

**Photoelektrochemische Untersuchungen von anodischen  
und kathodischen Prozessen in Perowskit-Einkristallen  
und TiO<sub>2</sub>-Elektroden**

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

**Doktor der Naturwissenschaften**  
**(Dr. rer. nat.)**

genehmigte Dissertation  
von  
**Carsten Günnemann, M. Sc.**

**2021**

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

Korreferentin: Prof. Dr. rer. nat. Nadja-Carola Bigall

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Roger Gläser

Tag der Promotion: 29.09.2021

**In liebevoller Erinnerung an meine  
Mutter**



## Danksagung

Ich möchte mich zunächst bei Prof. Dr. Detlef Bahnemann dafür bedanken, dass er es mir ermöglicht hat meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis unter intensiver Betreuung anzufertigen. Außerdem bedanke ich mich für die Möglichkeit an verschiedenen interessanten Themen arbeiten zu können und die hilfreichen Diskussionen.

Bei Prof. Dr. Nadja Bigall und Prof. Dr. Roger Gläser möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats bedanken.

Prof. Dr. Thomas Scheper danke ich für die Übernahme des Promotionsvorsitzes und für die Möglichkeit am Institut für Technische Chemie promovieren zu können.

Meinem Forschungspraktikanten J. Gerrit Eckert danke ich für die gute Zusammenarbeit und für die Unterstützung beim Durchführen der Experimente.

Bei Prof. Dr. Alexei Emeline bedanke ich mich für die Möglichkeit eines einmonatigen Aufenthalts an der Staatlichen Universität Sankt Petersburg, um experimentelle Arbeiten durchführen zu können. Ich bedanke mich bei Dr. Samia Ben Hammouda für die tatkräftige Unterstützung bei der Synthese der Einkristalle. Bei Anna Shurukhina bedanke ich mich für die Hilfe bei der Synthese der Einkristalle und für die Synthese von Silber(I)-bromid. Bei Alexandra Mikhaylova möchte ich mich für die UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen der Einkristalle bedanken. Dr. Yury Kapitonov und Aleksei Murzin danke ich für die Durchführung der Photolumineszenz-Messungen bei niedrigen Temperaturen. Bei Dipl.-Chem. Verena Becker bedanke ich mich für die AFM-Messungen.

Bei Dr. Jenny Schneider möchte ich mich für die wissenschaftlichen Diskussionen und die zahlreichen Anregungen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Mariano Curti, der mir sowohl durch experimentelle Arbeiten als auch durch zahlreiche Diskussionen sehr geholfen hat und ohne den das Gelingen der Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Ganz besonders möchte ich bei meinen Kollegen aus dem Arbeitskreis Bahnemann und beim kompletten TCI für die schöne und unvergessliche Zeit bedanken. Insbesondere geht mein Dank an Christoph, Manuel, Steffi, Arsou und Lena.

Bei Dr. Yamen AlSalka bedanke ich mich für die Hilfe beim Formatieren der Arbeit.

Bei meinen Freunden möchte ich mich für die Unterstützung und für die schönen Zeiten bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, Heinfried und Irma, die mich während meines Studiums finanziell und seelisch unterstützt haben. Auch wenn ich es mir sehr gewünscht hätte, kann meine Mutter das Fertigstellen dieser Arbeit leider nicht mehr miterleben. Sie war für mich immer ein großer Rückhalt und ich möchte ihr diese Arbeit widmen. Zudem bedanke ich mich bei Marc, Thommy, Sandra, Monika und Heinz.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Frau Bianca dafür bedanken, dass sie mich stets motiviert und ich mich immer auf sie verlassen kann. Auch in schweren Zeiten findest du immer die richtigen Worte und sorgst somit dafür, dass man das Ziel nie aus den Augen verliert.

## Kurzzusammenfassung

Durch die zunehmende Verschmutzung von natürlichen Wasserquellen und den gleichzeitig ansteigenden Wasserbedarf sind effiziente Methoden zur Wasseraufbereitung erforderlich. Der Bereich der Photokatalyse besitzt ein großes Potential, um für die Aufreinigung von Wässern mit Hilfe von Sonnenlicht eingesetzt zu werden. Damit dieses in einem großen technischen Maßstab möglich ist, müssen die Photokatalysatoren bestimmte Kriterien erfüllen und optimiert werden. Unter anderem sollte die eingesetzte Katalysatormenge so gering wie möglich sein, um die Kosten für den Aufbau einer Anlage zu minimieren, während gleichermaßen der Anteil des absorbierten Sonnenlichts so groß wie möglich sein sollte. Bei einer zusätzlichen Abscheidung des Photokatalysators auf leitfähigen Substraten ist neben dem Schadstoffabbau ebenfalls die Generierung eines Stroms möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Auswirkungen des Modifizierens auf die Aktivität von Photokatalysatoren untersucht. Dabei wurde die Filmdicke von siebgedruckten  $\text{TiO}_2$ -Elektroden über eine Schichtenanzahl zwischen eins und vier variiert, um deren Effizienz zu optimieren, und zusätzlich wurde die Dotierung von  $\text{MAPbBr}_3$ -Einkristallen mit  $\text{Ag}^+$ -Kationen betrachtet.

Durch die Variation der Filmdicke zeigten sich Absorptionsunterschiede im Wellenlängenbereich zwischen *ca.* 360 und 400 nm, während kein signifikanter Einfluss auf die Größe der Bandlücke und die Bandpositionen beobachtet wurde. Mit Methanol als Modellsubstanz konnte bei monochromatischer Bestrahlung eine Wellenlängenabhängigkeit der photoelektrochemischen Aktivität festgestellt werden, die durch unterschiedliche Absorptionskoeffizienten der jeweiligen Wellenlängen verursacht wird. Durch ein geringeres Potential wurden höhere Effizienzen erzielt, die auf eine geringere Anzahl und Tiefe von Traps für photogenerierte Elektronen im Vergleich zu einem anodischeren Potential zurückgeführt wurden. Bei polychromatischer Bestrahlung mit einem Solarsimulator stellte sich die Elektrode mit zwei Schichten ( $4,89 \pm 0,25 \mu\text{m}$ ) als optimal heraus, da eine weitere Erhöhung der Filmdicke keine weitere Steigerung des Photostroms zur Folge hatte.

Für die Synthese von  $\text{MAPbBr}_3$ -Einkristallen, die in der Lage sind sichtbares Licht zu absorbieren, wurden verschiedene Ansätze miteinander verglichen und der Ansatz, der die Einkristalle mit der höchsten Qualität lieferte, wurde ebenfalls für das Dotieren mit  $\text{Ag}^+$ -Kationen verwendet. Dieses führte zur Bildung von  $\text{Br}^-$ -Leerstellen, wie es basierend auf Computermodellierungen zu erwarten war. Für die dotierten Einkristalle lag eine geringere Photolumineszenz-Lebensdauer vor, während zugleich die photokatalytische Aktivität bei der Cyclohexanoxidation im Vergleich zum undotierten Einkristall verringert wurde. Sowohl der negative Effekt auf die Photolumineszenz-Lebensdauer als auch die verringerte photokatalytische Aktivität wurde auf die Anwesenheit von Rekombinationszentren als Folge der Dotierung zurückgeführt.

**Stichworte:** Photokatalyse, Photoelektrochemie, Titandioxid, Metallhalogenid-Perowskite





## Abstract

Due to the increasing pollution of natural water sources and the increasing demand for water, efficient methods of water treatment are required. The field of photocatalysis has great potential to be used for the purification of water with the help of sunlight. In order for this to be possible on a large technical scale, the photocatalysts must meet certain criteria and be optimized. Among other things, the amount of catalyst used should be as low as possible in order to minimize the costs of setting up a plant, while the proportion of sunlight absorbed should also be as large as possible. With an additional deposition of the photocatalyst on conductive substrates, it is also possible to generate a current in addition to the degradation of pollutants.

In this work the effects of modification on the activity of photocatalysts were investigated. The film thickness of screen-printed  $\text{TiO}_2$  electrodes was varied over a number of layers between one and four in order to optimize their efficiency and the doping of  $\text{MAPbBr}_3$  single crystals with  $\text{Ag}^+$  cations was also considered.

The variation in the film thickness caused absorption differences in the wavelength range between approximately 360 and 400 nm, while no significant influence on the size of the band gap or the band positions was observed. With methanol as a model substance, a wavelength dependency of the photoelectrochemical activity could be detected by monochromatic irradiation, caused by different absorption coefficients of the respective wavelengths. At lower potentials higher efficiencies could be achieved, which was attributed to a lower number and depth of trapping sites for photogenerated electrons compared to a more anodic potential. In the case of polychromatic irradiation with a solar simulator, the electrode with two layers ( $4.89 \pm 0.25 \mu\text{m}$ ) turned out to be optimal, since a further increase in the film thickness did not result in any further increase in the photocurrent.

For the synthesis of the  $\text{MAPbBr}_3$  single crystals, which are able to absorb visible light, different approaches were compared and the approach providing the single crystals with the highest quality was also used for doping with  $\text{Ag}^+$  cations. This led to the formation of  $\text{Br}^-$  vacancies as expected based on computer modeling. The photoluminescence lifetime was shorter for the doped single crystals, while at the same time the photocatalytic activity for the cyclohexane oxidation was reduced compared to the undoped single crystal. Both the negative effect on the photoluminescence lifetime and the reduced photocatalytic activity were attributed to the presence of recombination centers as a result of the doping.

**Keywords:** photocatalysis, photoelectrochemistry, titanium dioxide, metal halide perovskites



## Abkürzungsverzeichnis

ads	adsorbiert
A	Akzeptormolekül
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <i>atomic force microscopy</i> )
ÄHS	äußere HELMHOLTZ-Schicht
AM 1.5G	standardisiertes Sonnenspektrum (engl. <i>air mass 1.5 global</i> )
aq	in wässriger Lösung (von lat. <i>aqua</i> )
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CCD	ladungsgekoppeltes Bauelement (engl. <i>charge-coupled device</i> )
CLV	engl. <i>chopped light voltammetry</i>
D	Donormolekül
DDL	Diacetyldihydrolutidin
DMA	Dimethylammonium
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Edukt
EQE	externe Quantenausbeute (engl. <i>external quantum yield</i> )
<i>et al.</i>	und andere (lat. <i>et alii</i> bzw. <i>et aliae</i> )
FID	Flammenionisationsdetektor
FTO	fluordotiertes Zinnoxid (engl. <i>fluorine doped tin oxide</i> )
GC	Gaschromatographie
IHS	innere HELMHOLTZ-Schicht
IPCE	engl. <i>incident photon-to-electron conversion efficiency</i>
K	Katalysator
LB	Leitungsband
LED	Leuchtdiode (engl. <i>light emitting diode</i> )
MA	Methylammonium
NHE	Normalwasserstoffelektrode (engl. <i>normal hydrogen electrode</i> )
Ox	Oxidation
P	Produkt
PK	Photokatalysator
PTFE	Polytetrafluorethylen

Red	Reduktion
RLZ	Raumladungszone
TAS	Transienten-Absorptionsspektroskopie
TOC	engl. <i>total organic carbon</i>
TRPL	Zeitaufgelöste Photolumineszenz (engl. <i>time-resolved photoluminescence</i> )
UV	ultraviolett
VB	Valenzband
vis	sichtbar (engl. <i>visible</i> )
vs.	gegen (lat. <i>versus</i> )
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>x-ray diffraction</i> )
z. B.	zum Beispiel

## Physikalische Konstanten

$c$	Lichtgeschwindigkeit ( $299792458 \text{ m s}^{-1}$ )
$e$	Elementarladung ( $1,602176487 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )
$F$	FARADAY-Konstante ( $96485,3399 \text{ C mol}^{-1}$ )
$h$	PLANCKsches Wirkungsquantum ( $6,62606896 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ )
$k_B$	Boltzmann-Konstante ( $1,3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums ( $8,854187817 \text{ F m}^{-1}$ )

## Formelzeichen

$A$	Größe der Grenzfläche
$A_t$	Proportionalitätsfaktor
$A_{TAS}$	Höhe des Transienten-Absorptions-/Zeitsignals
$A_k$	präexponentieller Faktor
$Abs$	Absorbanz
$B$	Grundlinie
$C$	Kapazität (F)
$d$	Filmdicke ( $\mu\text{m}$ )
$d_{hkl}$	Abstand der Netzebenen ( $\text{\AA}$ )
$D$	Diffusionskoeffizient ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )
$E$	Potential ( $V_{NHE}$ )
$E_{FB}$	Flachbandpotential ( $V_{NHE}$ )
$X$	

$E_{\text{VB}}$	Valenzbandkante ( $V_{\text{NHE}}$ )
$E_{\text{LB}}$	Leitungsbandkante ( $V_{\text{NHE}}$ )
$E_{\text{g}}$	Bandlücke (eV)
$E_{\text{F}}$	FERMI-Niveau ( $V_{\text{NHE}}$ )
$E_{\text{F},\text{n}}^*$	Quasi-FERMI-Niveau der Elektronen ( $V_{\text{NHE}}$ )
$E_{\text{F},\text{p}}^*$	Quasi-FERMI-Niveau der Löcher ( $V_{\text{NHE}}$ )
$E_{\text{Redox}}$	Redoxpotential des Elektrolyten ( $V_{\text{NHE}}$ )
$h$	fraktaler Parameter
$I$	Strom (A)
$i_{\text{ph}}$	Photostromdichte ( $\text{mA cm}^{-2}$ )
$J$	Reflektanz
$\Delta J$	Änderung der Reflektanz
$J_{\text{k}}$	Keimbildungsrate
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k_{\text{f}}$	Geschwindigkeitskoeffizient
$k_2$	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion 2. Ordnung
$k_{2,\text{f}}$	Geschwindigkeitskonstante basierend auf fraktalen Kinetiken
$L$	Diffusionslänge (m)
$n$	ganzzahliges Vielfaches
$n$	Stoffmenge (mol)
$N_{\text{D}}$	Donordichte ( $\text{cm}^{-3}$ )
$P$	Intensität ( $\text{W m}^{-2}$ )
$Q$	geflossene Ladung (C)
$r$	Reaktionsrate
$r$	Radius ( $\text{\AA}$ )
$t$	Zeit (s)
$t_{\text{G}}$	GOLDSCHMIDT'scher Toleranzfaktor
$T$	Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )
$U_{\text{ph}}$	Photospannung ( $V_{\text{NHE}}$ )
$W^*$	Keimbildungsarbeit
$z$	Ladungszahl
$\alpha$	Absorptionskoeffizient ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\eta$	Effizienz
$\eta_{\text{FE}}$	FARADAYsche Effizienz
$\theta$	BRAGG-Winkel
$\lambda$	Wellenlänge (nm)
$\nu$	Frequenz (Hz)
$\tau$	Lebensdauer (s)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Widmung</b> .....	<b>I</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>III</b>
<b>Kurzzusammenfassung</b> .....	<b>V</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>VII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>IX</b>
<b>Physikalische Konstanten</b> .....	<b>X</b>
<b>Formelzeichen</b> .....	<b>X</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
2.1 Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche .....	5
2.2 Photokatalyse .....	7
2.3 Photoelektrochemie.....	10
2.4 Titandioxid.....	13
2.5 MAPbBr <sub>3</sub> .....	17
2.6 Mechanismus der photokatalytischen Methanoloxidation.....	18
2.7 Mechanismus der photokatalytischen Cyclohexanoxidation.....	20
2.8 Stand der Technik .....	21
2.8.1 TiO <sub>2</sub> -Elektroden.....	21
2.8.2 MAPbBr <sub>3</sub> -Einkristalle.....	23
<b>3 Experimenteller Teil und Methoden</b> .....	<b>25</b>
3.1 Herstellung der TiO <sub>2</sub> -Elektroden.....	25
3.2 Synthese der MAPbBr <sub>3</sub> -Einkristalle .....	27
3.3 Röntgendiffraktometrie.....	28
3.4 Rasterkraftmikroskopie.....	29
3.5 UV-vis-Spektroskopie.....	30
3.6 (Photo)elektrochemische Messungen .....	31

3.6.1 Messaufbau .....	31
3.6.2 Bestimmung des Flachbandpotentials.....	32
3.6.3 CLV.....	32
3.6.4 IPCE.....	33
3.7 Photoelektrochemische Methanoloxidation.....	34
3.8 Photokatalytische Cyclohexanoxidation.....	35
3.9 Zeitaufgelöste Messungen .....	36
3.9.1 Transienten-Absorptionsspektroskopie.....	36
3.9.2 Zeitaufgelöste Photolumineszenz .....	38
3.10 Photolumineszenz-Messungen.....	39
3.11 Computermodellierungen .....	40
<b>4 Ergebnisse.....</b>	<b>41</b>
4.1 TiO <sub>2</sub> -Elektroden.....	41
4.1.1 Charakterisierung.....	41
4.1.2 Photogenerierte Ladungsträger .....	47
4.1.3 Photoelektrochemische Aktivität .....	50
4.2 MAPbBr <sub>3</sub> -Einkristalle.....	61
4.2.1 Vergleich der Syntheseansätze .....	61
4.2.2 Dotieren von MAPbBr <sub>3</sub> -Einkristallen.....	65
<b>5 Diskussion .....</b>	<b>77</b>
5.1 TiO <sub>2</sub> -Elektroden.....	77
5.1.1 Eigenschaften der Elektroden .....	77
5.1.2 Ladungsträgerkinetiken.....	80
5.1.3 Photoelektrochemische Aktivität .....	89
5.2 MAPbBr <sub>3</sub> -Einkristalle.....	103
5.2.1 Vergleich der Syntheseansätze .....	103
5.2.2 Effekt des Dotierens.....	106



---

<b>6 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>119</b>
<b>7 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>125</b>
<b>8 Anhang.....</b>	<b>145</b>
8.1 Verwendete Chemikalien.....	145
8.2 Kalibrationen.....	146
8.3 TAUC-Auftragungen.....	147
8.4 MOTT-SCHOTTKY-Auftragungen .....	148
8.5 CLV-Messungen .....	150
<b>9 Publikationsliste .....</b>	<b>151</b>
<b>10 Lebenslauf.....</b>	<b>155</b>



# 1 Einleitung und Zielsetzung

Der weltweite Energiebedarf wird derzeit zu über 85 % durch fossile Brennstoffe (Kohle, Öl und Gas) gedeckt.<sup>1</sup> Die aktuell bekannten Öl- und Gasreserven werden bereits vor Ende des Jahres 2070 aufgebraucht sein, was ebenfalls für die Kohlereserven im Jahr 2126 zu erwarten ist.<sup>2</sup> Um die benötigte Energie auch in Zukunft weiterhin liefern zu können, sind somit alternative Energiequellen erforderlich. Ein weiteres Problem der Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffen besteht in der damit verbundenen Emission von CO<sub>2</sub>. Im Jahr 2008 wurden dadurch beispielsweise fast 30 Milliarden Tonnen CO<sub>2</sub> freigesetzt, was der doppelten Menge im Vergleich zum Jahr 1970 entspricht.<sup>3</sup> Da CO<sub>2</sub> ein Treibhausgas und mitverantwortlich für die Erwärmung des globalen Klimas ist,<sup>4</sup> ist eine verringerte Emission des Gases unverzichtbar. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe hat ebenfalls die Freisetzung von gasförmigen Schadstoffen in die Atmosphäre zur Folge, wobei die Luftverschmutzung sowohl akute als auch chronische Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit hat.<sup>5</sup>

Ein weiteres zentrales Problem der Menschheit im 21. Jahrhundert ist die zunehmende Verschmutzung des natürlichen Wassers, die die menschliche Gesundheit mit weitestgehend unbekanntem Kurz- und Langzeitfolgen beeinträchtigt, wobei Landwirtschaft, Bergbau, Deponien, Abwässer und geogene Freisetzungen die Hauptquellen der Verschmutzung darstellen.<sup>6</sup> Im Jahr 2015 standen 663 Millionen Menschen, was einem Zehntel der Weltbevölkerung entspricht, keine sicheren Trinkwasserquellen zur Verfügung.<sup>7</sup> Da erwartet wird, dass der globale Wasserbedarf bis zum Jahr 2050 um weitere 55 % ansteigt,<sup>8</sup> sind Technologien zur effizienten Aufbereitung von verschmutztem Wasser unverzichtbar.

Ein vielversprechender Ansatz für die Lösung der genannten Probleme ist der Bereich der Photokatalyse. Mit der Verwendung eines geeigneten Photokatalysators ist es beispielsweise möglich CO<sub>2</sub> in solare Brennstoffe, wie z. B. Methan, zu überführen.<sup>9</sup> Somit werden zusätzlich zur Reduzierung des CO<sub>2</sub>-Anteils der Atmosphäre, Brennstoffe für die Energiegewinnung erzeugt. Es besteht ebenfalls die Möglichkeit molekularen Wasserstoff als Energieträger über photokatalytische Reformierung aus z. B. Biomasse freizusetzen.<sup>10</sup> Auch für die Entfernung von Luftschadstoffen, wie z. B. NO<sub>x</sub>, ist der Bereich der Photokatalyse geeignet.<sup>11</sup> Durch die Verwendung eines geeigneten Photokatalysators ist es

ebenfalls möglich, verschmutzte Wässer zu reinigen.<sup>12,13</sup> Der am häufigsten untersuchte Photokatalysator und das gleichzeitig vielversprechendste Material für praktische Anwendungen ist  $\text{TiO}_2$ ,<sup>14,15</sup> was unter anderem auf die vorteilhaften Eigenschaften, wie beispielweise Photostabilität, Ungiftigkeit und Kostengünstigkeit, zurückgeführt werden kann.<sup>15</sup> Für  $\text{TiO}_2$  konnte bereits nachgewiesen werden, dass bei Bestrahlung der TOC-Wert (engl. *total organic carbon*) von realen Abwässern effektiv gesenkt werden kann.<sup>12</sup> Da in realen Abwässern eine Vielzahl von organischen Komponenten enthalten ist,<sup>16</sup> wird die photokatalytische Aktivität im Regelfall über Modellschadstoffe bestimmt. Eine typische Modellsubstanz für die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von  $\text{TiO}_2$  ist Methanol.<sup>17</sup>

Wird  $\text{TiO}_2$  auf einem leitfähigen Substrat abgeschieden und als Elektrode in einem photoelektrochemischen System verwendet, kann zusätzlich zum Abbau des Modellschadstoffs ein Photostrom beobachtet werden.<sup>18</sup> Damit ein solches System für die simultane Stromerzeugung und Aufreinigung von realen Abwässern eingesetzt werden kann, ist es von zentraler Bedeutung, die Photoelektrode zu optimieren. Ein Parameter, der einen Einfluss auf die photoelektrochemische Aktivität einer Elektrode hat, ist die Filmdicke, wobei diesbezüglich eine Abhängigkeit von der Bestrahlungswellenlänge vorliegt.<sup>19</sup> Die Filmdicke ist somit so zu optimieren, dass ein möglichst hoher Photostrom generiert wird, während gleichermaßen die Menge des abgeschiedenen Photokatalysators so gering wie möglich gehalten wird. Letzteres ist unter anderem für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses ausschlaggebend, da eine geringere benötigte Photokatalysatormenge zu reduzierten Kosten führt.

Der erste thematische Schwerpunkt dieser Arbeit besteht in der Untersuchung des Photokatalysators  $\text{TiO}_2$  als Photoelektrode und des Einflusses der Filmdicke auf die photoelektrochemische Aktivität. Neben einer ausführlichen Charakterisierung der synthetisierten Elektroden, soll zunächst ermittelt werden, ob die Anzahl und Kinetiken der photogenerierten Ladungsträger von der Filmdicke abhängig sind. Die photoelektrochemische Aktivität soll sowohl unter monochromatischer Bestrahlung als auch unter Bestrahlung mit Solarlicht in der Anwesenheit von Methanol als Modellsubstanz in einem wässrigen Elektrolyten bestimmt werden. Es soll ebenfalls ermittelt werden, ob eine Potentialabhängigkeit der Aktivitäten vorliegt und ob die geflossenen Photoströme auf die Oxidation von Methanol zurückgeführt werden können.

