940. doi:10.1002/cplu.201600241.
120. Suzuki H, Tomita O, Higashi M, Abe R. Tungstic acids H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and H<sub>4</sub>WO<sub>5</sub> as stable photocatalysts for water oxidation under visible light. *J Mater Chem A*. 2017;5(21):10280-10288. doi:10.1039/c7ta01228d.
121. Fleisch M. Entwicklung eines Photovoltaik-Dachziegel-Moduls auf Basis der Farbstoffsolarzellentechnologie. *Dissertation*. 2016:Universität Hannover.
122. Ito S, Chen P, Comte P, et al. Fabrication of screen-printing pastes from TiO<sub>2</sub> powders for dye-sensitised solar cells. *Prog Photovoltaics Res Appl*. 2007;15(7):603-612. doi:10.1002/pip.768.
123. Bragg WH, Bragg WL. The reflection of X-rays by crystals. *Proc R Soc London Ser A*. 1913;88(605):428-438. doi:10.1098/rspa.1913.0040.
124. Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc*. 1938;60(2):309-319. doi:10.1021/ja01269a023.
125. Kubelka P, Munk F. An article on optics of paint layers. *Z Tech Phys*. 1931;12(1930):593-601.
126. Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys Status Solidi*. 1966;15(2):627-637. doi:10.1002/pssb.19660150224.
127. Tauc J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Semiconductors. In: Nudelman S, Mitra SS, eds. *Materials Research Bulletin*. ; 1968:37-46. doi:10.1016/0025-5408(68)90023-8.
128. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*.; 2001. doi:10.1016/B978-0-08-098353-0.00003-8.
129. Schmitt R, Mccann D, Marquis B. Dielectric relaxation of WO<sub>3</sub> thick films from 10 Hz to 1.8 GHz. *J Appl Phys*. 2002;6775(May):2002-2004. doi:10.1063/1.1468276.
130. Harrington SP, Devine TM. Analysis of Electrodes Displaying Frequency

- Dispersion in Mott-Schottky Tests. *J Electrochem Soc.* 2008;155(8):C381-C386. doi:10.1149/1.2929819.
131. Harrington SP, Devine TM. Relation Between the Semiconducting Properties of a Passive Film and Reduction Reaction Rates. *J Electrochem Soc.* 2009;156(4):C154-C159. doi:10.1149/1.3077576.
132. Cámara OR, de Pauli CP, Vaschetto ME, et al. Semiconducting properties of TiO<sub>2</sub> films thermally formed at 400° C. *J Appl Electrochem.* 1995;25(3):247-251. doi:10.1007/BF00262963.
133. Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev.* 2009;38(1):253-278. doi:10.1039/b800489g.
134. Wardman P. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data.* 1989;18(4):1637-1753. doi:10.1063/1.555843.
135. Ishibashi KI, Fujishima A, Watanabe T, Hashimoto K. Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochem commun.* 2000;2(3):207-210. doi:10.1016/S1388-2481(00)00006-0.
136. Nash T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochem J.* 1953;55(3):416-421. doi:10.1042/bj0550416.
137. Belman S. The fluorimetric determination of formaldehyde. *Anal Chim Acta.* 1963;29(C):120-126. doi:10.1016/S0003-2670(00)88591-8.
138. Hantzsch A. Zur Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniaken. *Ber Dtsch Chem Ges.* 1883;16(2). doi:10.1002/cber.18830160284.
139. Melcher JW. Photokatalytische Oxidation niedermolekularer Alkohole. *Dissertation.* 2016:Universität Hannover.
140. Aubry E, Ghazzal MN, Demange V, Chaoui N, Robert D, Billard A. Poisoning prevention of TiO<sub>2</sub> photocatalyst coatings sputtered on soda-lime glass by intercalation of SiN<sub>x</sub> diffusion barriers. *Surf Coatings Technol.* 2007;201(18):7706-7712. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.03.003.
141. Di Paola A, Marci G, Palmisano L, et al. Instructions for use Preparation of Polycrystalline TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions : Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol. *J Phys Chem C.* 2001;106:637-645. doi:10.1021/jp013074l.
142. Loopstra BO, Rietveld HM. Further refinement of the structure of WO<sub>3</sub>. *Acta Cryst B.* 1969;25(7):1420-1421. doi:10.1107/S0567740869004146.
143. Hu WH, Han GQ, Dong B, Liu CG. Facile synthesis of highly dispersed WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O and WO<sub>3</sub> nanoplates for electrocatalytic hydrogen evolution. *J Nanomater.* 2015;2015:1-6. doi:10.1155/2015/346086.
144. Viswanathan B, Raj KJA. Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile. *Indian J Chem - Sect A Inorganic, Phys Theor Anal Chem.* 2009;48(10):1378-1382.
145. Yong X, Schoonen MAA, Xu Y, et al. The absolute energy positions of

- conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am Mineral.* 2000;85(3-4):543-556. doi:10.2138/am-2000-0416.
146. Hamid S. Stoichiometry of the Photocatalytic Fuel Production by the Reforming of Aqueous Acetic Acid. *Dissertation.* 2018:Universität Hannover.
147. Ohtani B, Prieto-Mahaney OO, Li D, Abe R. What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2010;216(2-3):179-182. doi:10.1016/j.jphotochem.2010.07.024.
148. Zhang H, Lv X, Li Y, Wang Y, Li J. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano.* 2010;4(1):380-386. doi:10.1021/nn901221k.
149. Hao F, Wang X, Zhou C, et al. Efficient light harvesting and charge collection of dye-sensitized solar cells with (001) faceted single crystalline anatase nanoparticles. *J Phys Chem C.* 2012;116(36):19164-19172. doi:10.1021/jp3053967.
150. Carbajo J, Tolosana-Moranchel A, Casas JA, Faraldos M, Bahamonde A. Analysis of photoefficiency in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions: Effect of titania hydrodynamic particle size and catalyst loading on their optical properties. *Appl Catal B Environ.* 2018;221(August 2017):1-8. doi:10.1016/j.apcatb.2017.08.032.
151. Menthe E. Bildung, Struktur und Eigenschaften der Randschicht von austenitischen Stählen nach dem Plasmanitrieren. *Dissertation.* 1999:Technische Universität Braunschweig.
152. Sul YT, Johansson CB, Jeong Y, Albrektsson T. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Med Eng Phys.* 2001;23(5):329-346. doi:10.1016/S1350-4533(01)00050-9.
153. Cullity BD, Stock SR. *Elements of X-Ray Diffraction.*; 2014. doi:10.1107/S0567739479000917.
154. Petschick R. Röntgendiffraktometrie in der Sedimentologie (K5). *Sediment Schriftenr Dtsch Geol Ges.* 2002;18:99-118.
155. Freitag J. Einfluss des Metall-Halbleiter Rückkontaktes auf die Photokatalytische Aktivität von Hocheffizienten Titandioxid Schichten. *Dissertation.* 2015:Universität Hannover.
156. Liu TX, Liu Y, Zhang ZJ, Li FB, Li XZ. Comparison of aqueous photoreactions with TiO<sub>2</sub> in its hydrosol solution and powdery suspension for light utilization. *Ind Eng Chem Res.* 2011;50(13):7841-7848. doi:10.1021/ie102584j.
157. Kliemann JO, Gutzmann H, Gärtner F, Hübner H, Borchers C, Klassen T. Formation of cold-sprayed ceramic titanium dioxide layers on metal surfaces. *J Therm Spray Technol.* 2011;20(1-2):292-298. doi:10.1007/s11666-010-9563-3.
158. Kavan L, Grätzel M. Highly efficient semiconducting TiO<sub>2</sub> photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis. *Electrochim Acta.* 1995;40(5):643-652. doi:10.1016/0013-4686(95)90400-W.
159. Rakhshani AE, Makdisi Y, Ramazaniyan HA. Electronic and optical properties

- of fluorine-doped tin oxide films. *J Appl Phys.* 1998;83(2):1049-1057. doi:10.1063/1.366796.
160. Schiavello M. *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors Fundamentals and Developments.*; 2013. doi:10.1007/978-94-015-7725-0.
161. Berak JM, Sienko MJ. Effect of oxygen-deficiency on electrical transport properties of tungsten trioxide crystals. *J Solid State Chem.* 1970;2(1):109-133. doi:10.1016/0022-4596(70)90040-X.
162. Kayser M. Elektrochemische Metallisierung organischer Schichten auf Metall- und Halbleiterelektroden. *Dissertation.* 2010:Universität Ulm.
163. Thompson L, DuBow J, Rajeshwar K. Photoelectrochemical Generation of Chlorine on Catalytically Modified n-Silicon/Indium Tin Oxide Anodes. *J Electrochem Soc.* 1982;129(9):1934-1935. doi:10.1149/1.2124327.
164. Lemasson P, Peslerbe G, Baticle AM, Vennereau P. Electrochemical study of the tungsten trioxide single crystal electrode with various redox couples growth of ternary compounds on the surfaces of these electrodes. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem.* 1978;86(2):395-406. doi:https://doi.org/10.1016/S0022-0728(78)80013-8.
165. Wesolowski D, Ohmoto H, Drummond SE, Mesmer RE. Hydrolysis Equilibria of Tungsten(VI) in Aqueous Sodium Chloride Solutions to 300 °C. *Inorg Chem.* 1984;23(8):1120-1132. doi:10.1021/ic00176a022.
166. Schwarzenbach G, Meier J. Formation and investigation of unstable protonation and deprotonation products of complexes in aqueous solution. *J Inorg Nucl Chem.* 1958;8(C):302-312. doi:10.1016/0022-1902(58)80195-5.
167. Drew K, Girishkumar G, Vinodgopal K, Kamat P V. Boosting fuel cell performance with a semiconductor photocatalyst: TiO<sub>2</sub>/Pt-Ru hybrid catalyst for methanol oxidation. *J Phys Chem B.* 2005;109(24):11851-11857. doi:10.1021/jp051073d.
168. Sivula K, Le Formal F, Grätzel M. Solar water splitting: Progress using hematite (alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoelectrodes. *ChemSusChem.* 2011;4(4):432-449. doi:10.1002/cssc.201000416.
169. Hilliard S, Baldinozzi G, Friedrich D, et al. Mesoporous thin film WO<sub>3</sub> photoanode for photoelectrochemical water splitting: a sol-gel dip coating approach. *Sustain Energy Fuels.* 2017;7-11. doi:10.1039/C6SE00001K.
170. Emeline A, Salinaro A, Serpone N. Spectral dependence and wavelength selectivity in heterogeneous photocatalysis. I. Experimental evidence from the photocatalyzed transformation of phenols. *J Phys Chem B.* 2000;104(47):11202-11210. doi:10.1021/jp001927o.
171. Beden B, Lamy C, Bewick A, Kunimatsu K. Electrosorption of methanol on a platinum electrode. IR spectroscopic evidence for adsorbed co species. *J Electroanal Chem.* 1981;121(C):343-347. doi:10.1016/S0022-0728(81)80590-6.
172. Xia XH, Iwasita T, Ge F, Vielstich W. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum. *Electrochim Acta.* 1996;41(5 SPEC. ISS.):711-718. doi:10.1016/0013-4686(95)00360-6.

173. Gasteiger HA, Markovic N, Ross PN, Cairns EJ. Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys. *J Phys Chem.* 1993;97(46):12020-12029. doi:10.1021/j100148a030.
174. Christensen PA, Hamnett A, Troughton GL. The role of morphology in the methanol electro-oxidation reaction. *J Electroanal Chem.* 1993;362(1-2):207-218. doi:10.1016/0022-0728(93)80023-B.
175. Kim J, Lee CW, Choi W. Platinized WO<sub>3</sub> as an Environmental Photocatalyst that Generates OH Radicals under Visible Light. *Environ Sci Technol.* 2010;44(17):6849-6854. doi:10.1021/es101981r.
176. Tschapek M, Wasowski C, Torres Sanchez RM. The p.z.c. and i.e.p. of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. *J Electroanal Chem.* 1976;74(2):167-176. doi:10.1016/S0022-0728(76)80232-X.
177. Bendjabeur S, Zouaghi R, Kaabeche ON., Sehili T. Parameters Affecting Adsorption and Photocatalytic Degradation Behavior of Gentian Violet under UV Irradiation with Several Kinds of TiO<sub>2</sub> as a Photocatalyst. *Int J Chem React Eng.* 2017;15(4). doi:10.1515/ijcre-2016-0206.
178. Ota K-I, Nakagawa Y, Takahashi M. Reaction products of anodic oxidation of methanol in sulfuric acid solution. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem.* 1984;179(1):179-186. doi:10.1016/S0022-0728(84)80286-7.
179. Bahnemann DW, Hilgendorff M, Memming R. Charge carrier dynamics at TiO<sub>2</sub> particles: reactivity of free and trapped holes. *J Phys Chem B.* 1997;101(21):4265-4275. doi:10.1021/jp9639915.
180. Zhang Z, Yates JT. Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chem Rev.* 2012;112(10):5520-5551. doi:10.1021/cr3000626.
181. Helander MG, Greiner MT, Wang ZB, Tang WM, Lu ZH. Work function of fluorine doped tin oxide. *J Vac Sci Technol A.* 2011;29(1):011019-1-4. doi:10.1116/1.3525641.
182. Wang C, Yin L, Zhang L, Gao R. Ti/TiO<sub>2</sub> nanotube array/Ni composite electrodes for nonenzymatic amperometric glucose sensing. *J Phys Chem C.* 2010;114(10):4408-4413. doi:10.1021/jp912232p.
183. Mini PA, Sherine A, Shalumon KT, Balakrishnan A, Nair S V., Subramanian KR V. Current voltage analysis and band diagram of Ti/TiO<sub>2</sub> nanotubes Schottky junction. *Appl Phys A Mater Sci Process.* 2012;108(2):393-400. doi:10.1007/s00339-012-6898-2.
184. Dai W, Wang X, Liu P, Xu Y, Li G, Fu X. Effects of electron transfer between TiO<sub>2</sub> films and conducting substrates on the photocatalytic oxidation of organic pollutants. *J Phys Chem B.* 2006;110(27):13470-13476. doi:10.1021/jp061483h.
185. Freitag J, Bahnemann DW. Influence of the Metal Work Function on the Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Layers on Metals. *ChemPhysChem.* 2015;16(12):2670-2679. doi:10.1002/cphc.201500281.
186. Kormann C, Bahnemann DW, Hoffmann MR. Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide. *J Phys Chem.* 1988;92(18):5196-5201.

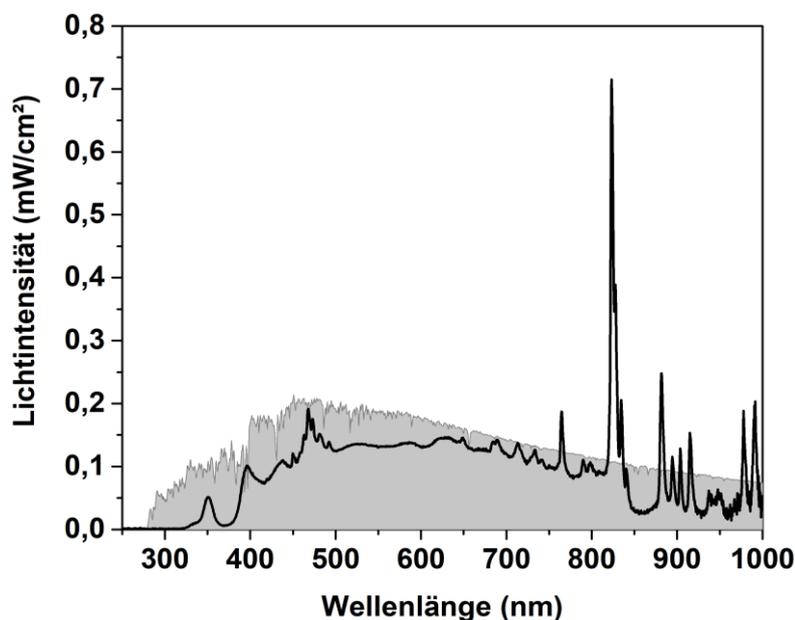
- doi:10.1021/j100329a027.
187. Yazawa K, Kamogawa H, Morisaki H. Semiconducting TiO<sub>2</sub> films for photoelectrolysis of water. *Int J Hydrogen Energy*. 1979;4(3):205-209. doi:10.1016/0360-3199(79)90025-9.
188. Shen PK, Tseung ACC. Study of electrodeposited tungsten trioxide thin films. *J Mater Chem*. 1992;2(11):1141-1147. doi:10.1039/jm9920201141.
189. Emmeler T, Gutzmann H, Hillebrand P, et al. Cold gas spraying of semiconductor coatings for the photooxidation of water. *Proc SPIE*. 2013;8822:1-12. doi:10.1117/12.2026391.
190. Peters M, Hemptenmacher J, Kumpfert J, Leyens C. *Titan Und Titanlegierungen: Struktur, Gefüge, Eigenschaften.*; 2002. doi:10.1002/9783527611089.ch1.
191. Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb. *Phys Rev*. 1954;93(3):632-633. doi:10.1103/PhysRev.93.632.
192. Moss TS. The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proc Phys Soc London*. 1954;67B(10):775-782. doi:10.1088/0370-1301/67/10/306.
193. Allen MW, Durbin SM. Influence of oxygen vacancies on Schottky contacts to ZnO. *Appl Phys Lett*. 2008;92(12):21-24. doi:10.1063/1.2894568.
194. Yang K, Dai Y, Huang B. Study of the nitrogen concentration influence on N-doped TiO<sub>2</sub> anatase from first-principles calculations. *J Phys Chem C*. 2007;111(32):12086-12090. doi:10.1021/jp067491f.
195. Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> Powders. *J Phys Chem B*. 2003;107(23):5483-5486. doi:10.1021/jp030133h.
196. Yin S, Yamaki H, Komatsu M, et al. Synthesis of visible-light reactive TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> photocatalyst by mechanochemical doping. *Solid State Sci*. 2005;7(12):1479-1485. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2005.07.004.
197. Bloh JZ. Entwicklung von Zinkoxid-Photokatalysatoren für den Abbau von Luftschadstoffen. *Dissertation*. 2012:Universität Hannover.
198. Choi W, Termin A, Hoffmann MR. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J Phys Chem*. 1994;98(51):13669-13679. doi:10.1021/j100102a038.
199. Adzic RR, Anson FC, Kinoshita K. *Proceedings of the Symposium on Oxygen Electrochemistry.*; 1996.
200. Rao PS, Hayon E. Redox Potentials of Free Radicals. *J Am Chem Soc*. 1974;96(4):1295-1300. doi:10.1021/j100571a021.
201. Vanýsek P. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91th Edition.*; 1978. doi:10.1136/oem.53.7.504.
202. Marković NM, Schmidt TJ, Stamenković V, Ross PN. Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review. *Fuel Cells*. 2001;1(2):105-116. doi:10.1002/1615-6854(200107)1:2<105::AID-FUCE105>3.3.CO;2-0.