Die TiO<sub>2</sub>-Elektroden werden über ein Siebdruckverfahren auf leitfähigen Substraten hergestellt. Um unterschiedliche Filmdicken zu erhalten, werden mehrere Siebdruckschichten aufeinander abgeschieden. Die optischen und physikalischen Eigenschaften der Elektroden werden über verschiedene Charakterisierungsmethoden bestimmt und es werden die photogenerierten Ladungsträger mittels Transienten-Absorptionsspektroskopie untersucht. Für die Bestimmung der photoelektrochemischen Aktivität werden vier monochromatische Lichtquellen (327, 338, 370 und 385 nm) betrachtet. Die Aktivitäten werden mit dem Absorptionsverhalten der Elektroden der betreffenden Wellenlängen in Verbindung gebracht und zusätzlich wird ein Modellsystem für die Aktivität in Abhängigkeit von der Filmdicke aus der Literatur auf die erhaltenen Daten angewendet. Um den Effekt des angelegten Potentials zu untersuchen werden zwei verschiedene Potentiale (0,2 V<sub>NHE</sub> und 0,5 V<sub>NHE</sub>) betrachtet. Über die Bestrahlung mit einem Solarsimulator wird zusätzlich untersucht, welche Filmdicke unter realen Bedingungen am effektivsten ist. Über die Detektion von gebildeten Formaldehydmolekülen wird die FARADAYSche Effizienz unter verschiedenen Bedingungen bestimmt, um die Photoströme auf die Oxidation von Methanol zurückzuführen.

Aufgrund einer Bandlücke von 3,2 eV<sup>20</sup> hat TiO<sub>2</sub> in der Anatas-Modifikation den Nachteil, dass ausschließlich Licht aus dem UV-Bereich absorbiert werden kann. Um ebenfalls sichtbares Licht für photokatalytische Anwendungen nutzen zu können, besteht beispielsweise die Möglichkeit TiO<sub>2</sub> zu dotieren oder mit einem Farbstoff zu sensibilisieren.<sup>21</sup> Eine weitere Option ist die Verwendung von Photokatalysatoren mit einer kleineren Bandlücke, sodass die Absorption von sichtbarem Licht ohne Modifizieren möglich ist. Beispiele für Photokatalysatoren, die direkt sichtbares Licht absorbieren können, sind unter anderem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>22</sup> oder BiVO<sub>4</sub><sup>23</sup>. Mit Metallhalogenid-Perowskiten ist eine weitere Materialklasse in den Fokus der Forschung im Bereich der Photokatalyse mit sichtbarem Licht gerückt.<sup>24</sup> Diese befindet sich für Metallhalogenid-Perowskite allerdings noch in den Anfangsstadien,<sup>24</sup> da der erste Bericht über deren photokatalytische Aktivität aus dem Jahr 2016 stammt.<sup>25,26</sup> Aufgrund dessen sind weitere Untersuchungen der photokatalytischen Aktivität erforderlich, um die Effizienzen zu verbessern, welches ebenfalls durch Modifizieren der Katalysatoren erfolgen kann.

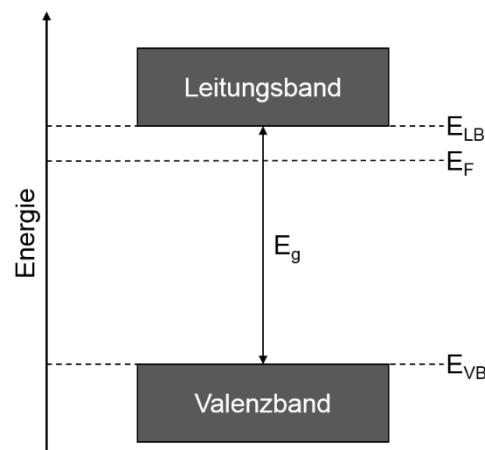
Der zweite thematische Schwerpunkt dieser Arbeit behandelt die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristallen und des Effekts des Dotierens. Zunächst soll die optimale Synthesemethode für die Einkristalle ermittelt werden, um anschließend mit Ag<sup>+</sup>-Kationen dotierte Einkristalle herzustellen. Nach einer Charakterisierung der undotierten und dotierten Einkristalle, soll ermittelt werden, ob das Dotieren Auswirkungen auf die Photolumineszenz-Lebensdauer und die photokatalytische Aktivität bei der aeroben Cyclohexanoxidation hat.

Die MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle werden über die inverse-Temperatur-Kristallisationsmethode<sup>27</sup> hergestellt und es werden zunächst verschiedene Syntheseansätze miteinander verglichen. Basierend auf der Photolumineszenz bei niedrigen Temperaturen wird die Qualität der Einkristalle untersucht und der Ansatz, der die Einkristalle mit der höchsten Qualität ergibt, wird ebenfalls für das Dotieren mit Ag<sup>+</sup>-Kationen verwendet. Die Auswirkungen des Dotierens werden erst auf die optischen Eigenschaften und die Kristallstruktur untersucht. Durch zeitaufgelöste Photolumineszenz-Messungen wird die Lebensdauer der Lichtemission bestimmt und zusätzlich werden aus den Spektren Informationen über die Menge von vorliegenden Defekten erhalten. Zur Validierung der experimentellen Resultate zum Effekt der Dotierung werden Computermodellierungen der undotierten und dotierten Struktur durchgeführt. Für die Untersuchung der photokatalytischen aeroben Cyclohexanoxidation werden die Einkristalle mit sichtbarem Licht angeregt.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche

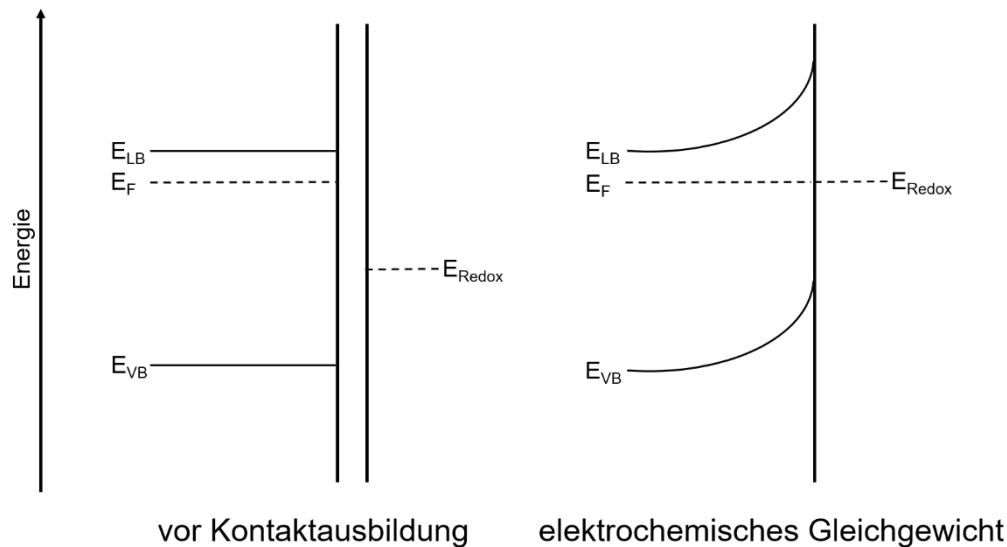
Ein Halbleiter wird über die Valenzbandkante  $E_{VB}$  und die Leitungsbandkante  $E_{LB}$ , die über die Bandlücke  $E_g$  voneinander getrennt sind, charakterisiert. Damit ein Material als Halbleiter klassifiziert werden kann, muss die Bandlücke im Bereich zwischen 1 und 6 eV liegen.<sup>28</sup> Eine weitere charakteristische Größe für einen Halbleiter ist das FERMI-Niveau  $E_F$ , welches sich als elektrochemisches Potential eines Elektrons definieren lässt.<sup>28</sup> Die Lage des FERMI-Niveaus wird durch Verunreinigungen oder durch Dotierung des Halbleiters beeinflusst. Bei der Anwesenheit von Elektronenakzeptoren (p-Dotierung) befindet sich das FERMI-Niveau dicht an der Valenzbandkante, während Elektronendonoren (n-Dotierung) bewirken, dass das FERMI-Niveau zur Leitungsbandkante hin verschoben ist. In Abbildung 1 sind die charakteristischen Größen eines Halbleiters mit n-Dotierung (n-Halbleiter) auf der Energieskala dargestellt.



**Abbildung 1:** Positionen des Leitungsbands und des Valenzbands eines n-Halbleiters inklusive der energetischen Lagen der Leitungsbandkante  $E_{LB}$ , der Valenzbandkante  $E_{VB}$ , der Bandlücke  $E_g$  und des FERMI-Niveaus  $E_F$ .

Wird ein n-Halbleiter mit einer Lösung, die ein Redoxsystem enthält, in Kontakt gebracht, findet die Einstellung eines Gleichgewichts statt (Abbildung 2). Dieses ist darauf zurückzuführen, dass das FERMI-Niveau des n-Halbleiters energetisch oberhalb des Redoxpotentials des Elektrolyten  $E_{Redox}$  liegt. Um das FERMI-Niveau an das Redoxpotential anzugleichen, werden Elektronen vom Halbleiter auf das Redoxsystem des Elektrolyten übertragen. Aufgrund der verbleibenden ionisierten Donoratome wird an der Phasengrenze eine positiv geladene Raumladungszone ausgebildet. An die

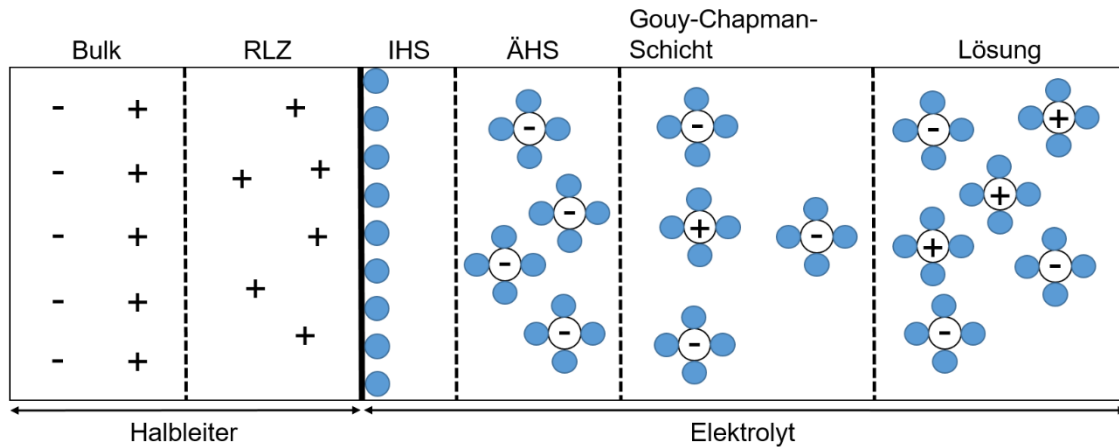
Raumladungszone lagert sich eine negativ geladene Schicht des Elektrolyten an. Neben einer Verschiebung des FERMI-Niveaus führt das Einstellen des Gleichgewichts ebenfalls zu einer Verbiegung der Bänder.<sup>29</sup>



**Abbildung 2:** Entstehung der Bandverbiegung an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche. Vor der Kontaktausbildung ist das FERMI-Niveau des n-Halbleiters  $E_F$  energetisch oberhalb des Redoxpotentials des Elektrolyten  $E_{\text{Redox}}$  gelegen. Durch den Transfer von Elektronen zum Redoxsystem, welches eine Verbiegung der Bänder nach oben verursacht, stellt sich ein elektrochemisches Gleichgewicht ein.<sup>29</sup>

Vor der Kontaktausbildung zwischen Halbleiter und Elektrolyt sind die Bänder des Halbleiters flach und das FERMI-Niveau entspricht dem Flachbandpotential  $E_{\text{FB}}$ .<sup>28</sup> Bei der Kontaktausbildung mit dem Elektrolyten verschiebt sich das FERMI-Niveau, wodurch dieses dann nicht mehr mit dem Flachbandpotential gleichzusetzen ist. Durch das Anlegen eines Potentials zwischen dem Halbleiter und einer Gegenelektrode ist es ebenfalls möglich, das FERMI-Niveau zu verschieben. Dieses Prinzip kann verwendet werden, um das Flachbandpotential eines Halbleiters zu bestimmen. Dafür wird die MOTT-SCHOTTKY-Methode angewendet, bei der die Raumladungszone des Halbleiters als Parallelplattenkondensator betrachtet wird, der in Reihe mit der HELMHOLTZ-Schicht-Kapazität geschaltet ist.<sup>28</sup> Die HELMHOLTZ-Schicht bildet sich an der Grenzfläche zwischen der Raumladungszone und dem Elektrolyten aus und lässt sich in eine innere und eine äußere HELMHOLTZ-Schicht unterteilen (Abbildung 3). Während die innere HELMHOLTZ-Schicht eine Monolage des Elektrolyten auf der Oberfläche ist, beinhaltet die äußere HELMHOLTZ-Schicht solvatisierte Anionen.





**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der n-Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche. An der Grenzfläche lagert sich direkt an die positiv geladene Raumladungszone (RLZ) eine Monolage aus Lösungsmittelmolekülen an, welches die innere HELMHOLTZ-Schicht (IHS) darstellt. Danach folgt die äußere HELMHOLTZ-Schicht (ÄHS), die solvatisierte Anionen enthält, und die GOUY-CHAPMAN-Schicht. Nach dieser Schicht ist die Ladungsneutralität wieder gegeben.<sup>28</sup>

Die Abhängigkeit der Kapazität  $C$  der Grenzfläche vom angelegten Potential  $E$  wird mit der MOTT-SCHOTTKY-Gleichung<sup>30</sup> (Gleichung (1)) beschrieben, wobei  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters,  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $E$  das angelegte Potential,  $E_{\text{FB}}$  das Flachbandpotential,  $k_{\text{B}}$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $e$  die Elementarladung,  $A$  die Größe der Grenzfläche und  $N_{\text{D}}$  die Donordichte ist. Aus der Auftragung von  $C^{-2}$  als Funktion des Potentials  $E$  ergibt sich eine Gerade, aus deren Schnittpunkt mit der Potentialachse das Flachbandpotential bestimmt werden kann.<sup>30</sup>

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_{\text{D}}} \cdot \left( E - E_{\text{FB}} - \frac{k_{\text{B}} T}{e} \right) \quad (1)$$

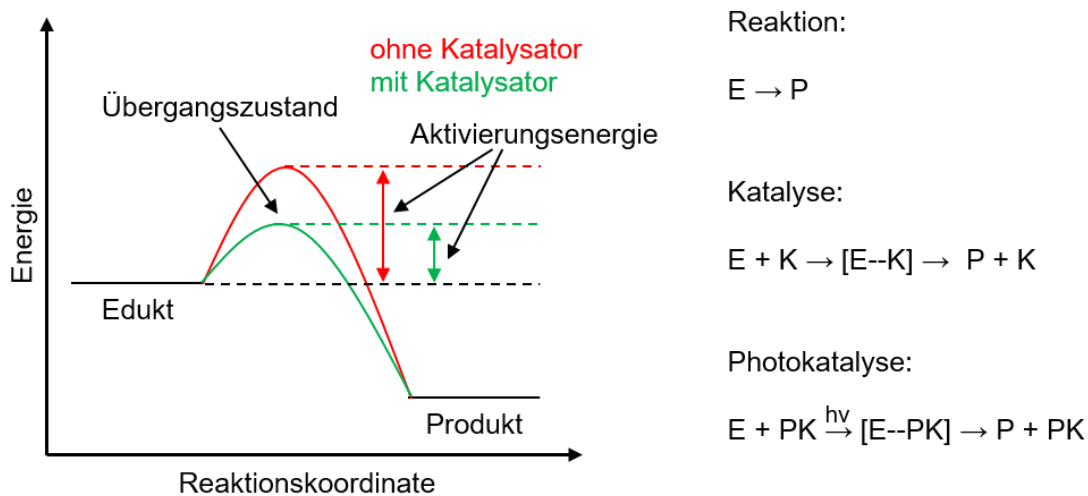
Es ist zu berücksichtigen, dass die Flachbandpotentiale der meisten Halbleiter eine pH-Wert-Abhängigkeit besitzen, wobei entsprechend der NERNSTschen Gleichung eine kathodische Verschiebung um 59 mV pro pH-Einheit auftritt (Gleichung (2)).<sup>28</sup>

$$E_{\text{FB}}(\text{pH}) = E_{\text{FB}}(\text{pH } 0) - \text{pH} \cdot 0,059 \text{ mV} \quad (2)$$

## 2.2 Photokatalyse

Vor einer genaueren Betrachtung der Photokatalyse, ist es sinnvoll zunächst zu definieren, wodurch sich eine katalytische Reaktion auszeichnet. Ihr zentraler Bestandteil ist ein Katalysator, der in der Lage ist, die Geschwindigkeit zu erhöhen, mit der sich ein chemisches System dem Gleichgewicht nähert, und dabei unverbraucht aus dem Prozess

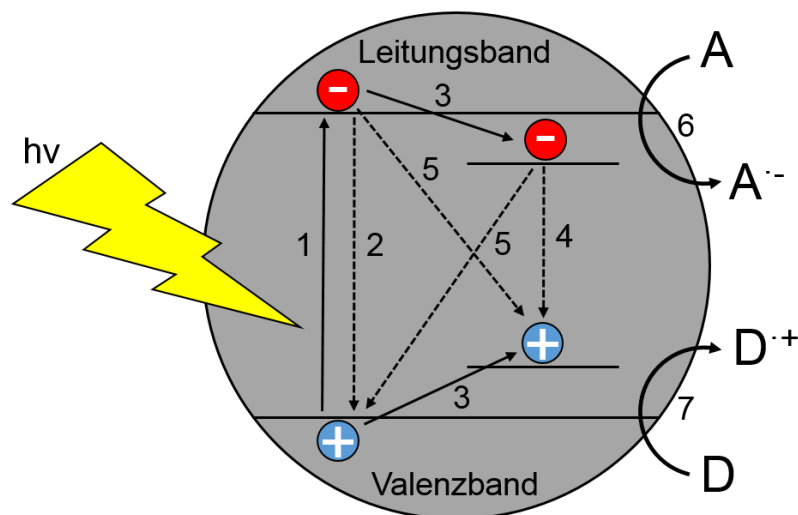
hervorgeht.<sup>28</sup> Als Katalyse wird der dabei stattfindende Prozess bezeichnet.<sup>28</sup> Bei einer katalytischen Reaktion bildet das Edukt E mit dem Katalysator K einen Übergangszustand [E--K], wodurch ein Reaktionspfad mit einer geringeren Aktivierungsenergie zum Produkt P und dem unverbrauchten Katalysator K ermöglicht wird (Abbildung 4).<sup>28</sup> Ein Photokatalysator zeichnet sich hingegen dadurch aus, dass dieser ultraviolette, sichtbare oder infrarote Strahlung absorbiert, dabei chemische Transformationen der Reaktanden erzeugt, wiederholt mit diesen in Wechselwirkung tritt und seine chemische Zusammensetzung nach jedem Wechselwirkungszyklus regeneriert.<sup>31</sup> Somit wird als Photokatalyse ein Prozess bezeichnet, bei dem die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion in der Anwesenheit eines Photokatalysators unter Bestrahlung verändert wird.<sup>31</sup> Bei einer photokatalytischen Reaktion bildet sich zwischen dem Edukt E und dem Photokatalysator PK ebenfalls ein Übergangszustand [E--PK], wobei vorab die Absorption von Licht durch den Photokatalysator erfolgt. Aus dem Übergangszustand geht das Produkt P und der unverbrauchte Photokatalysator PK hervor (Abbildung 4).<sup>28</sup>



**Abbildung 4:** Energiediagramm einer Reaktion mit und ohne Katalysator (links) und Reaktionsgleichungen einer Reaktion ohne Katalysator, mit Katalysator und mit Photokatalysator (rechts). Durch die Anwesenheit eines Katalysators K wird ein Reaktionspfad mit einer geringeren Aktivierungsenergie vom Edukt E zum Produkt P gewählt, wobei ein Übergangszustand [E--K] durchlaufen wird. Der Katalysator geht unverbraucht aus der Reaktion hervor. Bei einer photokatalytischen Reaktion bildet sich aus dem Edukt E und dem Photokatalysator PK unter Bestrahlung mit Licht, wobei dies vom Photokatalysator absorbiert wird, ein Übergangszustand [E--PK]. Anschließend erfolgt die Bildung des Produkts P und der Photokatalysator geht unverbraucht aus der Reaktion hervor.

Als Photokatalysatoren werden im Bereich der heterogenen Photokatalyse Halbleiter verwendet,<sup>32</sup> wobei die Absorption von Licht, mit einer Energie größer oder gleich der Bandlückenenergie, dazu führt, dass Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband

angeregt werden und im Valenzband positiv geladene Löcher zurückbleiben (Abbildung 5, 1).<sup>33</sup> Nach der Anregung können die photogenerierten Ladungsträger direkt miteinander rekombinieren (Abbildung 5, 2), was zur Emission von Wärme oder Strahlung führt,<sup>14</sup> oder in Traps getrappt werden (Abbildung 5, 3).<sup>33</sup> Die getrappten Ladungsträger können ebenfalls rekombinieren (Abbildung 5, 4),<sup>15</sup> wobei es zusätzlich möglich ist, dass eine Rekombination zwischen freien und getrappten Ladungsträgern stattfindet (Abbildung 5, 5).<sup>14</sup> Die getrappten Ladungsträger, die nicht durch Rekombination verloren gehen, stehen weiteren Reaktionen zur Verfügung. Getrappte Elektronen können mit Akzeptormolekülen reagieren und getrappte Löcher mit Donormolekülen,<sup>14</sup> wobei sich dabei Radikalanionen beziehungsweise Radikalkationen bilden (Abbildung 5, 6 und 7).



**Abbildung 5:** Prozesse nach der Anregung eines Photokatalysatorpartikels mit Licht. 1) Anregung eines Elektrons ins Leitungsband und ein Loch bleibt im Valenzband zurück, 2) Rekombination der freien Ladungsträger, 3) Trappen der freien Ladungsträger, 4) Rekombination getrappter Ladungsträger, 5) Rekombination zwischen freien und getrappten Ladungsträgern, 6) Reaktion getrappter Elektronen mit Akzeptormolekülen (A), 7) Reaktion getrappter Löcher mit Donormolekülen (D).

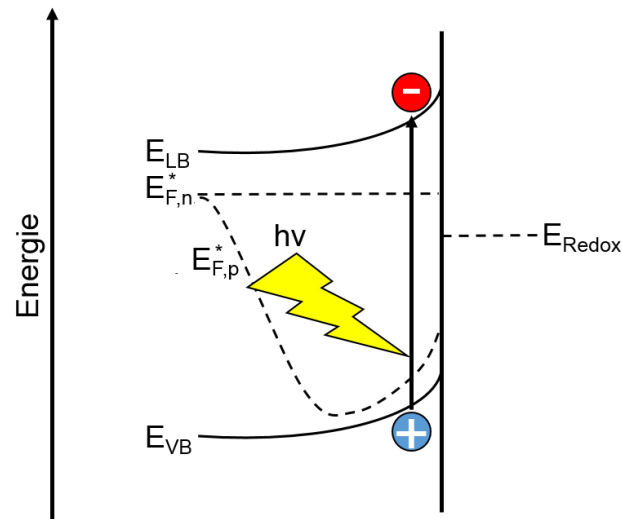
Als Photokatalysatoren eignen sich verschiedene Materialien, wie z. B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  oder  $\text{CdS}$ , die sich unter anderem in der Größe ihrer Bandlücke und in der Lage von Valenz- und Leitungsband unterscheiden.<sup>32</sup> Im Bereich der heterogenen Photokatalyse sind diese wichtige Kriterien zur Auswahl des geeigneten Photokatalysators, da dieser einen möglichst großen Anteil des Lichts absorbieren soll und gleichzeitig in der Lage sein muss, Reaktionen mit Donor- und Akzeptormolekülen einzugehen.  $\text{TiO}_2$  ist der am häufigsten untersuchte Photokatalysator,<sup>32</sup> auf den daher in Kapitel 2.4 genauer eingegangen wird.

Die heterogene Photokatalyse findet in verschiedenen Bereichen Anwendung. Dazu zählen unter anderem Wasser- und Luftreinigung,<sup>33</sup> selbstreinigende Oberflächen,<sup>34</sup> Desaktivierung von Krebszellen<sup>35</sup> und Inaktivierung von Bakterien.<sup>36</sup>

## 2.3 Photoelektrochemie

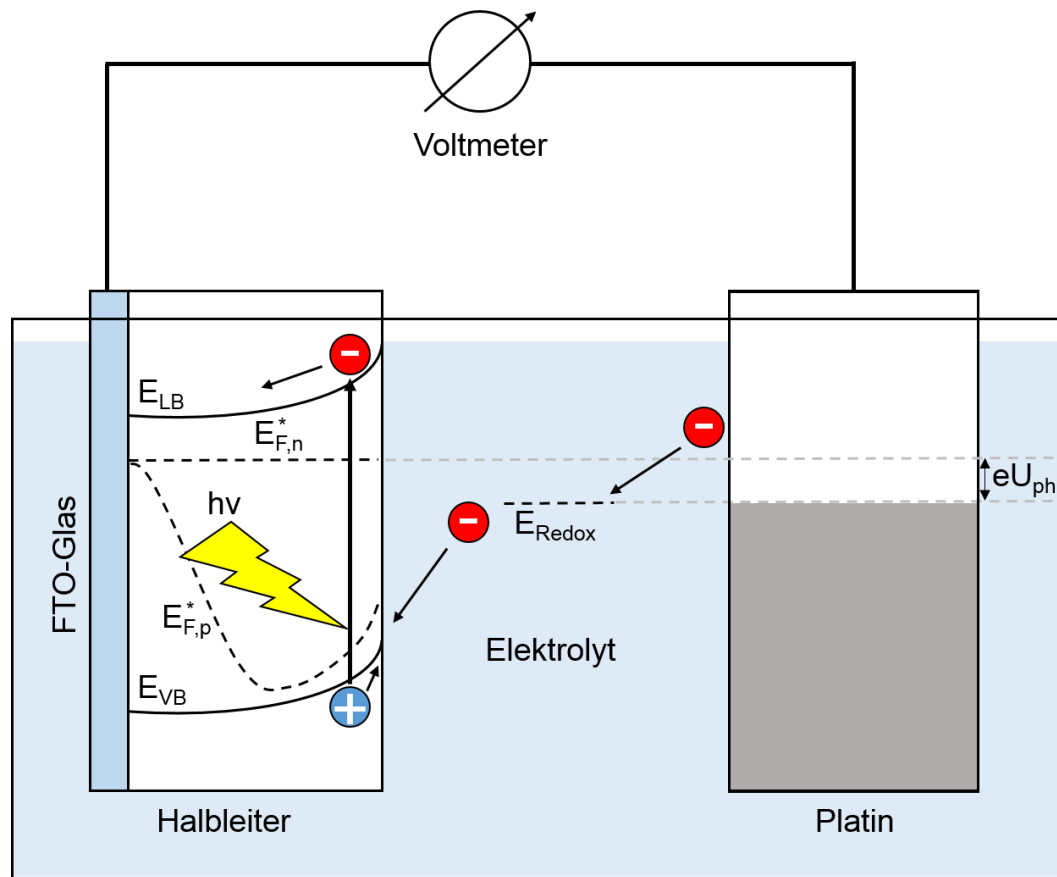
Bereits 1972 konnte von FUJISHIMA und HONDA gezeigt werden, dass ein System bestehend aus einer bestrahlten TiO<sub>2</sub>-Elektrode, die mit einer Platinelektrode verbunden ist, Wasser photoelektrochemisch unter einer angelegten Hilfsspannung spalten kann und dabei ein elektrischer Strom fließt.<sup>37</sup> Durch diese Entdeckung ist der Bereich der Photoelektrochemie in den Fokus der Forschung gerückt.

Ein zentraler Bestandteil der Photoelektrochemie ist die in Kapitel 2.1 beschriebene Grenzfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyt. Bei einem Halbleiterpartikel führt die Bestrahlung mit Licht mit einer Energie größer oder gleich der Bandlückenenergie zur Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband (siehe Kapitel 2.2). Dieser Vorgang findet ebenfalls bei der Bestrahlung einer Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche statt (Abbildung 6). Dabei wird bewirkt, dass sich das FERMI-Niveau in ein Quasi-FERMI-Niveau der Elektronen  $E_{F,n}^*$  und ein Quasi-FERMI-Niveau der Löcher  $E_{F,p}^*$  aufspaltet.<sup>38</sup> Das im Valenzband verbleibende Loch wandert zur Grenzfläche.<sup>29</sup> Während ein Teil der Elektronen mit den Donoratomen in der Raumladungszone reagiert, wodurch die Bandverbiegung teilweise abgebaut wird, wandern die übrigen Elektronen ins Innere des Halbleiters.<sup>28</sup>



**Abbildung 6:** Bestrahlung der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche. Die Absorption des Lichts führt zur Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband und zur Aufspaltung des FERMI-Niveaus in ein Quasi-FERMI-Niveau der Elektronen  $E_{F,n}^*$  und in ein Quasi-FERMI-Niveau der Löcher  $E_{F,p}^*$ .<sup>29</sup>

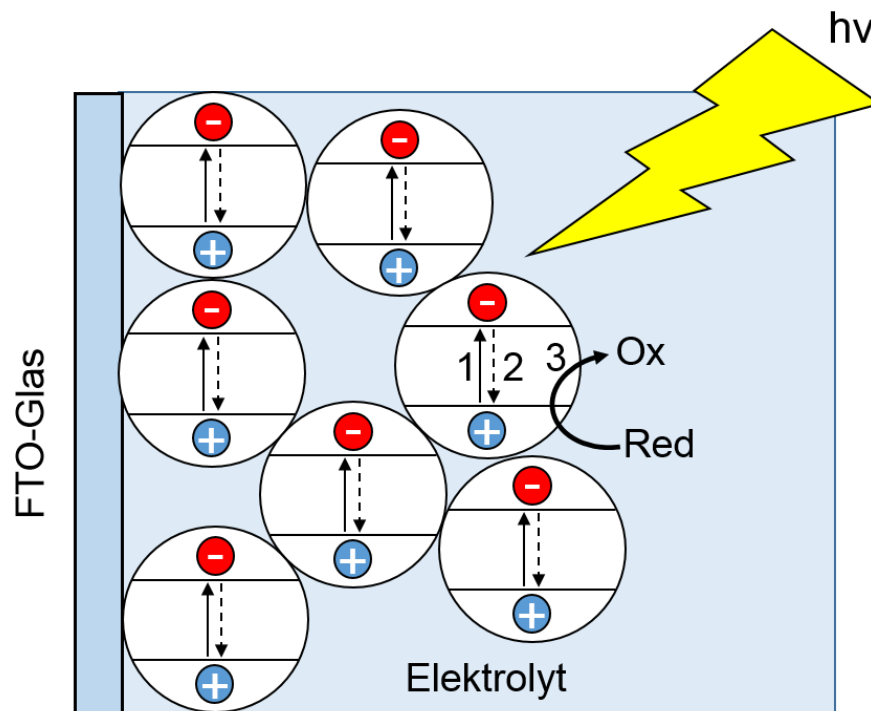
Eine photoelektrochemische Zelle bestehend aus einem n-Halbleiter, der auf FTO-Glas aufgetragen wurde und über einen äußeren Stromkreis mit einer Platinelektrode verbunden ist, ist in Abbildung 7 dargestellt. Beide Elektroden befinden sich in einem Elektrolyten, der ein Redoxsystem enthält. Die Elektronen, die nach der Anregung des Halbleiters mit Licht ins Innere des Halbleiters wandern, fließen über den äußeren Stromkreis zur Platinelektrode, wo die Reduktion des Redoxsystems stattfindet. Die Löcher im Valenzband, die zur direkten Grenzfläche zwischen Halbleiter und Elektrolyt gewandert sind, können die an der Platinelektrode reduzierten Spezies wieder oxidieren. Die Photospannung  $U_{ph}$ , die maximal erreicht werden kann, ist abhängig vom Halbleiter und vom Redoxsystem und ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Redoxpotential  $E_{Redox}$  und dem Quasi-FERMI-Niveau der Elektronen  $E_{F,n}^*$ .<sup>28</sup>



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung einer photoelektrochemischen Zelle, die aus einem bestrahlten n-Halbleiter besteht, der auf leitfähiges FTO-Glas (fluordotiertes Zinnoxid) aufgetragen wurde und mit einer Platinelektrode verbunden ist. Die durch die Bestrahlung des Halbleiters angeregten Elektronen bewegen sich über den äußeren Stromkreis zur Platinelektrode, von wo diese auf das Redoxsystem des Elektrolyten übertragen werden. Vom Redoxsystem aus werden die Elektronen auf den Halbleiter übertragen.<sup>28</sup>

Das in Abbildung 7 dargestellte Bild gilt für Halbleiterkristalle mit einer Größe von mehr als 1000 nm.<sup>28</sup> Bei nanokristallinen Halbleitern, die zu klein sind, um eine Raumladungszone auszubilden und ein mesoporöses Netzwerk bilden, kann die Separation der Ladungsträger nicht über das ausgebildete elektrische Feld der Raumladungszone stattfinden.<sup>28,39</sup> Für nanokristalline Filme ist davon auszugehen, dass sich der Elektrolyt überall zwischen den Partikeln bis hin zum Rückkontakt befindet (Abbildung 8). Dieses hat zur Folge, dass sich ebenfalls an jedem Partikel eine Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche ausbildet. Die Anregung mit Licht führt dazu, dass es in jedem Partikel zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren kommt (Abbildung 8, 1). Zum Beispiel im Fall des n-Halbleiters  $\text{TiO}_2$  werden die photogenerierten Löcher auf den Elektrolyten übertragen (Abbildung 8, 3). Unter der Annahme, dass dieser Prozess deutlich schneller abläuft als die Rekombination der photogenerierten Ladungsträger (Abbildung 8, 2), wird durch die im Halbleiter verbleibenden Elektronen ein Gradient im elektrochemischen Potential zwischen

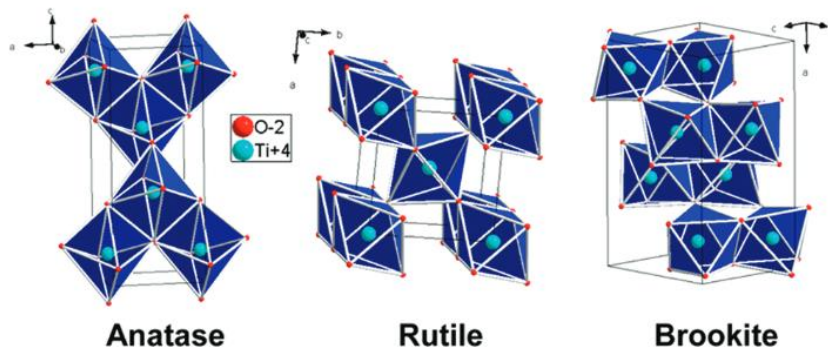
Partikel und Rückkontakt aufgebaut. Der Gradient bewirkt, dass die Elektronen durch das Partikelnetzwerk zum Rückkontakt geleitet werden können.<sup>39</sup>



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung einer Elektrode bestehend aus Halbleiter-Nanopartikeln, die auf FTO-Glas aufgetragen sind und ein mesoporöses Netzwerk bilden. Es ist die Absorption von Licht (1) und die Rekombination der photogenerierten Ladungsträger (2) bei jedem Partikel gezeigt, wobei die Oxidation des Elektrolyten durch Valenzbandlöcher (3) beispielhaft nur für einen Partikel dargestellt ist.

## 2.4 Titandioxid

Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) ist ein Halbleiter, der natürlich in den Modifikationen Rutil, Anatas, Brookit und  $\text{TiO}_2$  (B) vorkommt,<sup>40</sup> wobei im Folgenden auf die drei erst genannten genauer eingegangen wird. In Abbildung 9 sind die Kristallstrukturen von Rutil, Anatas und Brookit dargestellt. Die Titanatome bilden  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder und sind somit von jeweils 6 Sauerstoffatomen koordiniert. Als Unterschied zwischen den drei Modifikationen ergibt sich eine unterschiedliche Verknüpfung der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder. Beim Rutil teilt sich jeder  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder zwei Kanten mit anderen Oktaedern, während dieses beim Brookit drei und beim Anatas vier Kanten sind.<sup>41</sup> Für Rutil und Anatas liegt ein tetragonales Kristallsystem vor und für Brookit ein orthorhombisches.<sup>40</sup> Rutil ist die thermodynamisch stabilste Modifikation, während Anatas und Brookit metastabil sind.<sup>42</sup>



**Abbildung 9:** Kristallstrukturen der  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit. Reprinted with permission from 43. Copyright 2009 American Chemical Society.

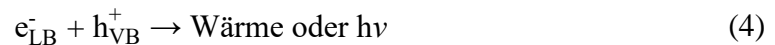
Das Valenzband hat bei den drei Modifikationen hauptsächlich Sauerstoffcharakter und wird aus den O-2p-Orbitalen gebildet, während das Leitungsband hauptsächlich aus Ti-3d-Orbitalen besteht.<sup>44</sup> Durch die verschiedenen Kristallstrukturen ergeben sich Unterschiede in der Größe der Bandlücke. Für Anatas besitzt diese eine Energie von 3,2 eV, für Brookit 3,1 eV und für Rutil 3,0 eV.<sup>45</sup> Aufgrund von vorhandenen Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter sind sämtliche Modifikationen n-Halbleiter.<sup>40</sup>

Sowohl Anatas, als auch Rutil und Brookit, sind photokatalytisch aktiv.<sup>15</sup> Während Anatas in der Regel eine höhere photokatalytische Aktivität als Rutil aufweist,<sup>15</sup> gibt es für den Vergleich von Anatas und Brookit unterschiedliche Resultate. KANDIEL *et al.*<sup>46,47</sup> haben gezeigt, dass bei der photokatalytischen Methanoxidation und bei der gleichzeitigen Wasserstoffbildung Brookit-Nanopartikel aktiver sind als Anatas-Nanopartikel, wobei beim photokatalytischen Dichloressigsäureabbau eine höhere Aktivität der Anatas-Nanopartikel beobachtet wurde. Der Vergleich von Einkristallen hat ergeben, dass Anatas bei der photokatalytischen Methanoxidation aktiver ist als Brookit.<sup>48</sup> Über theoretische Berechnungen konnte eine höhere Aktivität der Anatas-Modifikation darüber begründet werden, dass Anatas eine indirekte Bandlücke besitzt, während bei Rutil und Brookit die Bandlücke einem direkten Übergang entspricht.<sup>49</sup> Aufgrund einer allgemein hohen photokatalytischen Aktivität der Anatas-Modifikation steht diese ebenfalls im Fokus der Untersuchungen dieser Arbeit.

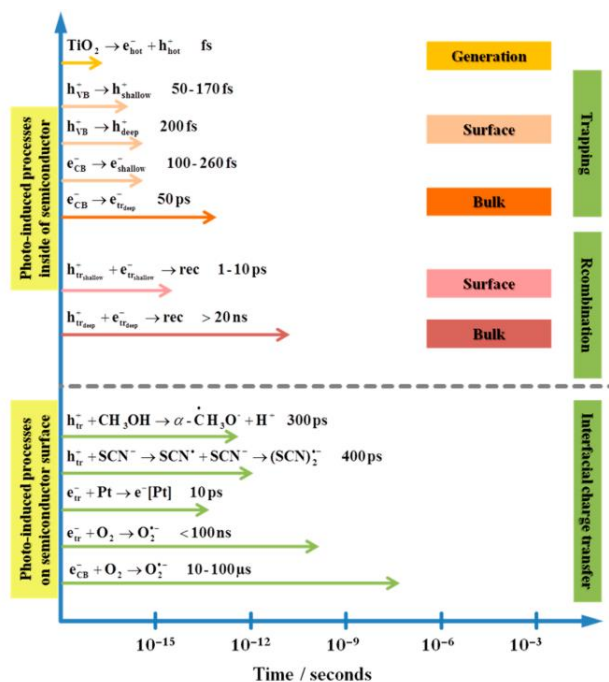
Die Anregung eines  $\text{TiO}_2$ -Partikels mit Licht, dessen Energie größer oder gleich der Bandlückenenergie ist, bewirkt, dass Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angeregt werden (Gleichung (3)).<sup>33</sup> Für die Anatas-Modifikation, mit einer Bandlückenenergie von 3,2 eV,<sup>45</sup> ist somit die Anregung mit einer Wellenlänge von *ca.*



388 nm nötig. Die photogenerierten Elektron-Loch-Paare können rekombinieren (Gleichung (4)), wobei Wärme oder Strahlung emittiert wird,<sup>14</sup> oder in Traps getrappt werden.<sup>33</sup> Die Löcher im Valenzband können als Hydroxyl-Radikale ( $\bullet\text{OH}$ ) getrappt werden,<sup>15</sup> wobei diese aus terminalen Sauerstoffionen ( $\text{O}^{2-}$ ) der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche entstehen (Gleichung (5)).<sup>50</sup> Das Trappen der Elektronen im Leitungsband erfolgt über die Reduktion von  $\text{Ti}^{4+}$ -Kationen zu  $\text{Ti}^{3+}$ -Kationen (Gleichung (6)).<sup>15,33</sup> Die getrappten Ladungsträger können miteinander oder mit freien Ladungsträgern rekombinieren,<sup>14,15</sup> welches ebenfalls zur Emission von Wärme oder Strahlung führt.<sup>14</sup> Im Allgemeinen rekombinieren über 90 % der photogenerierten Ladungsträger innerhalb von 10 ns.<sup>51</sup>

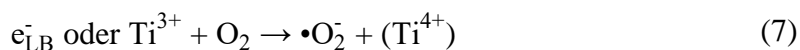


Die Traps der photogenerierten Elektronen und Löcher können zusätzlich in flach und tief unterschieden werden.<sup>15</sup> Während bei Elektronen in flachen Traps die Möglichkeit besteht, dass diese bei Raumtemperatur ins Leitungsband zurückkehren können, ist dieses bei tiefen Traps nicht möglich.<sup>33</sup> Löcher in flachen Traps können ebenso thermisch ins Valenzband angeregt werden.<sup>52</sup> Dabei hat die Art der Trap ebenfalls einen Einfluss auf die Lebensdauer der Spezies. Die Rekombination von Ladungsträgern in flachen Traps erfolgt innerhalb von 1 - 10 ps, wobei tiefe Traps die Lebensdauer erhöhen (Abbildung 10). BAHNEMANN *et al.*<sup>52</sup> konnten feststellen, dass Löcher in tiefen Traps eine lange Lebensdauer aufweisen, aber unreaktiv sind, während Löcher in flachen Traps eine deutlich höhere Reaktivität zeigen. Das Trappen der Ladungsträger ist somit ein wichtiger Prozess um deren Lebensdauer zu erhöhen, daraus kann aber resultieren, dass die Reaktivität herabgesetzt wird.



**Abbildung 10:** Zeitskalen der photoinduzierten Prozesse eines  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysators innerhalb des Halbleiters und auf der Halbleiteroberfläche. Reprinted with permission from 15. Copyright 2014 American Chemical Society.

Die Ladungsträger, die nicht rekombinieren, stehen für weitere Reaktionen zur Verfügung (Abbildung 10). Ob eine Reaktion stattfinden kann, ist abhängig vom Potential der Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion und von den Positionen von Leitungsband- und Valenzbandkante. Bei  $\text{TiO}_2$  in der Anatas-Modifikation liegt die Leitungsbandkante bei  $-0,5 \text{ V}_{\text{NHE}}$  (pH 7) und die Valenzbandkante bei  $2,7 \text{ V}_{\text{NHE}}$  (pH 7).<sup>28</sup> ZHU *et al.*<sup>53</sup> haben gezeigt, dass sich getrappte Elektronen in Anatas zwischen 0,1 und 2,99 eV unterhalb des Leitungsbands befinden, woraus Potentiale zwischen  $-0,4$  und  $2,49 \text{ V}_{\text{NHE}}$  resultieren. Für die Reduktion von beispielsweise elementarem Sauerstoff zum Radikalanion ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) liegt das Potential bei  $-0,33 \text{ V}_{\text{NHE}}$ .<sup>54</sup> Daher ist diese Reaktion sowohl mit Elektronen im Leitungsband als auch mit getrappten Elektronen möglich (Gleichung (7), Abbildung 10).



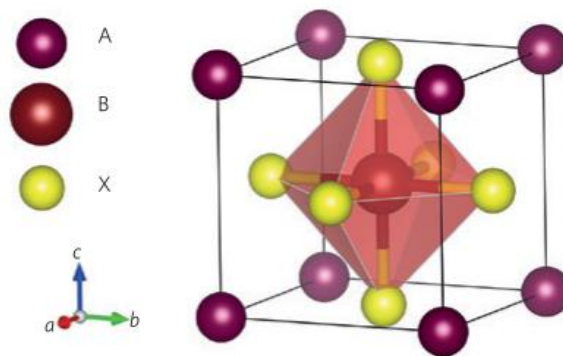
Getrappte Löcher befinden sich zwischen 1,8 und 2,5 eV unterhalb des Leitungsbands.<sup>55</sup> Bezogen auf die oben genannten Positionen von Leitungsband- und Valenzbandkante, entspricht das zwischen 0,7 und 1,4 eV oberhalb des Valenzbands, woraus sich basierend auf der Leitungsbandkante bei  $-0,5 \text{ V}_{\text{NHE}}$  (pH 7) Potentiale zwischen  $1,3$  und  $2,0 \text{ V}_{\text{NHE}}$  ergeben. Damit ist  $\text{TiO}_2$  in der Lage, Substanzen, wie z. B. Methanol ( $-1,03 \text{ V}_{\text{NHE}}$  bei pH

$7^{56}$ ) oder Thiocyanatanionen ( $\geq 1,21 - 1,27 \text{ V}_{\text{NHE}}$  bei pH  $7^{57,58}$ ), zu oxidieren (Abbildung 10).

Neben den für viele Reaktionen geeigneten Lagen von Valenz- und Leitungsband weist  $\text{TiO}_2$  für die Verwendung als Photokatalysator weitere Vorteile auf. Diese sind unter anderem, dass  $\text{TiO}_2$  ungiftig und chemisch stabil ist.<sup>15</sup> Zudem ist Titan mit einem Anteil von 0,63 % in der Erdkruste das am viert häufigsten auftretende Metall,<sup>40</sup> woraus eine hohe Verfügbarkeit resultiert.

## 2.5 MAPbBr<sub>3</sub>

Methylammoniumbleibromid ( $\text{MAPbBr}_3$ ) ist ein Halbleiter mit einer direkten Bandlücke,<sup>59</sup> der eine kubische Perowskit-Struktur bildet (Abbildung 11).<sup>26</sup> Die allgemeine Summenformel für Metallhalogenid-Perowskite lautet  $\text{ABX}_3$ , wobei A ein organisches oder anorganisches einwertiges Kation (z. B.  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  oder  $\text{Cs}^+$ ) ist, B ein zweiwertiges Metallkation (z. B.  $\text{Pb}^{2+}$ ) und C ein Halogenidanion (z. B.  $\text{Br}^-$  oder  $\text{I}^-$ ).<sup>60</sup> Die kubische Perowskit-Struktur besteht aus  $\text{BX}_6$ -Oktaedern, die eckenverknüpft sind, und 12-fach koordinierten A-Kationen.<sup>59</sup>



**Abbildung 11:** Kubische Perowskit-Struktur. Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Nature Nanotechnology 61, copyright 2015.

Der obere Teil des Valenzbands besteht hauptsächlich aus den 4p-Orbitalen des  $\text{Br}^-$ -Anions, während sich das Leitungsband aus  $\text{Pb}$ -6p-Orbitalen bildet.<sup>62</sup> Für  $\text{MAPbBr}_3$  ergibt sich eine Bandlückenenergie von 2,31 eV,<sup>63</sup> welches einer Absorptionskante bei einer Wellenlänge von *ca.* 537 nm entspricht.