203. Biswas SK, Baeg JO. A facile one-step synthesis of single crystalline hierarchical WO<sub>3</sub> with enhanced activity for photoelectrochemical solar water oxidation. *Int J Hydrogen Energy*. 2013;38(8):3177-3188. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.12.114.
204. Solarska R, Królikowska A, Augustyński J. Silver nanoparticle induced photocurrent enhancement at WO<sub>3</sub> Photoanodes. *Angew Chemie - Int Ed*. 2010;49(43):7980-7983. doi:10.1002/anie.201002173.
205. Cristino V, Marinello S, Molinari A, et al. Some aspects of the charge transfer dynamics in nanostructured WO<sub>3</sub> films. *J Mater Chem A*. 2016;4(8):1-12. doi:10.1039/C5TA06887H.
206. Haisch C, Nunes BN, Schneider J, Bahnemann D, Patrocínio AOT. Transient Absorption Studies on Nanostructured Materials and Composites: Towards the Development of New Photocatalytic Systems. *Zeitschrift für Phys Chemie*. 2018;232(9-11):1-25. doi:10.1515/zpch-2018-1137.
207. Chen Z, Jaramillo TF, Deutsch TG, et al. Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols. *J Mater Res*. 2010;25(1):3-16. doi:10.1557/jmr.2010.0020.
208. Cho IS, Chen Z, Forman AJ, et al. Branched TiO<sub>2</sub> nanorods for photoelectrochemical hydrogen production. *Nano Lett*. 2011;11(11):4978-4984. doi:10.1021/nl2029392.
209. Hamid S, Ivanova I, Jeon TH, Dillert R, Choi W, Bahnemann DW. Photocatalytic conversion of acetate into molecular hydrogen and hydrocarbons over Pt/TiO<sub>2</sub>: pH dependent formation of Kolbe and Hofer-Moest products. *J Catal*. 2017;349:128-135. doi:10.1016/j.jcat.2017.02.033.
210. Meissner D, Memming R, Kastening B, Bahnemann D. Fundamental problems of water splitting at cadmium sulfide. *Chem Phys Lett*. 1986;127(5):419-423. doi:10.1016/0009-2614(86)80583-8.

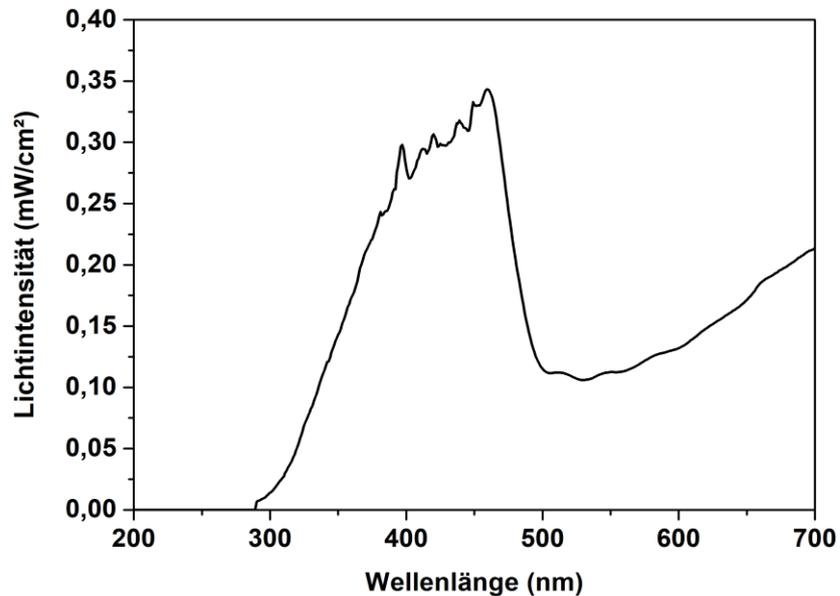
## 8. Anhang

**Tabelle 6:** Übersicht der verwendeten Chemikalien.

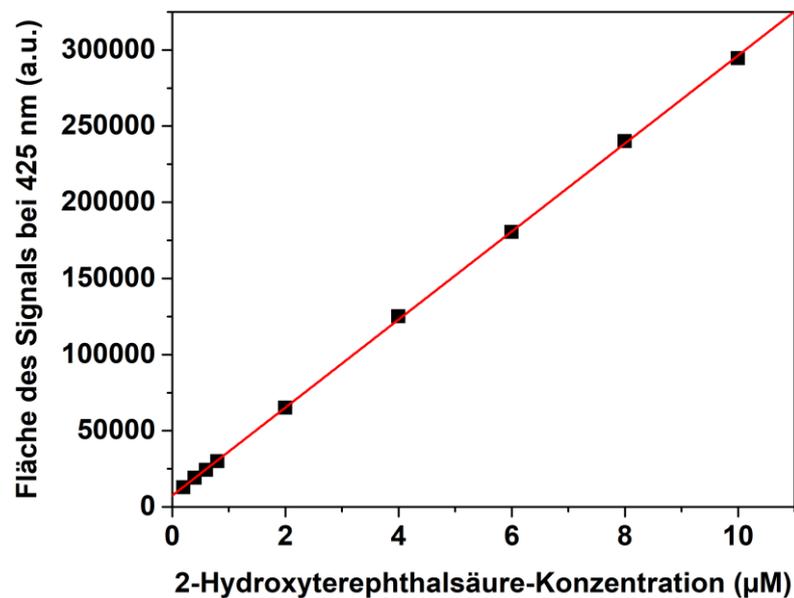
| Stoff                                  | Reinheit       | CAS-Nummer | Bezugsquelle            |
|--|----------------|------------|-------------------------|
| Acetylaceton                           | ≥ 98 %         | 123-54-6   | Carl Roth               |
| Ameisensäure                           | ≥ 95 %         | 64-18-6    | Merck                   |
| Ammoniumacetat                         | ≥ 96 %         | 631-61-8   | Carl Roth               |
| Essigsäure                             | ≥ 99 %         | 64-19-7    | Merck                   |
| Ethanol                                | ≥ 99,8 %       | 64-17-5    | Carl Roth               |
| Ethylcellulose                         |                | 9004-57-3  | Merck                   |
| Formaldehyd                            | 30 %           | 50-00-0    | Carl Roth               |
| FTO-Glas                               |                |            | Merck                   |
| 2-Hydroxyterephthalsäure               | ≥ 97 %         | 636-94-2   | Merck                   |
| Kaliumchlorid                          | ≥ 99,5 %       | 7447-40-7  | Carl Roth               |
| Methanol                               | ≥ 99,9 %       | 67-56-1    | Carl Roth               |
| Natriumhydroxid                        | 98 %           | 1310-73-2  | Merck                   |
| Schwefelsäure                          | 96 %           | 7664-93-9  | Carl Roth               |
| Terephthalsäure                        | ≥ 98 %         | 100-21-0   | Merck                   |
| Terpineol (Isomerengemisch)            | ≥ 95 %         | 8000-41-7  | Merck                   |
| Titan-Blech                            |                |            | ThyssenKrupp<br>Schulte |
| VP Aeroperl P25/20 (TiO <sub>2</sub> ) | 80 % A, 20 % R | 13463-67-7 | Evonik                  |
| Wolframtrioxid                         | ≥ 99,9 %       | 1314-35-8  | Merck                   |