Metallhalogenid-Perowskite finden Anwendung unter anderem als Leuchtdiode (LED),<sup>64,65</sup> Laser,<sup>66–68</sup> Photodetektor<sup>69,70</sup> oder in Solarzellen<sup>71–73</sup>. Erstmals im Jahr 2009 wurden

Bleihalogenid-Perowskite für farbstoffsensibilisierte Solarzellen verwendet, wobei eine Effizienz von 3,81 % erreicht wurde.<sup>60,71</sup> 2012 wurden diese in Solarzellen mit ausschließlich festen Komponenten dargestellt und untersucht, was eine Steigerung der Effizienz auf 9,7 % zur Folge hatte.<sup>60,74</sup> Bis zum heutigen Zeitpunkt konnte die Effizienz von Perowskit-Solarzellen auf bis zu 25,2 % gesteigert werden.<sup>75</sup> Neben den hohen Effizienzen haben Metallhalogenid-Perowskite ebenfalls den Vorteil kostengünstig herstellbar zu sein.<sup>60</sup>

Für photokatalytische und photoelektrochemische Anwendungen wurden Metallhalogenid-Perowskite ebenfalls untersucht.<sup>24,76</sup> Dabei sind die Positionen von Leitungsband und Valenzband von zentraler Bedeutung. Für MAPbBr<sub>3</sub> befindet sich die Leitungsbandkante bei *ca.* -1,1 V<sub>NHE</sub> (pH 7), während die Valenzbandkante bei *ca.* 1,0 V<sub>NHE</sub> (pH 7) liegt.<sup>24</sup> Aufgrund der Lage des Leitungsbands ist MAPbBr<sub>3</sub> aus thermodynamischer Sicht in der Lage, sowohl Protonen (-0,41 V<sub>NHE</sub> bei pH 7<sup>24</sup>) als auch Sauerstoff (-0,33 V<sub>NHE</sub><sup>54</sup>) zu reduzieren.<sup>24,77</sup> Ebenfalls ist es möglich CO<sub>2</sub> zu CO (-0,52 V<sub>NHE</sub> bei pH 7<sup>24</sup>), Formaldehyd (-0,49 V<sub>NHE</sub> bei pH 7<sup>24</sup>) oder Methanol (-0,40 V<sub>NHE</sub> bei pH 7<sup>24</sup>) zu reduzieren.<sup>24</sup> Um die photokatalytische Aktivität eines Metallhalogenid-Perowskits untersuchen zu können, sind Bedingungen erforderlich unter denen das Material stabil ist. Beim Kontakt mit polaren Molekülen zersetzt sich MAPbBr<sub>3</sub> in PbBr<sub>2</sub>, MA<sup>+</sup> und Br<sup>-</sup>,<sup>77</sup> weshalb Reaktionen im wässrigen Medium nicht möglich sind. Hingegen ist MAPbBr<sub>3</sub> in unpolaren organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Dichlormethan, schlecht löslich.<sup>78</sup>

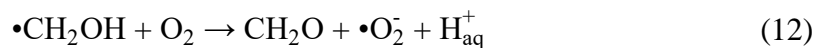
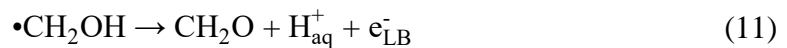
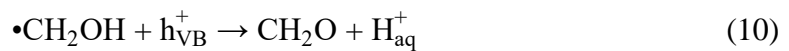
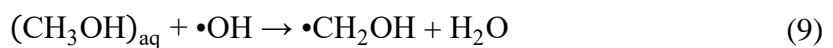
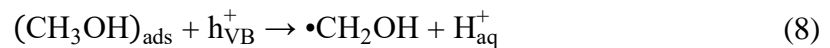
## 2.6 Mechanismus der photokatalytischen Methanoxidation

Methanol wird häufig als Modellsubstanz für photokatalytische Reaktionen verwendet, was sich unter anderem darauf zurückführen lässt, dass das Molekül klein und farblos ist.<sup>17</sup>

Der erste Schritt der photokatalytischen Methanoxidation in der Anwesenheit von TiO<sub>2</sub> als Photokatalysator ist abhängig davon, ob Methanol auf der Photokatalysatoroberfläche adsorbiert ist oder in der Lösung vorliegt. Wenn Methanol auf der Oberfläche adsorbiert ist, erfolgt die Oxidation direkt über Löcher im Valenzband (Gleichung (8)), während dieses bei Molekülen in Lösung über Hydroxylradikale erfolgt (Gleichung (9)).<sup>17,79</sup> Beide Reaktionen sind energetisch möglich, da das Potential für die Ein-Elektronen-Oxidation von Methanol bei 1,03 V<sub>NHE</sub><sup>56</sup> (pH 7) liegt, während sich die Valenzbandkante von TiO<sub>2</sub> (Anatas) bei 2,7 V<sub>NHE</sub><sup>28</sup> (pH 7) befindet und das Potential der Oxidation von

Hydroxidionen zu Hydroxylradikalen bei  $2,31 V_{\text{NHE}}^{56}$  (pH 7) liegt. Über das molare Verhältnis zwischen Wasser und Methanol in der wässrigen Lösung lässt sich bestimmen, welche der beiden Reaktionen abläuft. Bei einem molaren Verhältnis (Wasser:Methanol) von  $\geq 300$  findet die Oxidation über Hydroxylradikale statt, während bei einem Verhältnis von  $< 300$  eine direkte Oxidation über die Lücken im Valenzband zu erwarten ist.<sup>80</sup> Ein molares Verhältnis von 300 entspricht einer Methanolkonzentration von  $0,184 \text{ mol L}^{-1}$  in der wässrigen Lösung.

Das bei der Reaktion gebildete  $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikal kann mit einem weiteren Loch im Valenzband reagieren (Gleichung (10)) oder ein Elektron ins Leitungsband übertragen (Gleichung (11)), wobei sich bei beiden Reaktionen Formaldehyd ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) bildet.<sup>17</sup> Das Potential für die Oxidation vom  $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikal zu Formaldehyd liegt bei  $-1,41 V_{\text{NHE}}$  (pH 7)<sup>56</sup>, wodurch sowohl die Reaktion mit Löchern im Valenzband ( $2,7 V_{\text{NHE}}$  bei pH 7<sup>28</sup>) als auch die Elektronenübertragung ins Leitungsband ( $-0,5 V_{\text{NHE}}$  pH 7<sup>28</sup>) energetisch möglich ist. Die Injektion eines Elektrons in das Leitungsband des Photokatalysators wird als Photostromverdopplung bezeichnet.<sup>17,81</sup> Beide Reaktionen (Gleichung (10) und (11)) finden nur in der Abwesenheit von Sauerstoff statt. In der Anwesenheit von Sauerstoff reagiert das  $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikal mit Sauerstoff unter der Bildung eines  $\bullet\text{O}_2^-$ -Radikals (Gleichung (12)).<sup>17</sup>



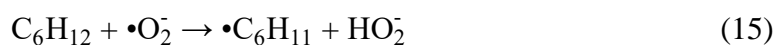
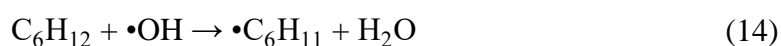
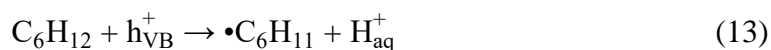
Formaldehyd stellt in der Anwesenheit von Sauerstoff ein stabiles Produkt dar,<sup>17</sup> wobei keine weitere Reaktion zu Formiat oder  $\text{CO}_2$  stattfindet.<sup>56</sup> Dieses gilt unter der Annahme, dass ein Überschuss von Methanol vorliegt.

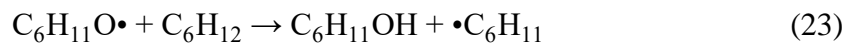
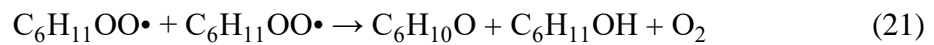
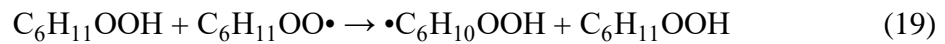
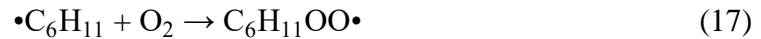
## 2.7 Mechanismus der photokatalytischen Cyclohexanoxidation

Die photokatalytische aerobe Cyclohexanoxidation ist ebenfalls für die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität verschiedenster Materialien geeignet, was durch zahlreiche Arbeiten gezeigt werden konnte.<sup>82-84</sup>

Für TiO<sub>2</sub> als Photokatalysator ist der erste Schritt, nach der Anregung und der Erzeugung der Elektron-Loch-Paare, die Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus dem Cyclohexanmolekül (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) entweder über eine direkte Reaktion mit Löchern (Gleichung (13)) oder nach der intermediären Bildung von Hydroxylradikalen (Gleichung (14)), welches zur Bildung eines •C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-Radikals führt.<sup>83</sup> Alternativ kann die Abstraktion ebenfalls über •O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Radikale erfolgen (Gleichung (15)).<sup>85,86</sup>

In der Anwesenheit von Hydroxylradikalen kann eine Reaktion mit einem •C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-Radikal stattfinden, welche zur Bildung von Cyclohexanol (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH) führt (Gleichung (16)).<sup>83</sup> Durch die Reaktion eines •C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-Radikals mit molekularem Sauerstoff bildet sich ein C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OO•-Radikal (Gleichung (17)).<sup>83,85,86</sup> Dieses kann ein Proton von einem weiteren Cyclohexanmolekül abstrahieren, wodurch ein •C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-Radikal und C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OOH gebildet werden (Gleichung (18)).<sup>85,86</sup> Das C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OOH-Molekül bildet durch die Reaktion mit einem C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OO•-Radikal ein •C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>OOH-Radikal und ein weiteres C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OOH-Molekül (Gleichung (19)). Durch Abspalten eines Hydroxylradikals wird Cyclohexanon (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O) erhalten (Gleichung (20)).<sup>85</sup> Anstatt mit einem weiteren Cyclohexanmolekül zu reagieren, ist es ebenfalls möglich, dass das C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OO•-Radikal eine Reaktion mit einem zweiten C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OO•-Radikal eingeht, wobei sich Cyclohexanon, Cyclohexanol und Sauerstoff bilden (Gleichung (21)).<sup>83,85</sup> Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von Cyclohexanol besteht in der Zersetzung eines C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OOH-Moleküls in ein C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O•-Radikal und ein Hydroxylradikal (Gleichung (22)) und eine anschließende Reaktion mit Cyclohexan (Gleichung (23)).<sup>85</sup>





Cyclohexanon und Cyclohexanol stellen somit die Hauptprodukte der photokatalytischen Cyclohexanoxidation dar.<sup>84</sup> Dieses gilt nur unter der Annahme, dass ein Überschuss von Cyclohexan vorliegt.

## 2.8 Stand der Technik

### 2.8.1 TiO<sub>2</sub>-Elektroden

Bereits 1972 konnte von FUJISHIMA und HONDA<sup>37</sup> gezeigt werden, dass TiO<sub>2</sub>-Einkristalle photoelektrochemisch aktiv sind. Um nicht nur Einkristalle, sondern auch TiO<sub>2</sub>-Pulver auf deren photoelektrochemische Aktivität untersuchen zu können, ist es erforderlich, diese auf leitfähigen Substraten abzuscheiden, welches über verschiedene Methoden, wie z. B. Rotationsbeschichtung,<sup>87</sup> Tauchbeschichtung<sup>87,88</sup> oder Siebdruck<sup>18</sup>, erfolgen kann. Die Siebdruckmethode hat den Vorteil schnell, günstig und reproduzierbar zu sein,<sup>89,90</sup> weshalb sie unter anderem für die Herstellung der porösen Elektrode von farbstoffsensibilisierten Solarzellen verwendet wird.<sup>91</sup>

Da es mit der Siebdruckmethode möglich ist, mehrere Schichten übereinander zu drucken, welches mit einer Erhöhung der Filmdicke einhergeht, wurde der Effekt der Erhöhung der

Schichtenanzahl der TiO<sub>2</sub>-Elektrode auf die Effizienz des Öfteren im Bereich der farbstoffsensibilisierten Solarzellen untersucht. ITO *et al.*<sup>91</sup> haben gezeigt, dass eine Erhöhung von ein auf zwei Schichten einen starken Anstieg der Effizienz zur Folge hat, während eine weitere Erhöhung eine deutlich geringere Steigerung bewirkt. Ein ähnliches Phänomen wurde von ZHAO *et al.*<sup>92</sup> beobachtet, wobei zwischen ein und zwei Schichten die größte Steigerung der Effizienz erzielt wurde und die höchste Effizienz bei fünf gedruckten Schichten vorlag. XIE *et al.*<sup>93</sup> haben gezeigt, dass die Effizienz von Solarzellen mit drei bis sechs siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Schichten nur geringfügig variiert. ZHANG *et al.*<sup>94</sup> konnten beim Vergleich von Solarzellen mit sechs bis zehn TiO<sub>2</sub>-Schichten feststellen, dass die Effizienz ein Maximum bei acht Schichten erreicht. Somit lässt sich über die Variation der Schichtenanzahl keine eindeutige Aussage treffen, bis zu welcher Schichtenanzahl eine Steigerung erreicht wird und ob ein Maximum der Effizienz vorliegt.

Der Effekt der Erhöhung der Schichtenanzahl auf die photoelektrochemische Aktivität von siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden in einer photoelektrochemischen Zelle wurde bislang nur selten untersucht. GIMENEZ *et al.*<sup>95</sup> haben z. B. siebgedruckte TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit 2,5, 5,0 und 10,0 µm Filmdicke im wässrigen Elektrolyten untersucht, wobei in der Arbeit nicht angegeben wurde, ob die unterschiedlichen Filmdicken über mehrere Schichtabscheidungen hergestellt wurden. Unter Bestrahlung wurde ein Photostrom festgestellt, der keinen linearen Zusammenhang mit der Filmdicke erkennen lässt.<sup>95</sup> Auch aus dieser Studie lässt sich somit nicht erkennen, welche Filmdicke als optimal betrachtet werden kann.

Für eine kommerzielle Verwendung von siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden ist es aber von zentraler Bedeutung die Anzahl der siebgedruckten Schichten so niedrig wie möglich zu halten, um Material bei der Abscheidung zu sparen, aber gleichermaßen sollte die Effizienz so hoch wie möglich sein. Von SÖDERGREN *et al.*<sup>96</sup> wurde ein theoretisches Modell entwickelt mit dessen Hilfe es möglich ist, die Effizienz einer porösen Elektrode zu bestimmen, basierend auf der Filmdicke, der Diffusionslänge der Elektronen und dem Absorptionskoeffizienten bei der betrachteten Wellenlänge. Für die Optimierung der Schichtenanzahl bei siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden fehlt es somit bislang an Studien zu deren Effizienz mit Modellelektrolyten, um das Modell von SÖDERGREN *et al.*<sup>96</sup> darauf anzuwenden. Neben der photoelektrochemischen Aktivität unter monochromatischer



Bestrahlung ist diese auch unter solarer Bestrahlung von großer Bedeutung für industrielle Anwendungen.

### 2.8.2 MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle

Im Jahr 2009 wurden Bleihalogenid-Perowskite erstmals von KOJIMA *et al.*<sup>47</sup> in farbstoffsensibilisierten Solarzellen als Lichtabsorber verwendet.<sup>60</sup> Darauf basierend wurden Halogenid-Perowskite nicht nur vermehrt als Absorber in Solarzellen untersucht, sondern auch in den Bereichen der Photokatalyse und Photoelektrochemie ist das Interesse an dieser Materialklasse gestiegen.<sup>24,76</sup>

Dass Halogenid-Perowskite in der Lage sind, als Photokatalysator zu agieren, wurde erstmals 2016 von PARK *et al.*<sup>25</sup> gezeigt.<sup>26</sup> Dabei wurde MAPbI<sub>3</sub> als Photokatalysator eingesetzt, um aus einer wässrigen HI-Lösung Wasserstoff und Triiodid zu bilden. MAPbI<sub>3</sub> wird in der wässrigen Lösung durch bestimmte Konzentrationen von Protonen und Iodidionen stabilisiert, welches auf ein dynamisches Gleichgewicht zwischen kontinuierlichem Auflösen und Ausfällen des Perowskites zurückzuführen ist.<sup>25</sup> Dieses System kann somit nur verwendet werden, wenn kontinuierliches Auflösen und Ausfällen stattfinden darf.

Durch die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels für die photokatalytischen Experimente ist es möglich, das Problem der Wasserlöslichkeit der Halogenid-Perowskite zu umgehen. XU *et al.*<sup>97</sup> haben gezeigt, dass CsPbBr<sub>3</sub> CO<sub>2</sub> reduzieren kann, wenn Ethylacetat als Lösungsmittel verwendet wird. SCHÜNEMANN *et al.*<sup>98</sup> haben die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd in der Anwesenheit eines CsPbBr<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Komposits in Toluol, Cyclohexan, n-Hexan und Benzotrifluorid untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass die Aktivität des Komposits mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels zunimmt, was über die gleichzeitig zunehmende Stabilität von CsPbBr<sub>3</sub> zu erklären ist.<sup>98</sup> Somit lässt sich erkennen, dass am besten unpolare organische Lösungsmittel geeignet sind.

Neben Halogenid-Perowskiten in der Pulverform sind ebenfalls Einkristalle in den Fokus der Forschung gerückt. 2015 wurde von SAIDAMINOV *et al.*<sup>27</sup> gezeigt, dass MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle innerhalb einer recht geringen Reaktionszeit über die inverse-Temperatur-Kristallisationsmethode erhalten werden können. ABDELHADY *et al.*<sup>99</sup> haben diese Methode verwendet, um MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle mit Bi<sup>3+</sup>, Au<sup>3+</sup> und In<sup>3+</sup> zu dotieren. Dabei

wurde festgestellt, dass das Dotieren mit  $\text{Bi}^{3+}$  dazu führt, dass die Absorption im Vergleich zum undotierten Kristall weiter in den Bereich des sichtbaren Lichts verschoben wird, während dies für  $\text{Au}^{3+}$  und  $\text{In}^{3+}$  nicht beobachtet wurde. Das wurde damit begründet, dass  $\text{Au}^{3+}$  und  $\text{In}^{3+}$ , im Gegensatz zu  $\text{Bi}^{3+}$ , tiefere und nicht interagierende Zustände erzeugen.<sup>99</sup> NAYAK *et al.*<sup>63</sup> konnten zeigen, dass durch das Dotieren mit  $\text{Bi}^{3+}$  die Photolumineszenz in  $\text{MAPbBr}_3$ -Einkristallen schneller abklingt. Über den Einsatz von  $\text{Ag}^+$  zum Dotieren von  $\text{MAPbBr}_3$ -Einkristallen ist dagegen nur wenig bekannt.

JU *et al.*<sup>100</sup> haben photokatalytische Experimente mit  $\text{DMASnI}_3$  (DMA = Dimethylammonium) in Wasser durchgeführt und konnten neben der Stabilität der Einkristalle ebenfalls die Entwicklung von Wasserstoff beobachten. Dies ist einer der wenigen Berichte über die photokatalytische Aktivität von Perowskit-Einkristallen. Im Allgemeinen fokussieren sich Studien zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität hauptsächlich auf Pulver. Die photokatalytische Aktivität von  $\text{MAPbBr}_3$ -Einkristallen ist somit weitestgehend unbekannt, ebenso wie der Effekt, den eine Dotierung der Einkristalle auf diese Aktivität hat.

## 3 Experimenteller Teil und Methoden

### 3.1 Herstellung der TiO<sub>2</sub>-Elektroden

Die TiO<sub>2</sub>-Elektroden wurden über ein Siebdruckverfahren hergestellt. Zur Synthese der dafür benötigten Siebdruckpaste wurde eine modifizierte Variante des von ITO *et al.*<sup>91</sup> beschriebenen Verfahrens angewendet. Dazu wurden 3 g des kommerziellen TiO<sub>2</sub>-Pulvers Hombikat UV100 (Sachtleben Chemie GmbH, Deutschland) in einen Mörser gegeben und anschließend die in Tabelle 1 zusammengefassten Syntheseschritte durchgeführt.

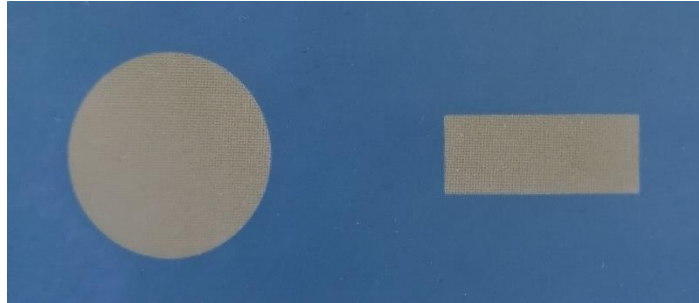
**Tabelle 1:** Syntheseschritte zur Herstellung der Siebdruckpaste.

Schritt	Prozedur
1	Zugabe von 0,5 mL Essigsäure, 5 min mörsern
2	Zugabe von 2,5 mL Wasser, 5 min mörsern
3	Zugabe von 7,5 mL Ethanol, 15 min mörsern
4	Zugabe von 7,5 mL Ethanol, 6 min mörsern
5	Überführung mit 50 mL Ethanol in einen 100 mL Rundkolben
6	1 min rühren, 5 min Ultraschallbad, 1 min rühren
7	Zugabe von 10 g Terpeneol
8	1 min rühren, 5 min Ultraschallbad, 1 min rühren
9	Zugabe von 15 g einer 10 Gew.-% Ethylcellulose-Lösung in Ethanol
10	1 min rühren, 5 min Ultraschallbad, 1 min rühren

Die in Schritt 9 verwendete Ethylcelluloselösung wurde bereits am Vortag durch das Auflösen von 1,5 g Ethylcellulose in 13,5 g Ethanol angesetzt und über Nacht gerührt. Im Anschluss an Schritt 10 wurde das Lösungsmittel Ethanol am Rotationsverdampfer bei einem Druck von 50 mbar und einer Temperatur von 60 °C entfernt. Die weiße, zähflüssige Paste wurde in ein Schraubdeckelgefäß überführt und unter Argon aufbewahrt.

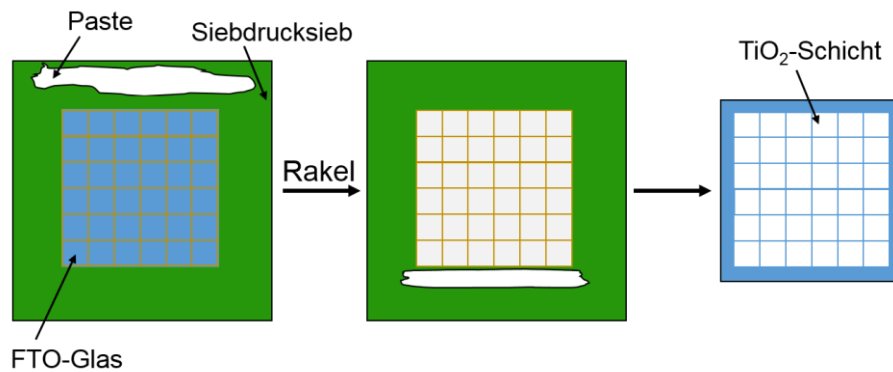
Für den Druckvorgang wurde als Substrat leitfähiges FTO-Glas (Glas beschichtet mit fluordotiertem Zinnoxid) verwendet, das auf eine Größe von 3 x 3 cm bzw. 1,5 x 0,8 cm zugeschnitten wurde. Die Substrate wurden vorab im Ultraschallbad für 10 Minuten in destilliertem Wasser mit Spülmittel gereinigt und für weitere 10 Minuten in einem 1:1-

Gemisch aus Aceton und Wasser. Zum Bedrucken der Substrate wurde ein Siebdrucksieb (Bohnenkamp & Reysen, Deutschland) mit einer Maschenweite von 80 $\mu$ m und mit passenden Schablonen für beide Substratgrößen (Abbildung 12) verwendet.



**Abbildung 12:** Fotografische Aufnahme eines Ausschnitts des verwendeten Siebdrucksiebs, die links die Schablonen für die Substrate in einer Größe von 3 x 3 cm und rechts für die Substrate in einer Größe von 1,5 x 0,8 cm zeigt.

Die einzelnen Schritte des Druckvorgangs sind schematisch in Abbildung 13 dargestellt. Die hergestellte Siebdruckpaste wurde oberhalb der Druckschablone aufgetragen und durch das Sieb gerakelt. Um Substrate mit mehreren Schichten herzustellen, wurde der Druckvorgang, nach dem Trocknen für einige Minuten bei 115 °C, wiederholt. Durch abschließendes Kalzinieren bei einer Temperatur von 500 °C auf einer Heizplatte des Typs C-MAG HP 10 (IKA, Deutschland) wurden die organischen Bestandteile der Siebdruckpaste entfernt und die Elektroden erhalten.

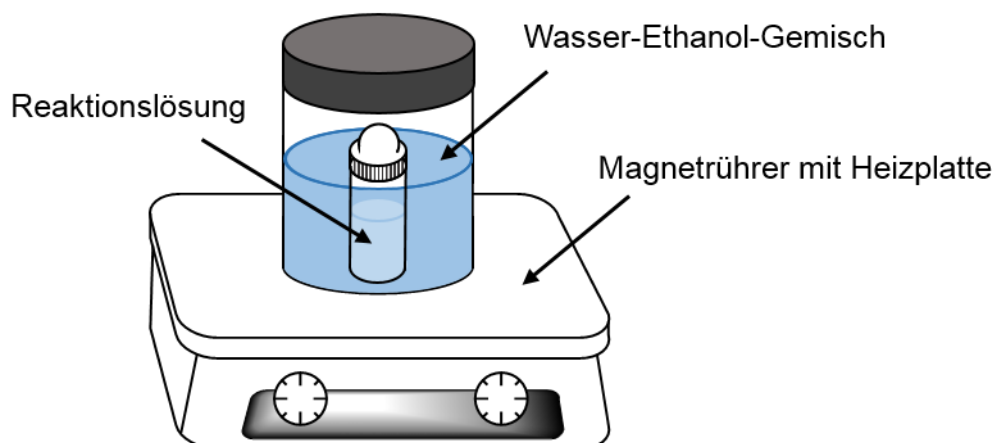


**Abbildung 13:** Schematische Darstellung der einzelnen Schritte des Siebdruckvorgangs.

In dieser Arbeit wurden TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit ein bis vier übereingedruckten Schichten untersucht.

### 3.2 Synthese der MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle

MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle können über die inverse-Temperatur-Kristallisationsmethode direkt aus den Vorläuferverbindungen (MABr und PbBr<sub>2</sub>) synthetisiert werden.<sup>27</sup> Diese werden in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und auf eine Temperatur erhitzt, bei der die Kristallisation stattfinden kann. Die Einkristalle wurden über vier verschiedene Ansätze synthetisiert, die im nachfolgenden erläutert werden. Bei sämtlichen Ansätzen wurde der gleiche Versuchsaufbau (Abbildung 14) verwendet und verschiedene Parameter, wie z. B. das Lösungsmittel, die Temperatur und die Konzentration der Edukte, variiert. Die Edukte wurden getrennt voneinander in jeweils der Hälfte des Lösungsmittels gelöst und anschließend wurden beide Lösungen in ein Glasgefäß überführt, welches mit einem Glasstopfen und Parafilm verschlossen wurde. Das Glasgefäß wurde in einem verschlossenen Schraubdeckelglas, gefüllt mit einer Mischung aus Wasser und Ethanol, auf einem Magnetrührer erhitzt bis zur Kristallisation.



**Abbildung 14:** Versuchsaufbau der Synthese der Perowskit-Einkristalle.

#### Ansatz 1:

PbBr<sub>2</sub> (0,84 mol L<sup>-1</sup>) und MABr (0,84 mol L<sup>-1</sup>) wurden in 5 mL eines DMSO/DMF-Gemisches (Verhältnis 3:2) für einige Minuten gerührt und anschließend bei 60 °C über Nacht erhitzt. Zur Synthese dotierter Einkristalle wurde der PbBr<sub>2</sub>-Gehalt auf 0,83 mol L<sup>-1</sup> reduziert und zusätzlich 0,01 mol L<sup>-1</sup> AgBr (hergestellt aus AgNO<sub>3</sub> und HBr) hinzugegeben.

Ansatz 2:

PbBr<sub>2</sub> (1 mol L<sup>-1</sup>) und MABr (1 mol L<sup>-1</sup>) wurden in 3 mL DMF für einige Minuten gerührt und nach dem Filtrieren mit einem Spritzenfilter (PTFE-Membran, Porengröße 0,2 µm) für 60 °C über Nacht erhitzt. Am nächsten Tag wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht und für zwei weitere Stunden gehalten.

Ansatz 3:

PbBr<sub>2</sub> (1 mol L<sup>-1</sup>) und MABr (1 mol L<sup>-1</sup>) wurden in 3 mL DMF für einige Minuten gerührt und nach dem Filtrieren mit einem Spritzenfilter (PTFE-Membran, Porengröße 0,2 µm) bei 80 °C im bereits vorgeheizten Bad über Nacht erhitzt.

Ansatz 4:

PbBr<sub>2</sub> (1 mol L<sup>-1</sup>) und MABr (1 mol L<sup>-1</sup>) wurden in 3 mL DMF für einige Minuten gerührt und nach dem Filtrieren mit einem Spritzenfilter (PTFE-Membran, Porengröße 0,2 µm) bei 80 °C für vier Stunden erhitzt. Dieser Ansatz entspricht einer angepassten Version des Protokolls von SAIDAMINOV *et al.*<sup>27</sup>, wobei das Reaktionsvolumen um 1 mL und die Reaktionsdauer um eine Stunde erhöht wurde.

### 3.3 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. *x-ray diffraction*) ist es möglich, Informationen über die Kristallinität und die Kristallstruktur eines Materials zu erhalten. Dabei wird eine Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt, die am Kristallgitter gebeugt werden kann, da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in der gleichen Größenordnung wie die Abstände der Netzebenen liegt. Bei den gebeugten Röntgenstrahlen kann es sowohl zu konstruktiver als auch zu destruktiver Interferenz kommen. Die Bedingung für das Auftreten von konstruktiver Interferenz ist mit der BRAGG-Gleichung gegeben:<sup>101</sup>

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (24)$$

Diese besagt, dass der Gangunterschied zwischen gebeugten Röntgenstrahlen, der vom Abstand der Netzebenen  $d_{hkl}$  und vom Winkel zwischen auftreffender Röntgenstrahlung und Netzebene  $\theta$  abhängt, ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung sein muss, damit konstruktive Interferenz auftritt. Da der Abstand der Netzebenen vom untersuchten Material bestimmt wird und die Wellenlänge der

Röntgenstrahlung ebenfalls eine Konstante ist, wird in einem Experiment der Winkel der auftreffenden Röntgenstrahlen variiert. Beim Auftreten von konstruktiver Interferenz wird ein Reflex detektiert, dessen Intensität gemessen wird. Die Auftragung der Intensität der Reflexe gegen  $2\theta$ , die als Diffraktogramm bezeichnet wird, ermöglicht es die Kristallstruktur der Probe zu bestimmen basierend auf der Lage der Reflexe. Auf die Kristallinität der Probe kann über die Halbwertsbreiten zurückgeschlossen werden, wobei eine geringere Halbwertsbreite einer höheren Kristallinität entspricht.

Die Proben in dieser Arbeit wurden mittels eines D8 Advance (Bruker, Vereinigte Staaten von Amerika) Diffraktometers in BRAGG-BRENTANO-Geometrie durch Bestrahlung mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) untersucht. Für die Analyse der erhaltenen Diffraktogramme, und somit zur Indizierung der Reflexe, wurde die Software DIFFRAC Eva (Bruker, Vereinigte Staaten von Amerika) verwendet. Für die TiO $_2$ -Elektroden wurde ein Winkelbereich von 20° - 85° betrachtet und für die Perowskit-Einkristalle ein Bereich von 14° - 70°.

### 3.4 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *atomic force microscopy*) ist eine Methode mit der Informationen über die Oberflächentopographie erhalten werden können. Für eine Messung wird die zu untersuchende Probe auf einem XY-Tisch platziert und mit einer Messspitze, die an einem Cantilever (Blattfeder) befestigt ist, gerastert. Auf die Oberfläche des Cantilevers trifft ein Laserstrahl, der von dort reflektiert wird und auf einen Detektor trifft, welches zur Bestimmung der Position der Messspitze dient. Beim Rastern tritt die Messspitze in Wechselwirkung mit der Probenoberfläche, wodurch es ermöglicht wird die Höhenprofile der Probe an verschiedenen Stellen zu bestimmen. Durch das Rastern einzelner Zeilen innerhalb eines festgesetzten Bereichs wird so eine dreidimensionale Darstellung der Oberfläche erhalten.

Neben der Analyse von Oberflächenstrukturen ist ein AFM ebenfalls für die Bestimmung von Filmdicken geeignet. Mit einer Rasierklinge kann ein Teil des aufgetragenen Films abgetragen werden, um eine Stufe zwischen dem beschichteten Substrat und der Beschichtung selbst zu erzeugen (Abbildung 15). Der Grenzbereich um die Stufe wird gerastert, um den Höhenunterschied zwischen Substrat und Beschichtung, und somit die Filmdicke, zu bestimmen.

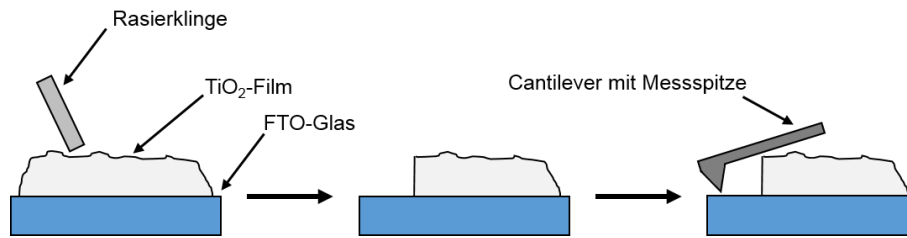


Abbildung 15: Filmdickenbestimmung mittels Rasterkraftmikroskopie.

Die TiO<sub>2</sub>-Elektroden dieser Arbeit wurden mit einem Gerät des Typs Easyscan 2 (Nanosurf, Schweiz) im *tapping*-Modus untersucht. Dabei wurde für jede Elektrode ein Messbereich zwischen 3,8 x 3,8 µm und 5,0 x 5,0 µm betrachtet.

### 3.5 UV-vis-Spektroskopie

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der Proben wurden diese UV-vis-spektroskopisch vermessen. Sämtliche Messungen wurden dabei mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel durchgeführt. Die TiO<sub>2</sub>-Elektroden wurden in Reflexion gemessen und zusätzlich wurde die Absorbanz bestimmt. Dafür wurde ein Gerät des Typs Cary 5000 (Agilent Technologies, Vereinigte Staaten von Amerika) mit einer DRA 2500 Ulbricht-Kugel (Agilent Technologies, Vereinigte Staaten von Amerika) verwendet. Für die Reflexionsmessungen, bei denen Polytetrafluorethylen (PTFE) als Referenz verwendet wurde, wurden die Elektroden auf einen PTFE-Block geklebt und von außen an der Ulbricht-Kugel eingespannt. Bei den Messungen der Absorptionsspektren wurden die Elektroden in einem Elektrodenhalter in der Center-Position der Ulbricht-Kugel positioniert. Für die Messungen der Absorptionsspektren der MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle wurde ein Lambda 1050 Spektrometer (Perkin Elmer, Vereinigte Staaten von Amerika) mit Ulbricht-Kugel verwendet. Die Messung des Absorptionsspektrums von Cyclohexan wurde mit einem Gerät des Typs Cary 100 Bio (Varian, Vereinigte Staaten von Amerika) durchgeführt.

Mit Hilfe der erhaltenen Spektren ist es möglich, die für ein Halbleitermaterial charakteristische optische Bandlücke  $E_g$  zu bestimmen. Da diese Information nicht direkt aus den Absorptionsspektren abgelesen werden kann, ist es nötig eine TAUC-Auftragung<sup>102</sup> zu erstellen. Dafür wird folgende Beziehung angewendet:<sup>103</sup>

$$(\alpha h\nu)^{m-1} = A_t(h\nu - E_g) \quad (25)$$



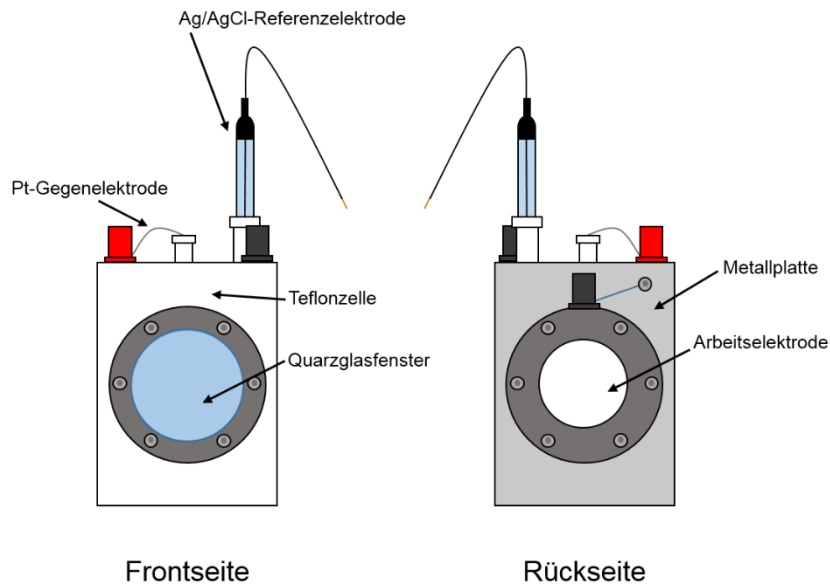
In Gleichung (25) ist  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient,  $h$  das PLANCKsche Wirkungsquantum,  $\nu$  die Frequenz des Photons,  $A_t$  ein Proportionalitätsfaktor und  $m$  ist abhängig vom betrachteten Übergang. Für direkte erlaubte Übergänge (MAPbBr<sub>3</sub><sup>59</sup>) ist  $m$  gleich 0,5 und für indirekte erlaubte Übergänge (TiO<sub>2</sub><sup>15</sup>) 2.<sup>103</sup> Durch Extrapolation des linearen Teils der Auftragung von  $(\alpha h\nu)^{m^{-1}}$  gegen  $h\nu$  wird die optische Bandlücke erhalten.

### 3.6 (Photo)elektrochemische Messungen

Über photoelektrochemische Messungen ist es möglich die Aktivität einer Elektrode unter Bestrahlung mit Licht über den dabei generierten Photostrom zu bestimmen, worüber die Aktivität der TiO<sub>2</sub>-Elektroden in dieser Arbeit untersucht wurde. In den folgenden Unterkapiteln sind der dafür verwendete Messaufbau und sämtliche Messmethoden erläutert.

#### 3.6.1 Messaufbau

Der Aufbau für photoelektrochemische Messungen umfasst im Allgemeinen eine photoelektrochemische Zelle, einen Potentiostaten und eine Lichtquelle. Für die Messungen wurde eine photoelektrochemische Zelle des Typs PECC-2 (ZAHNER-elektrik, Deutschland) mit einer 3-Elektrodenanordnung bestehend aus einer Arbeitselektrode (TiO<sub>2</sub>-Elektrode), einer Gegenelektrode (Pt-Draht) und einer Referenzelektrode (Ag/AgCl in 3 mol L<sup>-1</sup> NaCl) verwendet (Abbildung 16). Sämtliche Elektroden wurden an einen ZENNIUM-Potentiostaten (ZAHNER-elektrik, Deutschland) angeschlossen. Für die Anregung des Elektrodenmaterials wurden verschiedene Lichtquellen verwendet, die bei der Beschreibung der einzelnen Messmethoden erläutert werden.



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung der verwendeten photoelektrochemischen Zelle mit einer  $\text{TiO}_2$ -Elektrode als Arbeitselektrode. Während die Gegenelektrode und die Referenzelektrode direkt mit dem Potentiostaten verbunden werden können, ist das mit  $\text{TiO}_2$  beschichtete FTO-Glas über eine Metallplatte mit angeschraubtem Kabel kontaktiert, wobei beide Komponenten über einen leitfähigen Schaumstoff miteinander verbunden sind.

### 3.6.2 Bestimmung des Flachbandpotentials

Das Flachbandpotential eines Halbleiters, welches bei (stark dotierten) n-Halbleitern der Leitungsbandkante entspricht,<sup>104</sup> kann über die MOTT-SCHOTTKY-Methode bestimmt werden.<sup>28</sup> Die MOTT-SCHOTTKY-Gleichung (siehe Kapitel 2.1) stellt die Grundlage der Messmethode dar. Durch die Auftragung von  $C^{-2}$  gegen das Potential  $E$  kann aus dem linearen Teil durch Extrapolation aus dem Schnittpunkt mit der Potentialachse das Flachbandpotential  $E_{\text{FB}}$  erhalten werden.<sup>30</sup> Dafür wurde die Kapazität der  $\text{TiO}_2$ -Elektroden impedanzspektroskopisch potentialabhängig bestimmt. Dazu wurde die in Kapitel 3.6.1 beschriebene photoelektrochemische Zelle verwendet mit  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH als Elektrolyt. Die Messungen wurden in einem Potentialbereich von  $-1,0$  bis  $0,8 \text{ V}_{\text{NHE}}$  in  $50 \text{ mV}$  Schritten im Dunkeln durchgeführt mit einer Wechselspannungsfrequenz von  $100 \text{ Hz}$  und einer Amplitude von  $5 \text{ mV}$ .

### 3.6.3 CLV

CLV-Messungen (engl. *chopped light voltammetry*) basieren auf der Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven mit einer zu- und abgeschalteten Bestrahlung der Photoelektrode, welches mit einer festgesetzten Frequenz erfolgt. Als Lichtquelle wurde ein Solarsimulator verwendet, bestehend aus einer Xenonlampe und einem AM 1.5G Filter (LOT-

QuantumDesign, Deutschland). Das Schalten des Lichts erfolgte mit einem Shutter (LOT-QuantumDesign, Deutschland), wobei eine Frequenz von 200 mHz über einen DG 1022 Funktionsgenerator (Rigol, China) eingestellt wurde. Die TiO<sub>2</sub>-Elektroden wurden in einem Potentialbereich von -0,7 bis 1,0 V<sub>NHE</sub> mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV s<sup>-1</sup> in 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH mit 10 Vol.-% Methanol als Elektrolyt gemessen. Jede Messung beinhaltete die Aufnahme von 5 Zyklen, wobei sich ein Zyklus aus einer Messung des Vorwärtsscans und einer Messung des Rückwärtsscans des betrachteten Potentialbereichs zusammensetzt.

### 3.6.4 IPCE

Bei IPCE-Messungen (engl. *incident photon-to-electron conversion efficiency*) wird die Photoelektrode unter Verwendung von monochromatischen Lichtquellen bestrahlt und basierend auf dem generierten Photostrom die Effizienz der Umwandlung der einfallenden Photonen in einen Strom berechnet. Die Effizienz stellt somit das Verhältnis des Photonenstroms zur Rate der einfallenden Photonen dar und ist mit der externen Quantenausbeute EQE (engl. *external quantum yield*) gleichzusetzen, welches mit nachfolgender Gleichung beschrieben werden kann:<sup>105</sup>

$$\text{IPCE}(\lambda) = \text{EQE}(\lambda) = \frac{\text{Elektronen cm}^{-2} \text{ s}^{-1}}{\text{Photonen cm}^{-2} \text{ s}^{-1}} = \frac{|i_{\text{ph}}| \cdot h \cdot c}{P_{\text{mono}} \cdot \lambda} \quad (26)$$

In Gleichung (26) ist  $i_{\text{ph}}$  der Photostrom,  $h$  das PLANCKSche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $P_{\text{mono}}$  die Intensität der monochromatischen Bestrahlung und  $\lambda$  die Wellenlänge. Die IPCE setzt sich im Allgemeinen aus den Effizienzen von drei verschiedenen Prozessen zusammen (Gleichung (27)). Diese sind der Anteil der generierten Elektron-Loch-Paare pro einfallendem Photonenfluss ( $\eta_{e^-/h^+}$ ), der Ladungstransport zur Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt ( $\eta_{\text{Transport}}$ ) und der Ladungstransfer an der Grenzfläche ( $\eta_{\text{Grenzfläche}}$ ).<sup>105</sup>

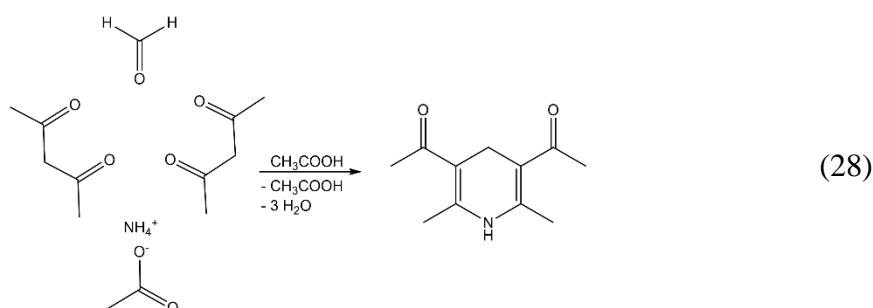
$$\text{IPCE} = \eta_{e^-/h^+} \cdot \eta_{\text{Transport}} \cdot \eta_{\text{Grenzfläche}} \quad (27)$$

Die TiO<sub>2</sub>-Elektroden wurden in 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH mit 10 Vol.-% Methanol mit vier verschiedenen LEDs (327, 338, 370 und 385 nm) aus einem CIMPS TLS03 LED-Array (ZAHNER-elektrik, Deutschland) bestrahlt, welches an einen PP211 Potentiostaten

(ZAHNER-elektrik, Deutschland) angeschlossen ist. Als Vorspannung wurden Potentiale von 0,2 und 0,5  $V_{\text{NHE}}$  angelegt.

### 3.7 Photoelektrochemische Methanoxidation

Zur Untersuchung der Aktivität der photoelektrochemischen Methanoxidation wird ein konstantes Potential für einen festgesetzten Zeitraum angelegt. Das erste stabile Produkt bei der Oxidation ist Formaldehyd,<sup>17</sup> dessen Konzentration analytisch bestimmt werden kann. Die Menge des gebildeten Formaldehyds wurde für die  $\text{TiO}_2$ -Elektroden in der in Kapitel 3.6.1 beschriebenen photoelektrochemischen Zelle in 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  KOH mit 10 Vol.-% Methanol bei einem konstanten Potential von 0,5  $V_{\text{NHE}}$  für 10 Minuten unter Bestrahlung und im Dunkeln untersucht. Als Lichtquelle wurden ein Solarsimulator (siehe Kapitel 3.6.3) und eine 338 nm LED (siehe Kapitel 3.6.4) verwendet. Der über den kompletten Zeitraum generierte Strom wurde aufgezeichnet. Zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration wurde das NASH-Reagenz (0,02 mol  $\text{L}^{-1}$  Acetylaceton, 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  Essigsäure, 2 mol  $\text{L}^{-1}$  Ammoniumacetat) verwendet.<sup>106</sup> Dieses bildet in der Anwesenheit von Formaldehyd das gelbe Diacetyldihydrolutidin (DDL) (Gleichung (28)).<sup>107</sup>



Nach der 10-minütigen Reaktion wurde das komplette Volumen aus der Zelle (7 mL) entnommen und 500  $\mu\text{L}$  der Reaktionslösung mit 500  $\mu\text{L}$  des NASH-Reagenz zusammengegeben und über Nacht im Dunkeln gelagert. 250  $\mu\text{L}$  des Gemisches wurden in eine Nunclon<sup>TM</sup> Delta Surface Mikrotiterplatte (Thermo Fisher Scientific, Vereinigte Staaten von Amerika) überführt, um dieses fluoreszenzspektrometrisch mit einem Gerät des Typs F-7000 (Hitachi, Japan) zu vermessen. Nach Anregung mit einer Wellenlänge von 412 nm, zeigt das DDL eine Emission bei einer Wellenlänge von 510 nm.<sup>108</sup> Das DDL wurde mit einer Wellenlänge von 405 nm, die geringfügig vom Literaturwert<sup>108</sup> abweicht, angeregt, welche mittels eines 3D-Scans als optimale Anregungswellenlänge identifiziert

wurde. Für die Messung wurden eine Anregungsblendenweite von 5 nm, eine Emissionsblendenweite von 10 nm, eine Photovervielfacherspannung von 700 V und eine Scanrate von  $12000 \text{ nm min}^{-1}$  verwendet. Zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration aus den Fluoreszenzspektren wurde eine Kalibrierreihe erstellt aus Konzentrationen zwischen  $5 \mu\text{mol L}^{-1}$  und  $140 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Die Spektren und die erhaltene Kurve sind im Anhang gezeigt (Abbildung 82). Aufgrund des Überschusses vom NASH-Reagenz kann angenommen werden, dass sämtliche Formaldehydmoleküle zu DDL umgewandelt wurden und somit die DDL-Konzentration mit der Formaldehydkonzentration gleichzusetzen ist.