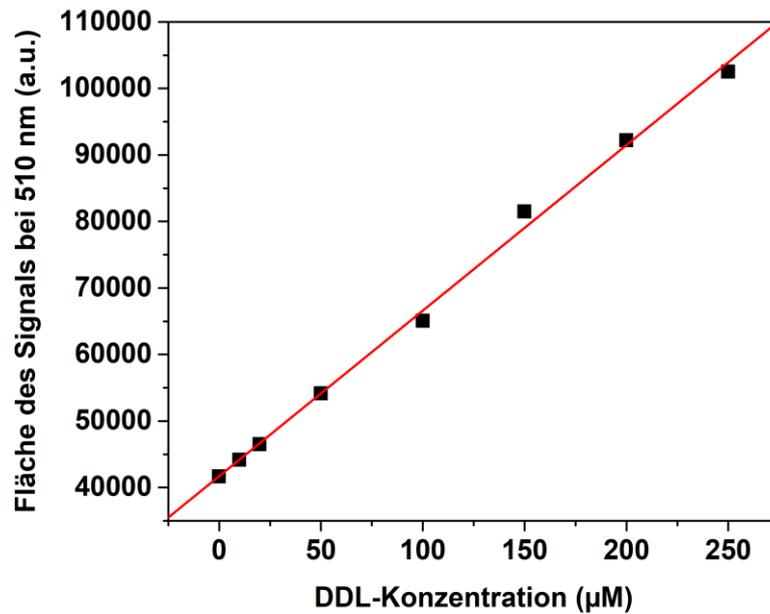
**Abbildung 64:** Die Spektralverteilung der Lichtintensität des Solarsimulators für den Wellenlängenbereich 250 – 1000 nm. Die Bestrahlungseinheit ist eine 300 Watt Xe-Bogenlampe mit AM 1.5G-Filter. Die Bestrahlungsintensität in dem Spektralbereich von 250 – 1000 nm beträgt 68 mW/cm<sup>2</sup>. Die Bestrahlungsintensität in dem von den Photoelektroden nutzbarem Teil des Lichtes beträgt  $I_{250} - I_{500} = 14$  mW/cm<sup>2</sup>. Die grau unterlegte Fläche zeigt das AM 1.5G-Sonnenspektrum. Die Bestrahlungsintensität des Sonnenspektrums (AM 1.5G) in dem Spektralbereich von 250 – 1000 nm beträgt 74 mW/cm<sup>2</sup>.



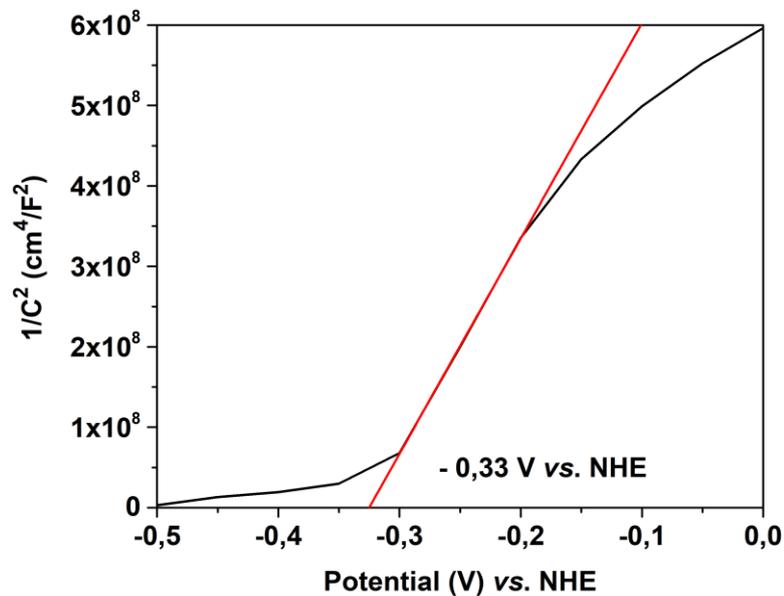
**Abbildung 65:** Die Spektralverteilung der Lichtintensität der Xe-Bogenlampe für den Wellenlängenbereich 200 – 700 nm. Die Bestrahlungseinheit ist eine 450 Watt Xe-Bogenlampe mit Wasserfilter. Die Bestrahlungsintensität in dem von den Photoelektroden nutzbarem Teil des Lichtes beträgt  $I_{250} - I_{500} = 33 \text{ mW/cm}^2$ .