### 3.8 Photokatalytische Cyclohexanoxidation

Bei der photokatalytischen Cyclohexanoxidation wird die Bildung der beiden Hauptprodukte (Cyclohexanon und Cyclohexanol neben  $\text{CO}_2$ <sup>82,109</sup>) in Anwesenheit eines Photokatalysts und in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit betrachtet, um die Aktivität zu bestimmen. Der Versuchsaufbau zur Untersuchung der photokatalytischen Cyclohexanoxidation ist in Abbildung 17 dargestellt. Die Perowskit-Einkristalle wurden in 2,5 mL Cyclohexan in einer Fluoreszenzküvette (Starna Scientific Ltd, Vereinigtes Königreich) mit einer 450 nm LED (Kessil, Vereinigte Staaten von Amerika) bestrahlt. Mittels einer Kanüle wurde der Kontakt zwischen der verschlossenen Küvette und der Umgebungsluft hergestellt, um Sauerstoff für die Reaktion bereitzustellen. Um ein Erhitzen des Systems und ein Verdampfen des Cyclohexans zu verhindern, wurde ein Ventilator zum Kühlen verwendet. Die Einkristalle wurden für 51 Stunden in Cyclohexan bestrahlt, wobei nach 5, 24, 27 und 51 Stunden eine 0,1 mL Probe zur Analyse genommen wurde. Die Proben wurden mittels GC-FID (Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektor) mit einem Gerät des Typs GC-2010 (Shimadzu, Japan) untersucht. Dabei wurde ein AOC-20s Autosampler (Shimadzu, Japan), ein AOC-20i Autoinjektor (Shimadzu, Japan) und eine Rtx<sup>®</sup>-5-Säule (Restek, Deutschland; Länge: 30 m; innerer Durchmesser: 0,25 mm; Filmdicke: 0,25  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet mit einer konstanten Flussrate von  $1,25 \text{ mL min}^{-1}$ . 2  $\mu\text{L}$  der Reaktionslösung wurden über eine Spritze dem Injektorport zugeführt, der auf eine Temperatur von  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt und im Split-Injektionsmodus betrieben wurde. Die Temperatur der Säule wurde von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  aufgeheizt und eine Flussrate von  $1,25 \text{ mL min}^{-1}$  wurde eingestellt. Der Flammenionisationsdetektor wurde auf eine Temperatur von  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Zum Bestimmen der Konzentrationen der Produkte, wurde für beide Komponenten

eine Kalibrierreihe erstellt. Für Cyclohexanon, das bei einer Retentionszeit von ca. 6,2 min detektiert werden kann, wurden Konzentrationen zwischen 25 und 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  betrachtet, während für Cyclohexanol, dessen Retentionszeit bei ca. 6,1 min liegt, die Kalibrierreihe mit Konzentrationen zwischen 10 und 1000  $\mu\text{mol L}^{-1}$  erstellt wurde. Die Chromatogramme und die Kalibrationsgeraden beider Oxidationsprodukte sind im Anhang dargestellt (Abbildung 83 und Abbildung 84).

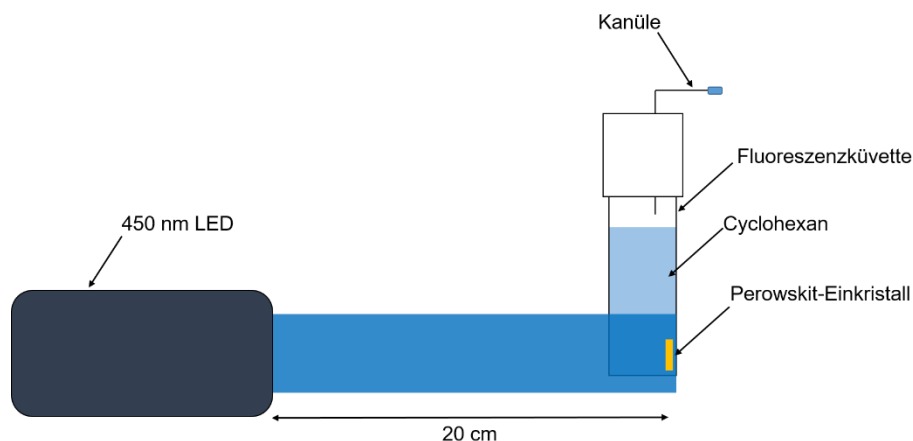


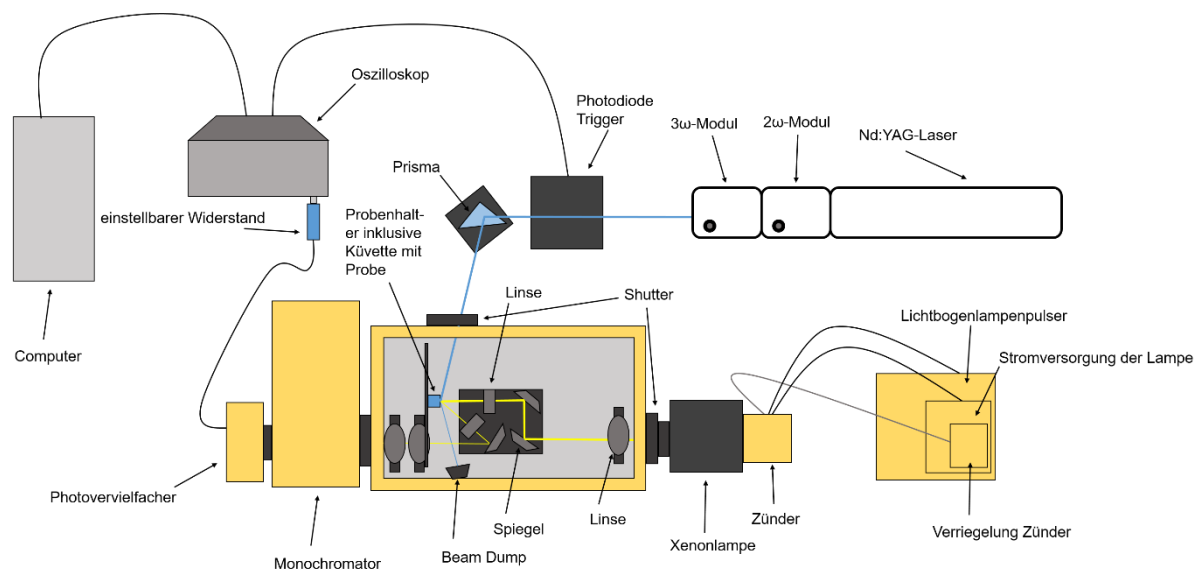
Abbildung 17: Schematische Darstellung des Aufbaus zur photokatalytischen Cyclohexanoxidation.

## 3.9 Zeitaufgelöste Messungen

### 3.9.1 Transienten-Absorptionsspektroskopie

Mittels Transienten-Absorptionsspektroskopie (TAS) ist es möglich, die Lebensdauer der photogenerierten Ladungsträger und die Dynamik dieser zu untersuchen.<sup>110,111</sup> Die Grundlage dieser Methode besteht darin, dass die Anregung eines Materials mit monochromatischem Licht zur Bildung von transienten Spezies führt, die spektroskopisch detektiert werden können.<sup>112</sup> Dieses Prinzip wurde 1981 erstmals für Messungen in diffuser Reflexion angewendet,<sup>113</sup> wodurch es ermöglicht wurde, dass ebenfalls optisch dichte Materialien über Transienten-Absorptionsspektroskopie untersucht werden können.<sup>114</sup> Das Messprinzip beruht darauf, dass vor und nach der Anregung einer Probe eine unterschiedliche Menge eines Analyselichts reflektiert wird, welches auf die Absorption der transienten Spezies zurückgeführt werden kann.<sup>112</sup> Der dafür verwendete Messaufbau ist in Abbildung 18 gezeigt. Die Anregung des Probenmaterials findet über einen gepulsten Nd:YAG-Laser des Typs Brilliant B (Quantel, Frankreich) statt, dessen Emissionswellenlänge von 1064 nm über ein  $2\omega$ - und ein  $3\omega$ -Modul in 355 nm (Pulsdauer: 6 ns) umgewandelt wird. Dieser passiert eine Photodiode und anschließend ein Prisma mit

dem der Laserstrahl direkt auf die Oberfläche der im LKS80 Laser-Blitz-Photolyse-Spektrometer (Applied Photophysics, Vereinigtes Königreich) platzierten Probe gelenkt wird, wobei reflektierte Laserstrahlen in einem Beam Dump aufgefangen werden. Ebenfalls ist das Licht der gepulsten Xenonlampe (Osram, Deutschland) auf die Probenoberfläche fokussiert, wobei dieses zunächst einen 330 nm cutoff-Filter und eine Linse passiert und über zwei Spiegel und eine weitere Linse auf die Oberfläche trifft. Der Laserstrahl wird so auf die Probenoberfläche fokussiert, dass sich der Laserstrahl und das Licht der Xenonlampe überschneiden. Von der Probenoberfläche reflektiertes Licht wird über eine Linse gebündelt und über einen Spiegel und zwei weitere Linsen in einen Monochromator geleitet. Vor dem Monochromator befindet sich ein 385 nm cutoff-Filter, um das Eindringen der hochenergetischen Laserstrahlen zu verhindern. Von dort gelangt das Licht zu einem R928 Photovervielfacher-Detektor (Hamamatsu, Japan), der das Signal in einen Strom, der von der Anzahl der auftreffenden Photonen abhängig ist, umwandelt. Über einen einstellbaren Widerstand wird der Strom zu einem Oszilloskop weitergeleitet, wo Änderungen der Reflektanz als eine Änderung der Spannung registriert werden. Das vom Oszilloskop detektierte Signal wird an einen Computer weitergegeben. Für jede betrachtete Analysewellenlänge wird vorab der eigentlichen Messung die Spannung am Photovervielfacher so eingestellt, dass ein Wert von -100 mV erhalten wird. Nach der Anregung der Probe wird eine veränderte Menge der Analysewellenlänge reflektiert, welches über eine von -100 mV abweichende Spannung registriert wird.



**Abbildung 18:** Schematische Darstellung des für die Transienten-Absorptionsspektroskopie in diffuser Reflexion verwendeten Messaufbaus.

Bei der Messung werden die Transienten-Absorptions-/Zeitsignale als Absorbanz  $Abs$  in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Die Absorbanz ist dabei abhängig von der Reflektanz vor  $J_0$  und nach der Anregung  $J$  der Probe. Um daraus die Werte der Änderung der Reflektanz  $\Delta J$  zu erhalten, wird die in Gleichung (29) dargestellte Beziehung angewendet. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Änderung der Reflektanz und der Konzentration der Transienten nur besteht, wenn die Änderung der Reflektanz unter 10 % beträgt.<sup>112</sup>

$$\Delta J = 1 - 10^{-Abs} = \frac{J_0 - J}{J_0} \quad (29)$$

Für eine Messung wurden die TiO<sub>2</sub>-Elektroden in der Borosilikatglasküvette (Hellma, Deutschland) einer Borosilikatglaszelle platziert und für 30 Minuten mit N<sub>2</sub> oder einer Mischung aus N<sub>2</sub> und Methanol gespült. Bei letzterem wurde ein N<sub>2</sub>-Strom durch Methanol in einem verschlossenen Gefäß geführt und in die Zelle eingeleitet. TiO<sub>2</sub>-Pulver wurde in einer Quarzglasküvette (Starna Scientific Ltd, Vereinigtes Königreich) unter den gleichen Atmosphären gemessen. Die Proben wurden mit einer Wellenlänge von 355 nm (5 mJ Puls<sup>-1</sup>) angeregt und es wurde ein Widerstand von 100 Ω eingestellt. Es wurde eine horizontale Auflösung von 1 μs div<sup>-1</sup> und eine vertikale Auflösung von 100 mV div<sup>-1</sup> verwendet. Pro Analysewellenlänge wurden 50 Messungen gemittelt und 200 Datenpunkte gespeichert. In N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurden Analysewellenlängen zwischen 400 und 630 nm in 10-nm-Schritten betrachtet und in der Mischung aus N<sub>2</sub> und Methanol wurden Wellenlängen zwischen 400 und 610 nm in 10-nm-Schritten gemessen.

### 3.9.2 Zeitaufgelöste Photolumineszenz

Über Messungen der zeitaufgelösten Photolumineszenz (TRPL, engl. *time-resolved photoluminescence*) ist es ebenfalls möglich, die Lebensdauer der Ladungsträger zu bestimmen und deren Dynamik zu untersuchen.<sup>115</sup> Im Vergleich zur Transienten-Absorptionsspektroskopie wird dabei aber nicht die Absorption der transienten Spezies betrachtet, sondern die bei der Rekombination der Ladungsträger emittierte Strahlung. Für eine Messung wird ebenfalls der in Abbildung 18 dargestellte Aufbau zur Untersuchung der Transienten-Absorption verwendet. Die zu untersuchende Probe wird mit einem Laserpuls angeregt und anschließend wird die Emission der Probe bei verschiedenen



Analysewellenlängen gemessen, aufgrund dessen der Shutter der Xenonlampe während der kompletten Messung geschlossen ist.

Für die Messung der Perowskit-Einkristalle wurden diese in einer Quarzglasküvette (Starna Scientific Ltd, Vereinigtes Königreich) platziert und für 30 Minuten mit N<sub>2</sub> gespült. Die Anregung erfolgte mit einem 355 nm Laser (0,6 mJ Puls<sup>-1</sup>). Ein Widerstand von 500 Ω wurde verwendet und am Photovervielfacher wurde eine Spannung von 700 V angelegt. Es wurde eine horizontale Auflösung von 1 μs div<sup>-1</sup> und eine vertikale Auflösung von 100 mV div<sup>-1</sup> eingestellt. Die Emission wurde für Wellenlängen zwischen 400 und 680 nm in 5-nm-Schritten gemessen. Für jede Wellenlänge wurden 5 Messungen gemittelt und 200 Datenpunkte gespeichert.

### **3.10 Photolumineszenz-Messungen**

Bei der Messung der Photolumineszenz eines Materials wird dieses mit monochromatischem Licht angeregt und die nach der Anregung vom Material emittierte Strahlung detektiert. Damit ist es möglich Informationen über die Qualität eines Halbleiterkristalls zu erhalten.<sup>116</sup>

Für die Messung der Perowskit-Einkristalle wurden diese in einem Helium-Kryostaten mit geschlossenem Kreislauf des Typs CRYOSTATION (Montana Instruments, Vereinigte Staaten von Amerika) auf eine Temperatur von 5 K runtergekühlt. Die Anregung wurde mit einem frequenzverdoppelten Mai Tai Titan:Saphir-Laser (Spectra Physics, Vereinigte Staaten von Amerika) mit einer Wellenlänge von 410 nm durchgeführt. Die Anregungswellenlänge wurde über eine 10x-Mikroobjektiv-Linse (Mitutoyo, Japan) fokussiert, woraus eine Strahlengröße von 25 μm resultiert, wobei die Linse ebenfalls für die emittierte Strahlung verwendet wurde. Die Spektren wurden mit einem Spektrometer inklusive CCD-Detektor (engl. *charge-coupled device*) aufgenommen, mit einer spektralen Auflösung von unter 0,1 meV und einer Spaltbreite von 30 μm.

### 3.11 Computermodellierungen

Über Computermodellierungen ist es möglich, die experimentellen Ergebnisse zu verifizieren. Durch die Verwendung von geeigneter Software, können so beispielsweise die elektronischen Strukturen und Eigenschaften von Kristallen berechnet werden.<sup>117</sup>

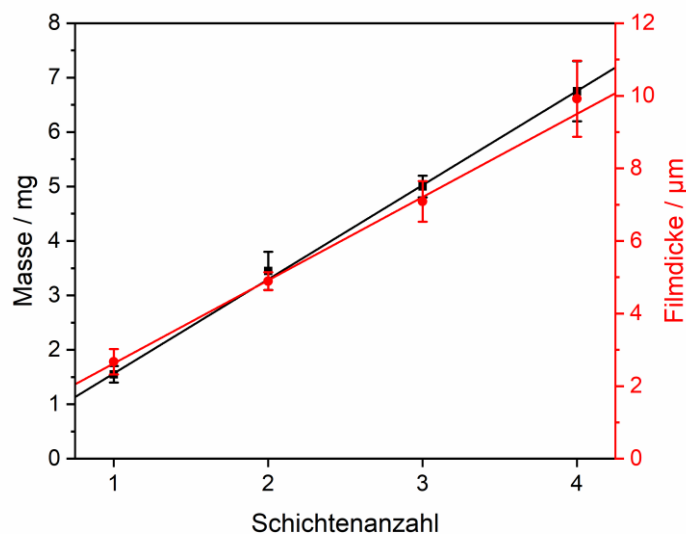
Sämtliche Berechnungen wurden unter Verwendung des Programms CRYSTAL14<sup>117</sup> durchgeführt. Der Hamiltonian wurde über die Hybridmethode PW1PW<sup>118</sup> beschrieben, bei der 20 % Hartree-Fock-Austausch mit dem PWGGA<sup>119</sup> Austauschfunktional vermischt wird. Diese Methode wurde bereits vorher erfolgreich für die Berechnungen verschiedener kristalliner Verbindungen verwendet.<sup>118,120,121</sup> Für die Berechnungen wurden experimentelle kristallographische Daten der MAPbBr<sub>3</sub>-Struktur<sup>122</sup> als Ausgangspunkt verwendet, wobei alle Basissets der CRYSTAL-Website-Datenbank<sup>123</sup> entnommen wurden. Für die undotierte MAPbBr<sub>3</sub>-Struktur wurde ein Monkhorst-Pack-Schrumpfungsfaktor von 8 verwendet und für die dotierten Strukturen wurde der Wert auf 4 gesetzt. Dieses entspricht 125 *k*-Punkten im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone für die undotierte Struktur und 36 *k*-Punkten für die dotierten Strukturen. Für die dotierten Strukturen wurden 2 x 2 x 2 Superzellen betrachtet, wodurch sich ein Dotierungsgrad von 12,5 % ergibt. Der Abbruch der Coulomb- und Austauschintegrale wurde auf 9, 9, 9, 14 und 42 (logarithmische Werte) eingestellt. Für die Konvergenzbeschleunigung wurde die Anderson-Methode<sup>124</sup> angewendet.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 TiO<sub>2</sub>-Elektroden

#### 4.1.1 Charakterisierung

Die TiO<sub>2</sub>-Elektroden wurden über das Siebdruckverfahren auf leitfähigem FTO-Glas hergestellt, wobei die Anzahl der gedruckten Schichten zwischen eins und vier variiert wurde. Vor und nach dem Druckvorgang wurden die Substrate gewogen, um die Masse des abgeschiedenen Photokatalysators zu bestimmen. Dabei zeigte sich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Schichtenanzahl und der abgeschiedenen Masse besteht (Abbildung 19). Basierend auf einem linearen Fit der Datenpunkte nimmt die abgeschiedene Masse pro Schicht um  $1,73 \pm 0,04$  mg zu. Ein linearer Zusammenhang besteht ebenfalls zwischen der Filmdicke und der Schichtenanzahl, wobei diese um  $2,30 \pm 0,09$   $\mu\text{m}$  pro Schicht zunimmt (Abbildung 19). Die Massen und Filmdicken sind für die siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden in Tabelle 2 aufgeführt.

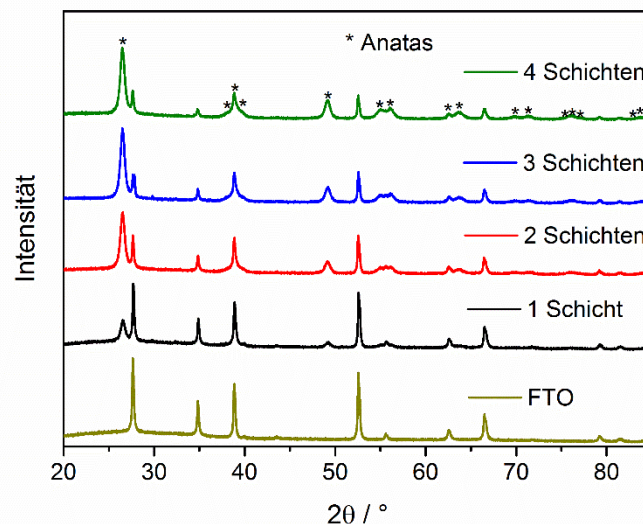


**Abbildung 19:** Masse und Filmdicke der über Siebdruck auf FTO-Glas aufgetragenen TiO<sub>2</sub>-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtenanzahl.<sup>125</sup> Die Fehlerbereiche der Massen stammen aus Zweifachmessungen, während die Fehlerbereiche der Filmdicken aus mehreren Messungen an verschiedenen Stellen einer Probe resultieren.

**Tabelle 2:** Massen und Filmdicken der über Siebdruck auf FTO-Glas aufgetragenen TiO<sub>2</sub>-Schichten.<sup>125</sup> Die Fehlerbereiche der Massen wurden über Zweifachmessungen bestimmt und die Fehlerbereiche der Filmdicken über mehrere Messungen an verschiedenen Stellen der Probe.

Schichtenanzahl	Masse / mg	Filmdicke / $\mu\text{m}$
1	1,55 ± 0,15	2,67 ± 0,35
2	3,45 ± 0,35	4,89 ± 0,25
3	5,00 ± 0,20	7,09 ± 0,56
4	6,75 ± 0,55	9,92 ± 1,05

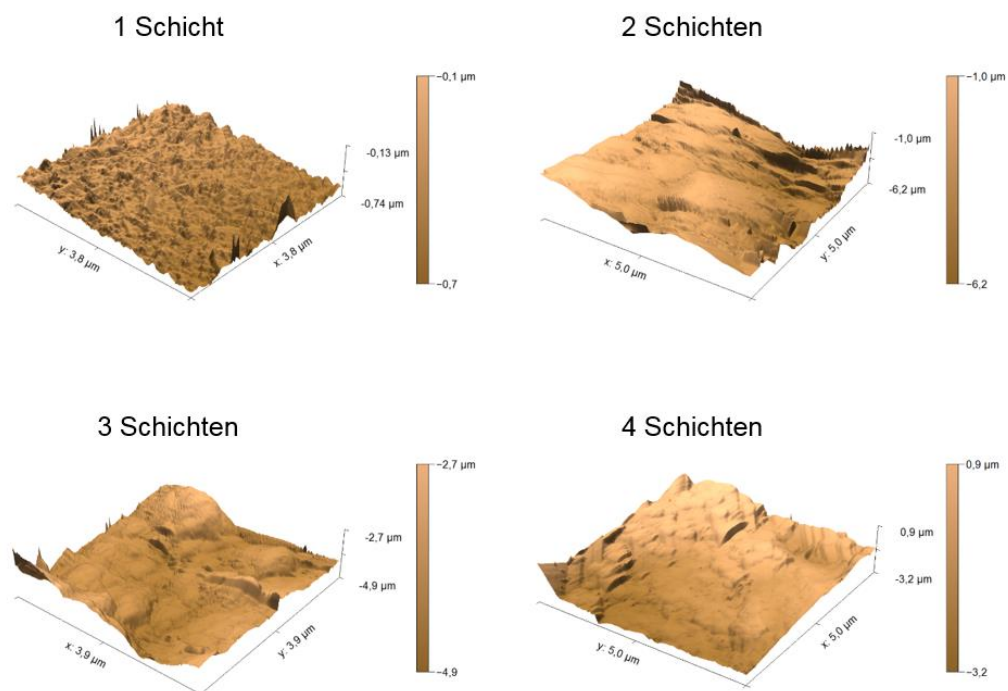
Für den Druckvorgang wurde als Ausgangsmaterial TiO<sub>2</sub> in der Anatas-Modifikation (Hombikat UV100, Sachtleben Chemie GmbH) verwendet. Um die Kristallstruktur der Elektroden nach dem Druckvorgang zu bestimmen, wurden Röntgendiffraktogramme sämtlicher Proben und eines unbeschichteten Substrats aufgenommen (Abbildung 20). Die Diffraktogramme sämtlicher Proben beinhalten ausschließlich Reflexe, die sich FTO und der Anatas-Modifikation zuordnen lassen. Mit zunehmender Schichtenanzahl nimmt die Intensität der Anatas-Reflexe zu und die der FTO-Reflexe ab. Somit bleibt die Anatas-Modifikation des Ausgangsmaterials auch nach dem Druckvorgang erhalten.