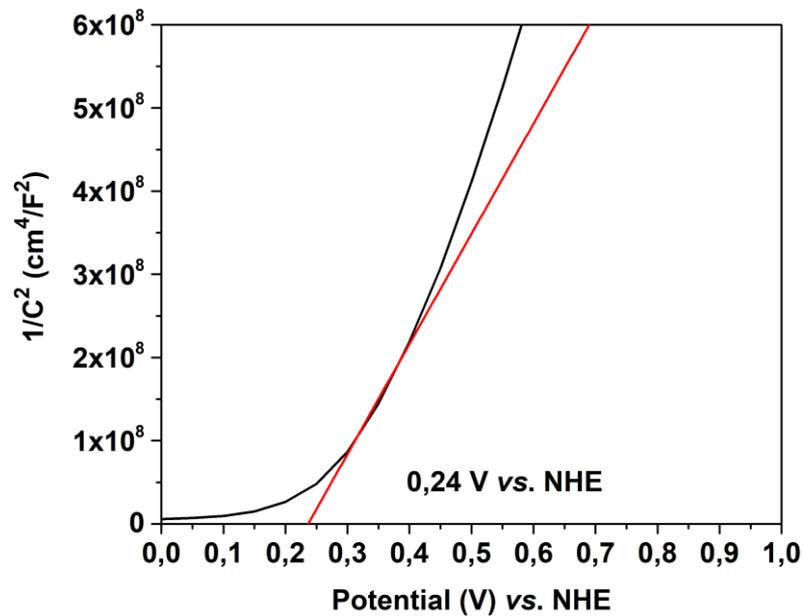
**Abbildung 66:** Kalibrationsgerade von 2-Hydroxyterephthalsäure (2-HTA). Es ist die Fläche des Fluoreszenzsignals mit dem Maximum bei 425 nm gegen die Konzentration von 2-HTA aufgetragen. Die Regressionsgerade hat die Gleichung  $y = 28887,6 \times x + 7445,1$  ( $R^2 = 0,9998$ ).



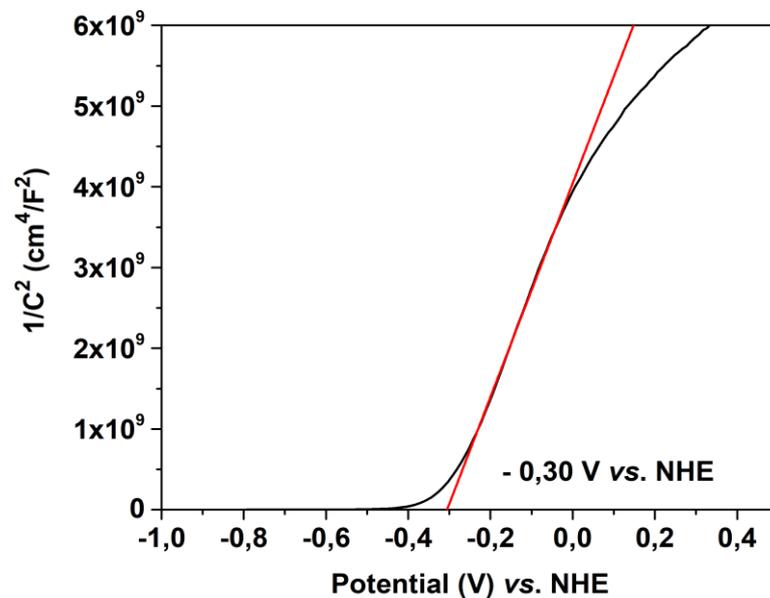
**Abbildung 67:** Kalibrationsgerade von Diacetyldihydrolutidin (DDL). Es ist die Fläche des Fluoreszenzsignals mit dem Maximum bei 510 nm gegen die Konzentration von DDL aufgetragen. Die Regressionsgerade hat die Gleichung  $y = 248,94 \times x + 41684,94$  ( $R^2 = 0,9967$ ). Der Wert bei 0 µM DDL kommt aus einer Messung der Basislinie der Fluoreszenzbande bei 510 nm.



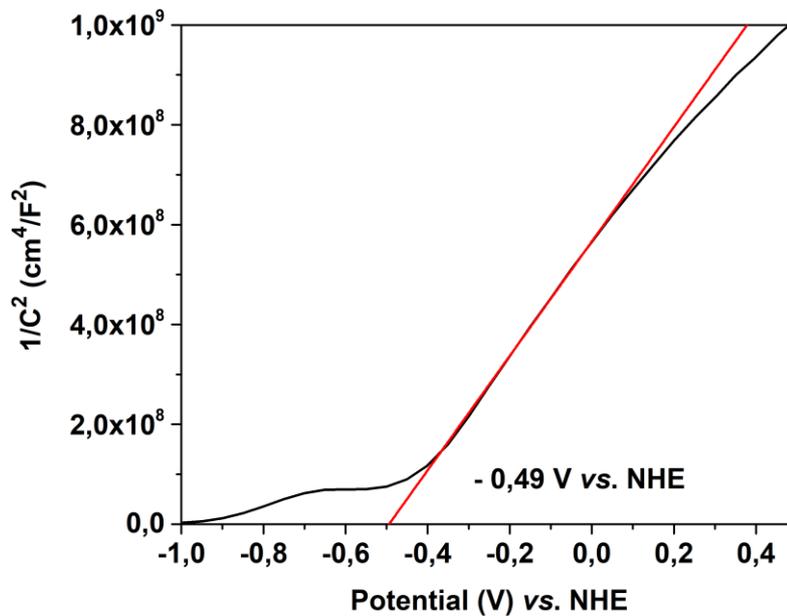
**Abbildung 68:** MOTT-SCHOTTKY-Auftragung eines FTO-Glas Substrats bei einer Frequenz von 100 Hz und einem pH-Wert von 7. Die Messung wurde in 0,1 M KCl als Elektrolyt durchgeführt. Dargestellt sind die aufgezeichneten Messwerte (schwarze Kurve) und die angelegte Regressionsgerade (rote Linie). Das gezeigte Potential ist das Flachbandpotential  $E_{FB}$  der Elektrode.



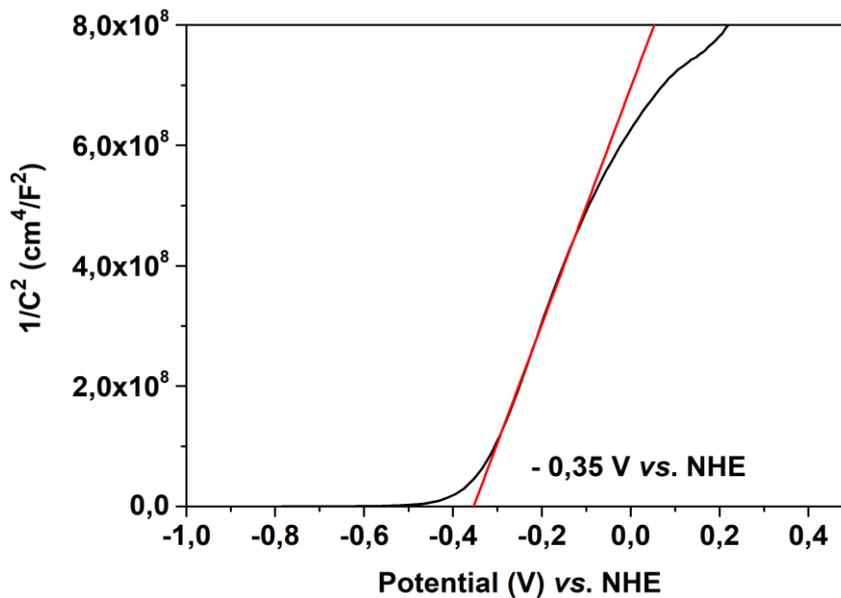
**Abbildung 69:** MOTT-SCHOTTKY-Auftragung einer siebgedruckten  $\text{WO}_3/\text{FTO}$ -Elektrode bei einer Frequenz von 100 Hz und einem pH-Wert von 7. Die Messung wurde in 0,1 M KCl als Elektrolyt durchgeführt. Dargestellt sind die aufgezeichneten Messwerte (schwarze Kurve) und die angelegte Regressionsgerade (rote Linie). Das gezeigte Potential ist das Flachbandpotential  $E_{FB}$  der Elektrode.



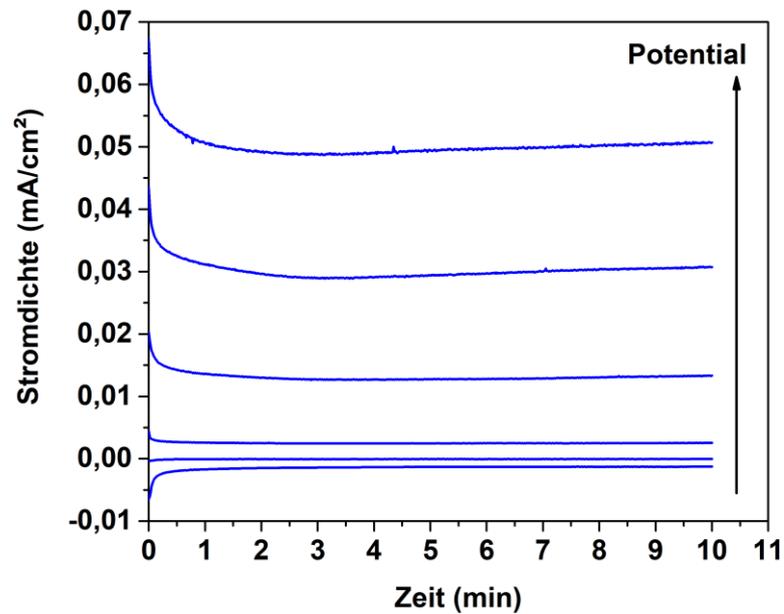
**Abbildung 70:** MOTT-SCHOTTKY-Auftragung einer siebgedruckten  $\text{TiO}_2/\text{FTO}$ -Elektrode bei einer Frequenz von 100 Hz und einem pH-Wert von 7. Die Messung wurde in 0,1 M KCl als Elektrolyt durchgeführt. Dargestellt sind die aufgezeichneten Messwerte (schwarze Kurve) und die angelegte Regressionsgerade (rote Linie). Das gezeigte Potential ist das Flachbandpotential  $E_{FB}$  der Elektrode.



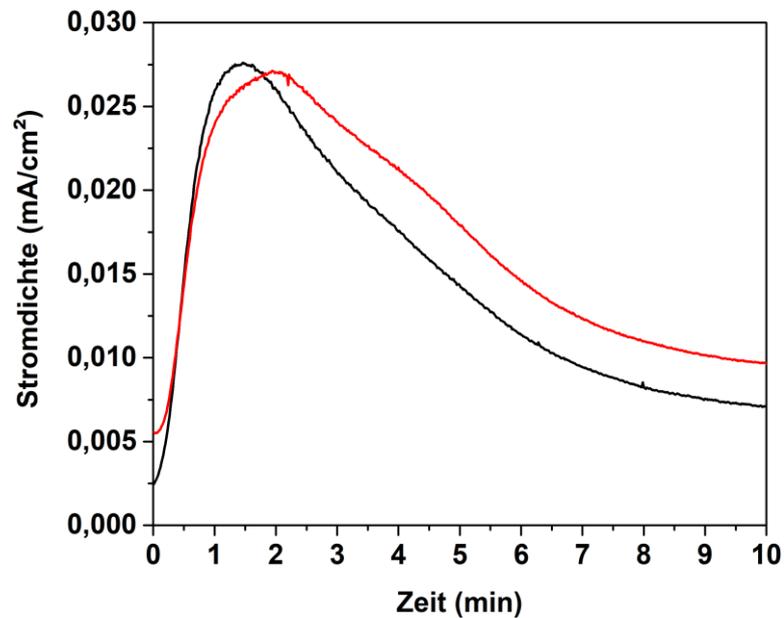
**Abbildung 71:** MOTT-SCHOTTKY-Auftragung eines Titan-Metallsubstrats bei einer Frequenz von 100 Hz und einem pH-Wert von 7. Die Messung wurde in 0,1 M KCl als Elektrolyt durchgeführt. Dargestellt sind die aufgezeichneten Messwerte (schwarze Kurve) und die angelegte Regressionsgerade (rote Linie). Das gezeigte Potential ist das Flachbandpotential  $E_{FB}$  der Elektrode.



**Abbildung 72:** MOTT-SCHOTTKY-Auftragung einer kaltgasgespritzten  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ -Elektrode bei einer Frequenz von 100 Hz und einem pH-Wert von 7. Die Messung wurde in 0,1 M KCl als Elektrolyt durchgeführt. Dargestellt sind die aufgezeichneten Messwerte (schwarze Kurve) und die angelegte Regressionsgerade (rote Linie). Das gezeigte Potential ist das Flachbandpotential  $E_{FB}$  der Elektrode.