**Abbildung 20:** Röntgendiffraktogramme der TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier und eines unbeschichteten Substrats.<sup>125</sup> Die Anatas-Reflexe wurden über einen Vergleich mit Literaturdaten (PDF 00-021-1272) indiziert.

Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit der siebgedruckten Elektroden wurden diese mittels Rasterkraftelektronenmikroskopie untersucht. Für sämtliche Elektroden lässt

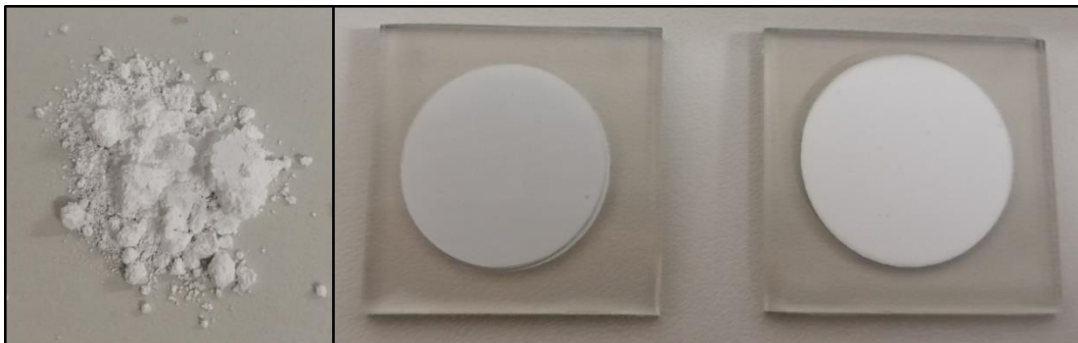
sich eine raue Oberfläche erkennen (Abbildung 21), wobei die mittlere quadratische Rauheit von der der Anzahl der Schichten abhängig ist. Diese beträgt für die Elektrode mit einer Schicht  $16 \pm 3$  nm, für die Elektrode mit zwei Schichten  $65 \pm 7$  nm, für die Elektrode mit drei Schichten  $64 \pm 4$  nm und für die Elektrode mit vier Schichten  $62 \pm 6$  nm. Die Fehlerbereiche der Werte wurden über Mehrfachmessungen der Rauheit an verschiedenen Stellen eines Substrats bestimmt. Die mittlere quadratische Rauheit nimmt somit bei einer Erhöhung der Schichtenanzahl von eins auf zwei zu, bleibt aber bei einer weiteren Erhöhung im Rahmen des Fehlerbereichs konstant.



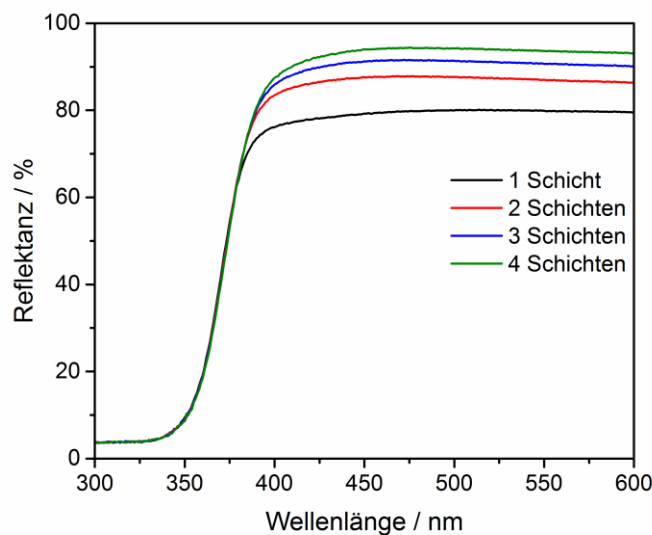
**Abbildung 21:** Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der siebgedruckten  $\text{TiO}_2$ -Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier.<sup>125</sup>

Für eine Anwendung der Elektroden in einem photoelektrochemischen System sind die optischen Eigenschaften von zentraler Bedeutung, da diese bestimmen, welche Wellenlängen vom Material absorbiert werden können. In Abbildung 22 sind fotografische Aufnahmen des Ausgangsmaterials für den Siebdruck (UV100) und von den Elektroden mit einer siebgedruckten Schicht und mit vier siebgedruckten Schichten gezeigt. Im Vergleich zum UV100-Pulver ist die Elektrode mit einer siebgedruckten Schicht deutlich blasser, während die Elektrode mit vier Schichten optisch mehr dem Pulver entspricht, welches sich über das Reflexionsverhalten der Elektroden erklären lässt (Abbildung 23).

Mit zunehmender Schichtenanzahl nimmt ebenfalls die Reflexion des Lichts aus dem sichtbaren Spektralbereich zu. Dieser Effekt ist bis zu einer Wellenlänge von *ca.* 400 nm besonders stark ausgeprägt. Bei einer Wellenlänge von 550 nm ist beispielsweise die Reflektanz der Elektrode mit vier Schichten mit 93,60 % 1,03-mal größer als die der Elektrode mit drei Schichten, 1,08-mal größer als die der Elektrode mit zwei Schichten und 1,17-mal größer als die der Elektrode mit einer Schicht. Ab einer Wellenlänge von *ca.* 380 nm ist das Reflexionsverhalten sämtlicher Elektroden identisch.



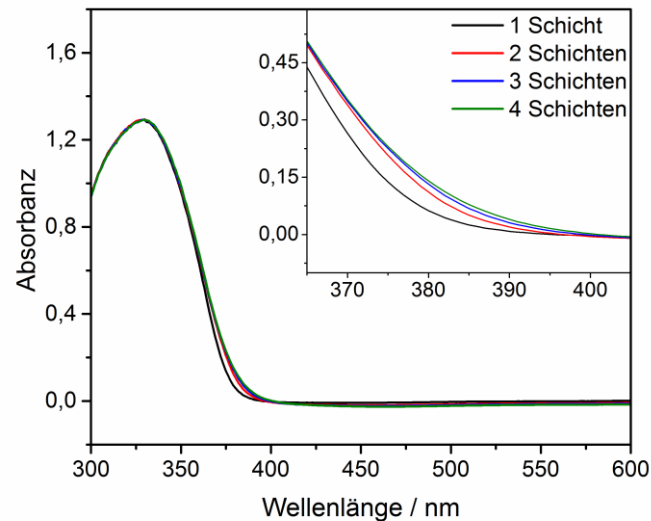
**Abbildung 22:** Fotografische Aufnahmen des UV100-Pulvers, welches das Ausgangsmaterial für den Siebdruck darstellt (links), von einer Elektrode mit einer siebgedruckten Schicht (Mitte) und von einer Elektrode vier siebgedruckten Schichten (rechts).



**Abbildung 23:** Reflexionsspektren der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier mit Teflon als Referenzmaterial.<sup>125</sup>

Ein Vergleich der Absorptionsspektren sämtlicher Elektroden (Abbildung 24) ergibt, dass sich zwischen *ca.* 360 und 400 nm weitere Absorptionsunterschiede ergeben, die aus den Reflexionsspektren nicht zu erkennen sind, da dort ausschließlich reflektierte Strahlen

betrachtet werden. Für sämtliche Wellenlängen unterhalb von *ca.* 360 nm ist das Absorptionsverhalten von allen Elektroden, wie es aus den Reflexionsspektren ebenfalls zu erkennen ist, identisch. Bei einer Wellenlänge von 385 nm nimmt die Absorption beispielsweise mit der Schichtenanzahl zu, sodass die Elektrode mit vier Schichten *ca.* 3,12-mal mehr als die Elektrode mit einer Schicht absorbiert.



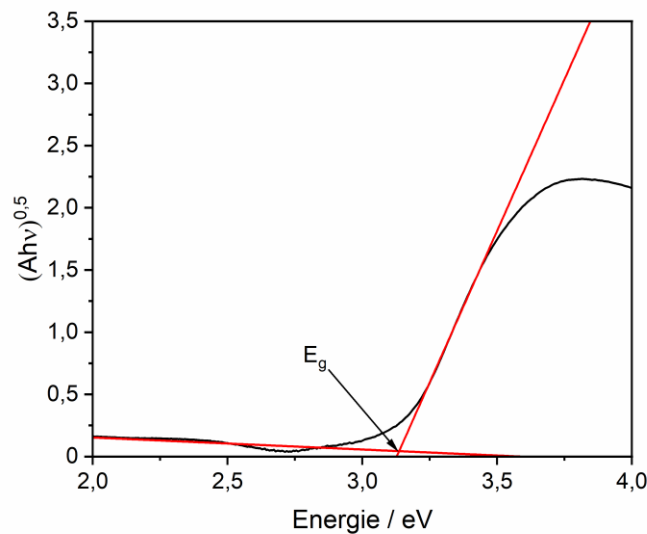
**Abbildung 24:** Absorptionsspektren der siebgedruckten  $\text{TiO}_2$ -Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier.<sup>125</sup>

Aus den Absorptionsspektren können über eine TAUC-Auftragung die Bandlücken der Elektroden erhalten werden, wie in Kapitel 3.5 beschrieben. Für die Elektrode mit zwei Schichten ist die TAUC-Auftragung als Beispiel in Abbildung 25 dargestellt, während sich die TAUC-Auftragungen der anderen Elektroden im Anhang befinden (Abbildung 85, Abbildung 86 und Abbildung 87). Um den Wert der Bandlücke zu bestimmen wird der lineare Teil der Auftragung in einem Bereich zwischen *ca.* 3,25 und 3,50 eV mit einem linearen Fit angenähert und anschließend der Schnittpunkt mit dem linearen Fit des Bereichs zwischen *ca.* 2,0 und 3,0 eV bestimmt. Die aus den TAUC-Auftragungen erhaltenen Bandlücken sämtlicher Elektroden sind in Tabelle 3 aufgelistet. Innerhalb des Fehlerbereichs, der aus den Fehlerbereichen der linearen Fits berechnet wurde, ist der Wert der Bandlücke unabhängig von der Schichtenanzahl.

Eine weitere charakteristische Größe eines Halbleiters, die Leitungsbandkante, lässt sich über MOTT-SCHOTTKY-Auftragungen bestimmen (siehe Kapitel 2.1), wobei dieses in Abbildung 26 beispielhaft für die Elektrode mit zwei Schichten gezeigt ist. Die MOTT-

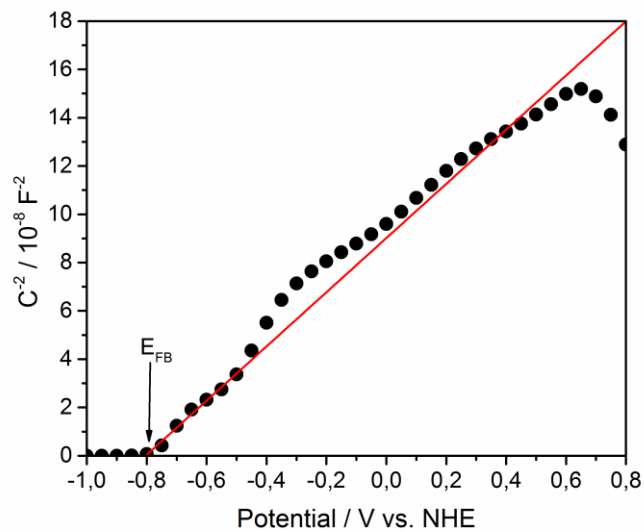
SCHOTTKY-Auftragungen der weiteren Elektroden sind im Anhang dargestellt (Abbildung 88, Abbildung 89 und Abbildung 90). Aus der Auftragung lässt sich über einen Fit des linearen Bereichs und dem Schnittpunkt mit der Energie-Achse das Flachbandpotential bestimmen. Für (stark dotierte) n-Halbleiter kann angenommen werden, dass das Flachbandpotential der Leitungsbandkante entspricht.<sup>104</sup> In Tabelle 3 sind die Flachbandpotentiale bzw. Leitungsbandkanten sämtlicher Elektroden dargestellt. Die Flachbandpotentiale, und somit die Leitungsbandkanten, sämtlicher Elektroden sind innerhalb des Fehlerbereichs identisch.

Aus der Summe der Leitungsbandkanten und der Bandlücken lassen sich die Valenzbandkanten der Elektroden bestimmen, wobei die berechneten Werte ebenfalls in Tabelle 3 aufgelistet sind. Innerhalb des Fehlerbereichs ist die Position der Valenzbandkante unabhängig von der Schichtenanzahl.



**Abbildung 25:** TAUC-Auftragung basierend auf dem Absorptionsspektrum der Elektrode mit zwei siebgedruckten Schichten. Der Schnittpunkt, über den der Wert der Bandlücke ( $E_g$ ) erhalten wird, ist mit einem Pfeil markiert.





**Abbildung 26:** MOTT-SCHOTTKY-Auftragung der Elektrode mit zwei siebgedruckten Schichten gemessen in  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH bei einer Frequenz von 100 Hz. Der Pfeil markiert den Schnittpunkt des linearen Fits mit der Energie-Achse, aus dem der Wert des Flachbandpotentials ( $E_{\text{FB}}$ ) abgelesen werden kann.

**Tabelle 3:** Flachbandpotentiale ( $E_{\text{FB}}$ )/Leitungsbandkanten ( $E_{\text{LB}}$ ), Bandlücken ( $E_{\text{g}}$ ) und Valenzbandkanten ( $E_{\text{VB}}$ ) der siebgedruckten  $\text{TiO}_2$ -Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier. Die Werte der Valenzbandkanten wurden aus der Summe von Leitungsbandkante und Bandlücke berechnet. Die Fehlerbereiche der Flachbandpotentiale wurden aus den Fehlerbereichen der linearen Fits bestimmt, während die Fehlerbereiche der Bandlücken basierend auf dem Schnittpunkt von zwei linearen Fits ermittelt wurden. Für die Fehlerbereiche der Valenzbandkanten wurden sowohl die Fehlerbereiche der Flachbandpotentiale als auch die Fehlerbereiche der Bandlücken berücksichtigt.

Schichtenanzahl	$E_{\text{FB}} (\approx E_{\text{LB}}) / V_{\text{NHE}}$	$E_{\text{g}} / \text{eV}$	$E_{\text{VB}} / V_{\text{NHE}}$
1	$-0,71 \pm 0,14$	$3,19 \pm 0,04$	$2,48 \pm 0,15$
2	$-0,80 \pm 0,06$	$3,14 \pm 0,04$	$2,34 \pm 0,07$
3	$-0,81 \pm 0,04$	$3,14 \pm 0,02$	$2,33 \pm 0,04$
4	$-0,81 \pm 0,04$	$3,13 \pm 0,02$	$2,32 \pm 0,04$

Das Oxidations- bzw. Reduktionsvermögen ist unabhängig von der Schichtenanzahl und kann somit für sämtliche Elektroden als gleich betrachtet werden. Der Hauptunterschied der Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier ergibt sich aus Absorptionsunterschieden im Wellenlängenbereich von *ca.* 360 bis 400 nm.

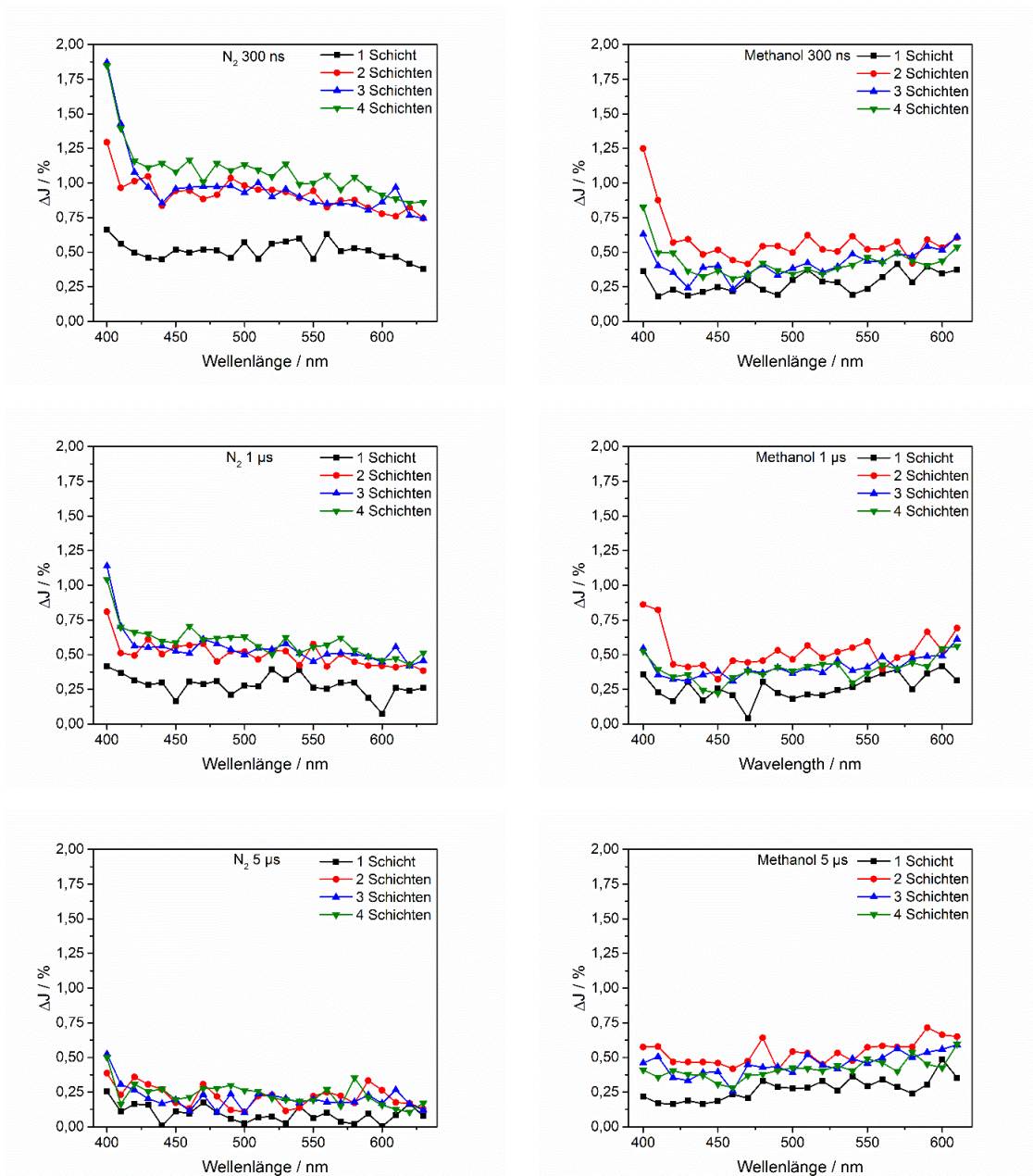
#### 4.1.2 Photogenerierte Ladungsträger

Um die siebgedruckten  $\text{TiO}_2$ -Elektroden mit einer unterschiedlichen Schichtenanzahl miteinander vergleichen zu können, ist ein wichtiges Kriterium, dass bei gleicher

Absorption einer bestimmten Wellenlänge ebenfalls in sämtlichen Elektroden die gleiche Ladungsträgeranzahl generiert wird. Bei einer Wellenlänge von 355 nm lässt sich sowohl in den Reflexionsspektren (siehe Abbildung 23) als auch in den Absorptionsspektren (siehe Abbildung 24) eine ähnliche Absorption der Elektroden erkennen, wodurch diese Wellenlänge zum Anregen der Elektroden geeignet ist.

In Abbildung 27 sind die Transienten-Absorptionsspektren der siebgedruckten Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Anregung mit einem 355 nm Laserpuls in  $N_2$ - und  $N_2$ /Methanol-Atmosphäre gezeigt. In  $N_2$ -Atmosphäre kann 300 ns nach der Anregung für die Mehrschichtelektroden eine deutlich größere Ladungsträgermenge detektiert werden im Vergleich zur Elektrode mit einer Schicht, welches ebenfalls nach 1  $\mu$ s nach der Anregung noch zu erkennen ist. Nach 5  $\mu$ s sind die Spektren sämtlicher Elektroden ähnlich. Mit zunehmender Zeit nach der Anregung nimmt ebenfalls die Änderung der Reflektanz in den Spektren ab. Somit lässt sich trotz ähnlicher Absorption sämtlicher Elektroden in  $N_2$ -Atmosphäre eine geringere Ladungsträgermenge der Elektrode mit einer Schicht feststellen.

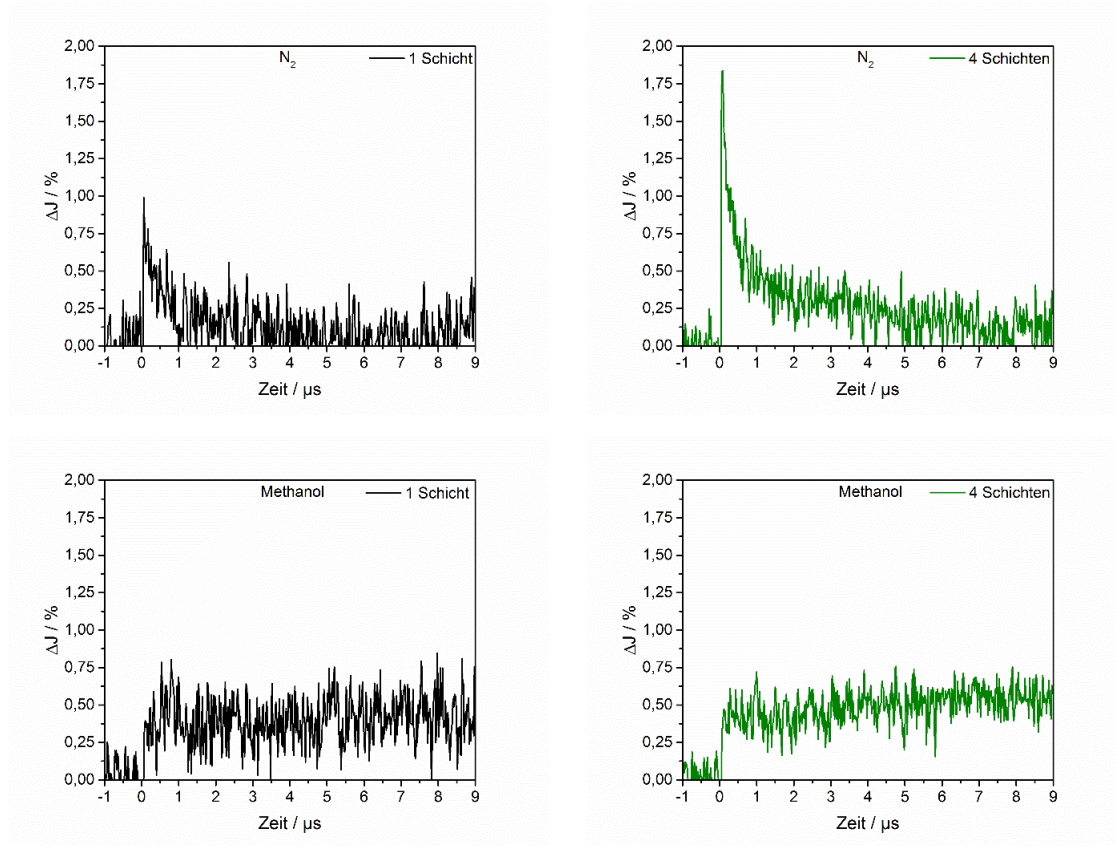
Nach der Zugabe von Methanol als Lochfänger<sup>15</sup> lässt sich ein anderer Trend erkennen. 300 ns nach der Anregung ist die größte Ladungsträgermenge für die Elektrode mit zwei Schichten vorhanden und die geringste für die Elektrode mit einer Schicht. Im Vergleich zu den Spektren in  $N_2$ -Atmosphäre sind die Spektren sämtlicher Elektroden deutlich ähnlicher, welches ebenfalls für die Spektren nach 1  $\mu$ s und nach 5  $\mu$ s der Fall ist. Somit bewirkt die Anwesenheit von Methanol, dass wie aus der ähnlichen Absorption der Elektroden bei 355 nm zu erwarten ist, ebenfalls eine ähnliche Ladungsträgermenge generiert wird.