**Abbildung 73:** Strom-Zeit-Kurven einer  $\text{WO}_3/\text{Ti}$  Photoelektrode unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (300 W) mit AM 1.5G-Filter. Es sind unabhängige CA-Messungen bei nach oben hin steigenden Potentialen in 0,1 V-Schritten von  $-0,1$  V bis  $0,4$  V vs. NHE gezeigt. Die 10-minütigen Messungen wurden in 1 mM NaOH-Lösung mit 0,4 mM Terephthalsäure (pH 11) durchgeführt.



**Abbildung 74:** Strom-Zeit-Kurven einer  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  Photoelektrode unter Beleuchtung mit einer Xenon-Lampe (300 W) mit AM 1.5G-Filter. Es sind unabhängige CA-Messungen bei  $0$  V vs. NHE (schwarze Kurve) und  $0,4$  V vs. NHE (rote Kurve) gezeigt. Die 10-minütigen Messungen wurden in 1 mM NaOH-Lösung mit 0,4 mM Terephthalsäure (pH 11) durchgeführt.



**Abbildung 75:** Zwei fotografische Aufnahmen von einem unbeschichtetem Titanmetall-Substrat vor dem Kaltgasspritzen (links) und von einer Siebdruck-TiO<sub>2</sub>/Ti-Photoelektrode (rechts). Die rechte Photoelektrode besteht aus einem Siebdruckfilm von TiO<sub>2</sub> auf Titanmetall als Substrat.

## 9. Publikationsliste

### Wissenschaftliche Publikationen

C. HAISCH, J. SCHNEIDER, M. FLEISCH, H. GUTZMANN, T. KLASSEN, D.W. BAHNEMANN, Cold sprayed WO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> electrodes for photoelectrochemical water and methanol oxidation in renewable energy applications, *Dalton Transactions* **2017**, DOI: 10.1039/c7dt02063e.

C. HAISCH, B.N. NUNES, J. SCHNEIDER, D.W. BAHNEMANN, A.O.T. PATROCINIO, Transient Absorption Studies on Nanostructured Materials and Composites: Towards the Development of New Photocatalytic Systems, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **2018**, DOI:10.1515/zpch-2018-1137.

C. HAISCH, C. GÜNNEMANN, S. MELCHERS, M. FLEISCH, J. SCHNEIDER, A.V. EMELINE, D.W. BAHNEMANN, Irreversible surface changes upon n-type doping – A photoelectrochemical study on rutile single crystals, *Electrochimica Acta* **2018**, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.05.105.

B.N. NUNES, C. HAISCH, A.V. EMELINE, D.W. BAHNEMANN, A.O.T. PATROCINIO, Photocatalytic properties of Layer-by-layer thin films of hexaniobate nanoscrolls, *Catalysis Today* **2018**, DOI: 10.1016/j.cattod.2018.06.029.

C. GÜNNEMANN, C. HAISCH, M. FLEISCH, J. SCHNEIDER, A.V. EMELINE, D.W. BAHNEMANN, Insights into different photocatalytic oxidation activities of anatase, brookite, and rutile single-crystal facets, *ACS Catalysis* **2019**, DOI: 10.1021/acscatal.8b04115.

T. HAISCH, F. KUBANNEK, C. HAISCH, D.W. BAHNEMANN, U. KREWER, Quantification of formaldehyde production during alkaline methanol electrooxidation, eingereicht.

### Vorträge

C. HAISCH, P. PACIOK, D. STOLTEN, Novel Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in PEM Electrolysis, *Third Russian-German Workshop*, **16.06.2015**, St. Petersburg, Russland.

C. HAISCH, I. IVANOVA, D.W. BAHNEMANN, Photoelectrochemical Degradation of Organic Pollutants on WO<sub>3</sub> Electrodes for Environmental Waste Water Purification, *First International Conference on New Photocatalytic Materials for Environment, Energy and Sustainability* (NPM-1), **08.06.2016**, Göttingen, Deutschland.

C. HAISCH, S. HAMID, M. FLEISCH, D.W. BAHNEMANN, WO<sub>3</sub> – A Solar Light Active Photoanode Material for Water Purification, *Fifth Russian-German Workshop*, **17.10.2017**, St. Petersburg, Russland.

### Posterpräsentationen

C. HAISCH, I. IVANOVA, D.W. BAHNEMANN, Estimation of the Valence and Conduction Band Positions of Semiconductor Electrodes, *NanoDay des Laboratorium für Nano- und*

*Quantenengineering der Leibniz Universität Hannover*, **01.10.2015**, Hannover, Deutschland.

C. HAISCH, I. IVANOVA, D.W. BAHNEMANN, Photoelectrochemical Degradation of Organic Pollutants on WO<sub>3</sub> Electrodes for Environmental Waste Water Purification, *21st International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-21)*, **26.07.2016**, St. Petersburg, Russland.

C. HAISCH, J. SCHNEIDER, M. FLEISCH, D.W. BAHNEMANN, Water Splitting Activity of Cold Sprayed Tungsten Oxide Photoanodes, *NanoDay des Laboratorium für Nano- und Quantenengineering der Leibniz Universität Hannover*, **29.09.2016**, Hannover, Deutschland.

## 10. Lebenslauf

### Akademischer und beruflicher Werdegang

|                   |   |
|-------------------|---|
| Seit 11/2018      | <b>DECHEMA Forschungsinstitut, Frankfurt am Main</b><br>Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis<br>Elektrochemie                           |
| 02/2015 – 06/2018 | <b>Gottfried Wilhelm Leibniz Universität, Hannover</b><br>Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische<br>Chemie                     |
| 06/2014 – 12/2014 | <b>Forschungszentrum Jülich, Jülich</b><br>Masterarbeit am Institut für Energie- und Klimaforschung in<br>der Elektrochemischen Verfahrenstechnik |
| 10/2012 – 12/2014 | <b>Westfälische Wilhelms-Universität, Münster</b><br>Abschluss Master of Science in Chemie  |
| 10/2009 – 09/2012 | <b>Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg</b><br>Abschluss Bachelor of Science in Chemie   |
| 08/2008 – 04/2009 | <b>Gustav-Brandt'sche Stiftung, Hannover</b><br>Zivildienst   |
| 09/2001 – 06/2008 | <b>Elsa-Brändström Gymnasium, Hannover</b><br>Abitur (allgemeine Hochschulreife)  |