**Abbildung 27:** Transienten-Absorptionsspektren der siebgedruckten  $\text{TiO}_2$ -Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier 300 ns, 1  $\mu\text{s}$  und 5  $\mu\text{s}$  nach der Anregung mit einem 355 nm Laserpuls in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (links) und in  $\text{N}_2$ /Methanol-Atmosphäre (rechts).<sup>125</sup>

In Abbildung 28 sind die Transienten-Absorptions-/Zeitsignale der Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten bei einer Wellenlänge von 600 nm in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre und in  $\text{N}_2$ /Methanol-Atmosphäre als Beispiel dargestellt. Für den Vergleich wurde 600 nm als Wellenlänge gewählt, da dort die transiente Absorption von getrapten Elektronen in  $\text{TiO}_2$  zu beobachten ist.<sup>126</sup> In  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ist die Änderung der Reflektanz unmittelbar nach der Anregung deutlich höher bei der Elektrode mit vier Schichten und zusätzlich ist das Signal langlebiger. Hingegen zeigen die Signale beider Elektroden in  $\text{N}_2$ /Methanol-

Atmosphäre einen ähnlichen Verlauf. Unmittelbar nach der Anregung steigt der Wert der Änderung der Reflektanz an und bleibt über den kompletten Zeitraum nahezu konstant. Die Anfangswerte der Änderung der Reflektanz weichen für beide Elektroden nur geringfügig voneinander ab. Der Vergleich der Signale führt somit zum gleichen Ergebnis wie der Vergleich der Spektren.



**Abbildung 28:** Transienten-Absorptions-/Zeitsignale bei einer Wellenlänge von 600 nm der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten nach der Anregung mit einem 355 nm Laserpuls in N<sub>2</sub>-Atmosphäre (oben) und in N<sub>2</sub>/Methanol-Atmosphäre (unten).

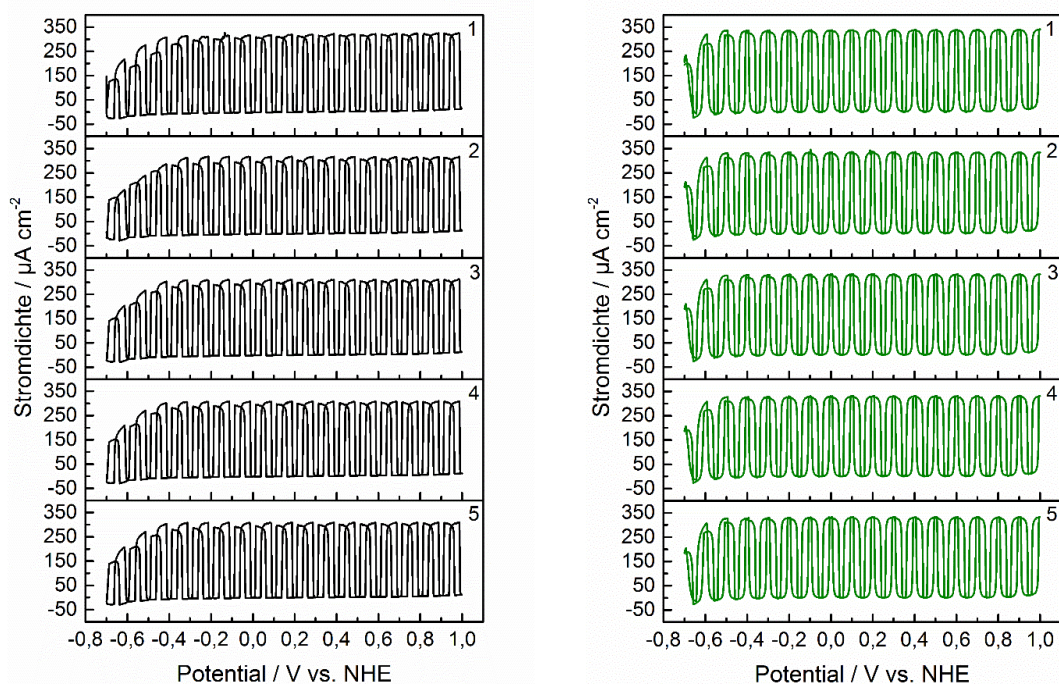
Durch die Anwesenheit von Methanol wird somit bewirkt, dass eine ähnliche Absorption der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier dazu führt, dass ebenfalls eine ähnliche Ladungsträgeranzahl detektiert werden kann.

#### 4.1.3 Photoelektrochemische Aktivität

Die photoelektrochemische Aktivität der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden wurde in wässriger 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH mit 10 Vol.-% Methanol untersucht. Dem Elektrolyten wurde Methanol hinzugefügt um sicherzustellen, dass bei gleicher Absorption der Elektroden

ebenfalls die gleiche Ladungsträgeranzahl vorhanden ist (wie im vorherigen Kapitel beschrieben).

In Abbildung 29 sind für die Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten fünf Zyklen einer cyclovoltammetrischen Messung gezeigt, bei der die Bestrahlung mit einem Solarsimulator mit einer Frequenz von 200 mHz zu- und abgeschaltet wurde. Bei abgeschalteter Bestrahlung ist im betrachteten Potentialbereich für beide Elektroden nur ein geringer Stromfluss erkennbar, der mit steigendem anodischen Potential geringfügig zunimmt. Die Bestrahlung führt dazu, dass ein anodischer Strom fließt, wobei dieser für beide Elektroden ab einem Potential von  $-0,7 \text{ V}_{\text{NHE}}$  bis *ca.*  $-0,4 \text{ V}_{\text{NHE}}$  ansteigt, während die Ströme bei positiveren Potentialen nahezu konstant sind. Anhand der fünf Zyklen lässt sich erkennen, dass sowohl die Dunkelströme als auch die Lichtströme über sämtliche Zyklen sehr stabil sind.

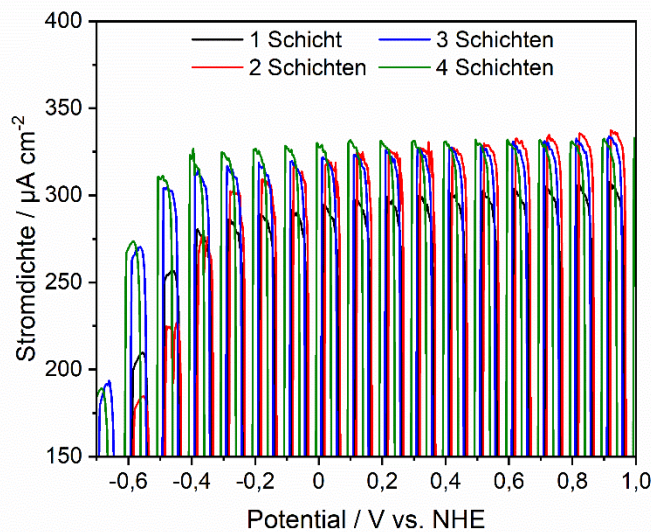


**Abbildung 29:** Strom-Spannungs-Kurven einer cyclovoltammetrischen Messung bestehend aus 5 Zyklen in  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH mit 10 Vol.-% Methanol der Elektroden mit einer Schicht (links) und mit vier Schichten (rechts). Das angelegte Potential wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $20 \text{ mV s}^{-1}$  variiert. Während der Messung wurden die Elektroden mit einem Solarsimulator bestrahlt, wobei die Bestrahlung mit einer Frequenz von 200 mHz zu- und abgeschaltet wurde (CLV).

Ein Vergleich des Rückwärtsscans des fünften Zyklus der cyclovoltammetrischen Messungen sämtlicher Elektroden ist in Abbildung 30 dargestellt. Die einzelnen



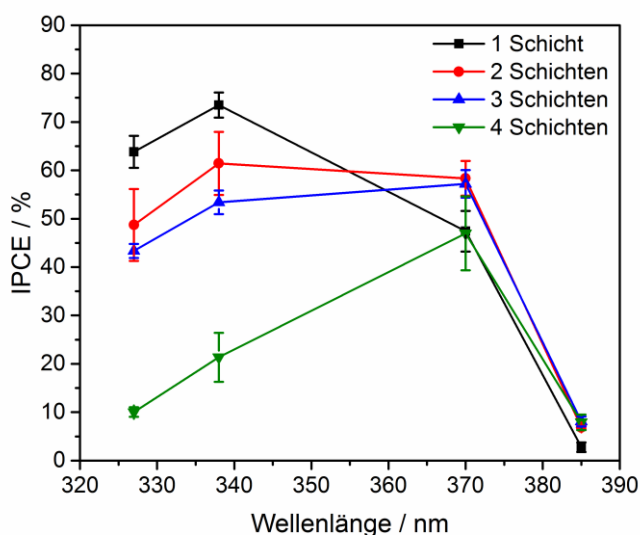
Rückwärtsscans sämtlicher Elektroden sind im Anhang gezeigt (Abbildung 91). Es lässt sich erkennen, dass ab einem Potential von *ca.*  $-0,3 V_{\text{NHE}}$  sämtliche Mehrschichtelektroden einen höheren Lichtstrom liefern als die Elektrode mit einer Schicht. Die Stromdichten der Mehrschichtelektroden sind ab diesem Potential ähnlich und ab einem Potential von *ca.*  $0,2 V_{\text{NHE}}$  kaum mehr zu unterscheiden. Die Bestrahlung mit einem polychromatischen Solarsimulator führt somit dazu, dass die Mehrschichtelektroden eine ähnliche Aktivität aufzeigen und aktiver sind als die Elektrode mit einer Schicht.



**Abbildung 30:** Strom-Spannungs-Kurven des Rückwärtsscans (von  $1,0$  nach  $-0,7 V_{\text{NHE}}$ ) des fünften Zyklus einer cyclovoltammetrischen Messung in  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH mit  $10 \text{ Vol.-%}$  Methanol der Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier. Das angelegte Potential wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $20 \text{ mV s}^{-1}$  variiert. Während der Messung wurden die Elektroden mit einem Solarsimulator bestrahlt, wobei die Bestrahlung mit einer Frequenz von  $200 \text{ mHz}$  zu- und abgeschaltet wurde (CLV).<sup>125</sup>

Um ebenfalls den Effekt von monochromatischen Lichtquellen zu untersuchen, wurden die IPCE der Elektroden bei Bestrahlung mit vier verschiedenen LEDs ( $327, 338, 370$  und  $385 \text{ nm}$ ) bei einem angelegten Potential von  $0,5 V_{\text{NHE}}$  ermittelt (Abbildung 31). Bei einer Bestrahlung mit  $327$  und  $338 \text{ nm}$  lässt sich erkennen, dass die IPCE für die Elektrode mit einer Schicht am größten ist und mit zunehmender Schichtenanzahl abnimmt. Dabei sind die IPCE sämtlicher Elektroden bei  $338 \text{ nm}$  größer im Vergleich zu  $327 \text{ nm}$ . Der höchste Wert wird bei der Elektrode mit einer Schicht mit  $73,49 \pm 2,61 \%$  bei  $338 \text{ nm}$  erreicht. Durch die Bestrahlung mit  $370 \text{ nm}$  wird die größte IPCE von der Elektrode mit zwei Schichten erreicht, wobei der Wert der Elektrode mit drei Schichten nur geringfügig niedriger ist. Die Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten zeigen eine niedrigere

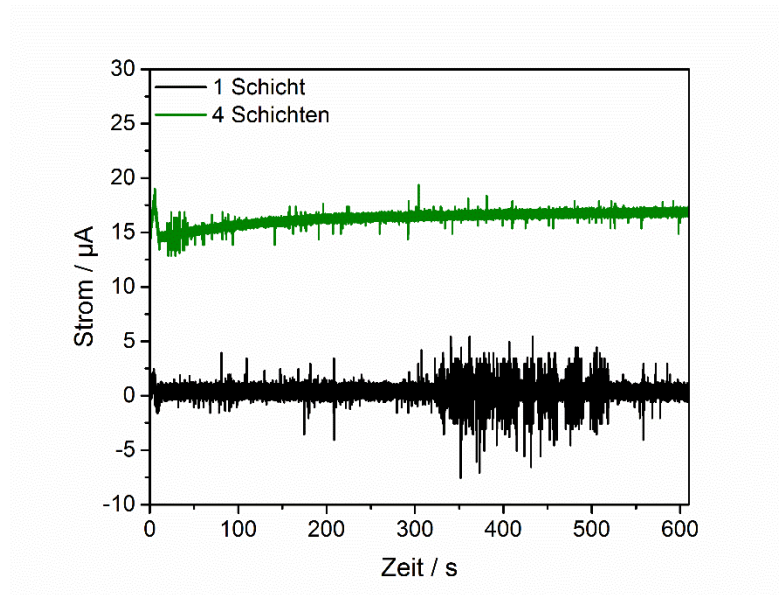
ähnliche Aktivität. Im Vergleich zu 338 nm nimmt die IPCE der Elektrode mit einer Schicht stark ab, die der Elektrode mit zwei Schichten geringfügig ab, die der Elektrode mit drei Schichten leicht zu und die der Elektrode mit vier Schichten stark zu. Die Bestrahlung mit 385 nm bewirkt, dass die IPCE sämtlicher Elektroden deutlich abnehmen und unter 10 % fallen. Die Elektroden mit drei und mit vier Schichten sind am aktivsten und erreichen ähnliche Werte, während die Elektrode mit zwei Schichten eine geringere Aktivität aufweist. Die geringste Aktivität liegt bei der Elektrode mit einer Schicht mit einem Wert von  $2,77 \pm 0,99$  % vor. Somit ist die Reihenfolge der photoelektrochemischen Aktivität der Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier unter monochromatischer Bestrahlung von der Wellenlänge abhängig.



**Abbildung 31:** IPCE der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier in 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH mit 10 Vol.-% Methanol bei einem angelegten Potential von 0,5 V<sub>NHE</sub>.<sup>125</sup> Die Elektroden wurden mit vier verschiedenen LEDs bestrahlt (327, 338, 370 und 385 nm). Jeder Datenpunkt stellt den Mittelwert von mindestens zwei gemessenen Substraten dar.

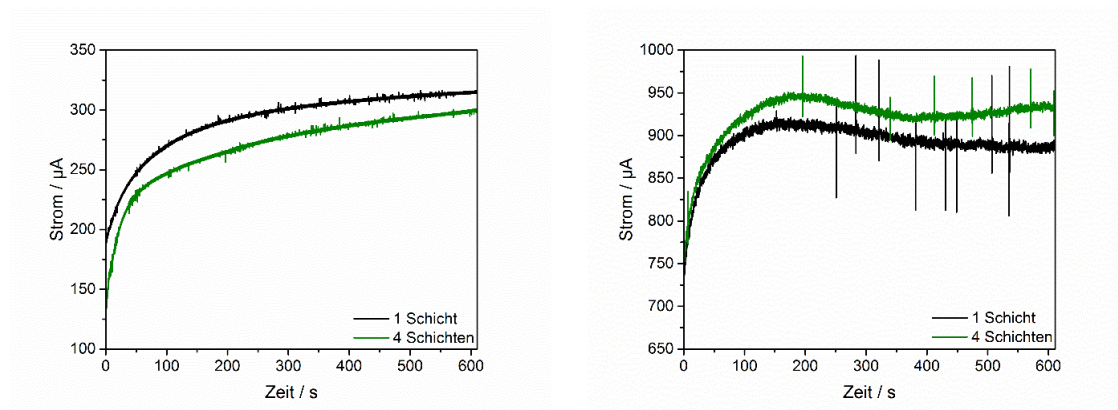
Um die beobachtete photoelektrochemische Aktivität der Elektroden auf die Oxidation von Methanol zurückführen zu können, ist es ebenfalls nötig die generierten Ströme mit der Menge der gebildeten Produkte zu korrelieren. Da sämtliche photoelektrochemische Messungen in der Anwesenheit von Luftsauerstoff durchgeführt wurden, kann die Bildung von Formaldehyd als Hauptprodukt erwartet werden.<sup>17</sup> Als Beispiele werden für die Messungen die Elektroden mit einer Schicht und vier Schichten betrachtet und die Ströme und die gebildete Formaldehydmenge nach 10 Minuten untersucht.

Vor der genaueren Untersuchung der Ströme unter Bestrahlung muss zunächst die Aktivität beider Elektroden im Dunkeln mit angelegtem Potential betrachtet werden. Wie bereits aus den cyclovoltammetrischen Messungen zu erwarten ist, ist im Dunkeln nur ein geringer und zu vernachlässigender Stromfluss vorhanden (Abbildung 32). Als Lichtquellen wurden für die Messungen der Lichtströme eine 338 nm LED und ein Solarsimulator verwendet. Der Vergleich beider Lichtquellen ergibt, dass für die Verwendung der 338 nm LED die Elektrode mit einer Schicht höhere Ströme liefert (analog zu den IPCE) und beim Solarsimulator die Elektrode mit vier Schichten die höhere Aktivität aufweist (analog zu den cyclovoltammetrischen Messungen) (Abbildung 33). Die Lichtströme unter Bestrahlung mit dem Solarsimulator sind höher im Vergleich zur Bestrahlung mit der LED, welches sich auf Intensitätsunterschiede und unterschiedliche Bestrahlungsflächen zurückführen lässt, aufgrund dessen die Ströme und nicht die Stromdichten miteinander verglichen werden.



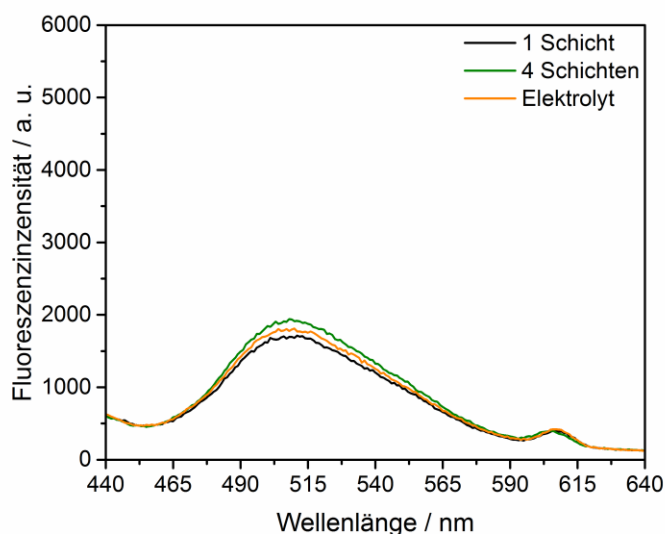
**Abbildung 32:** Dunkelströme der Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten in  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH mit 10 Vol.-% Methanol bei einem angelegten Potential von  $0,5 V_{\text{NHE}}$  für 10 Minuten.



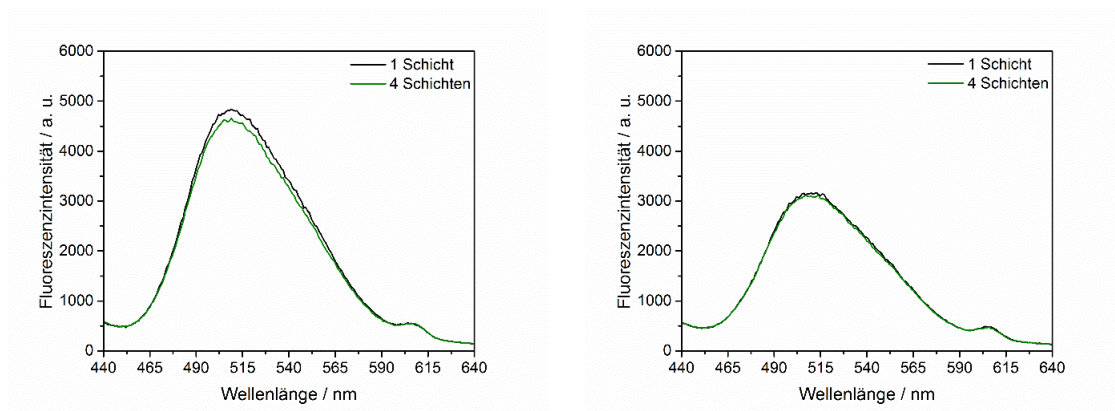


**Abbildung 33:** Lichtströme der Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten in  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH mit 10 Vol.-% Methanol bei einem angelegten Potential von  $0,5 \text{ V}_{\text{NHE}}$  für 10 Minuten unter Bestrahlung mit einer 338 nm LED (links) und mit einem Solarsimulator (rechts).<sup>125</sup>

Die Formaldehydmenge kann fluoreszenzspektrometrisch mit Hilfe des NASH-Reagenz bestimmt werden (siehe Kapitel 3.7). Der Vergleich der Fluoreszenzspektren nach dem Anlegen eines Potentials für 10 Minuten im Dunkeln ergibt, dass für beide Elektroden kein signifikanter Unterschied zum Elektrolyten vor der Messung festgestellt werden kann (Abbildung 34), welches aufgrund der sehr geringen Dunkelströme zu erwarten ist. Die Fluoreszenzspektren nach der Bestrahlung mit der 338 nm LED und mit dem Solarsimulator weisen für beide Elektroden eine höhere Fluoreszenzintensität im Vergleich zum Elektrolyten auf (Abbildung 35), so dass die Bildung von Formaldehyd bestätigt werden kann. Nach der Bestrahlung mit der 338 nm LED ist für die Elektrode mit einer Schicht eine höhere Fluoreszenzintensität im Vergleich zur Elektrode mit vier Schichten zu erkennen, welches basierend auf den Lichtströmen den Erwartungen entspricht. Aufgrund von zu hoher Fluoreszenzintensitäten nach der Bestrahlung mit dem Solarsimulator wurden die Proben zusätzlich mit Wasser stärker verdünnt, welches bewirkt, dass die Fluoreszenzintensitäten niedriger als die der Proben nach der Bestrahlung mit der 338 nm LED sind. Die Fluoreszenzintensität ist nach der Bestrahlung mit dem Solarsimulator für die Elektrode mit einer Schicht höher verglichen mit der Elektrode mit vier Schichten.



**Abbildung 34:** Fluoreszenzspektren der Proben des Elektrolyten, nach dem für 10 Minuten im Dunkeln ein Potential von  $0,5 V_{\text{NHE}}$  an die Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten angelegt wurde. Die Proben wurden 1:1 mit den NASH-Reagenz vermischt und über Nacht im Dunkeln gelagert. Zum Vergleich ist ebenfalls das Fluoreszenzspektrum des Elektrolyten vor der Messung dargestellt.



**Abbildung 35:** Fluoreszenzspektren der Proben des Elektrolyten, nach dem für 10 Minuten unter Bestrahlung mit einer 338 nm LED (links) und mit einem Solarsimulator (rechts) ein Potential von  $0,5 V_{\text{NHE}}$  an die Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten angelegt wurde. Die Proben wurden 1:1 mit den NASH-Reagenz vermischt und über Nacht im Dunkeln gelagert. Für die Proben nach der Bestrahlung mit dem Solarsimulator erfolgte aufgrund von zu hohen Fluoreszenzintensitäten eine weitere Verdünnung mit Wasser, so dass sich insgesamt eine Verdünnung im Verhältnis von 1:7 ergibt.

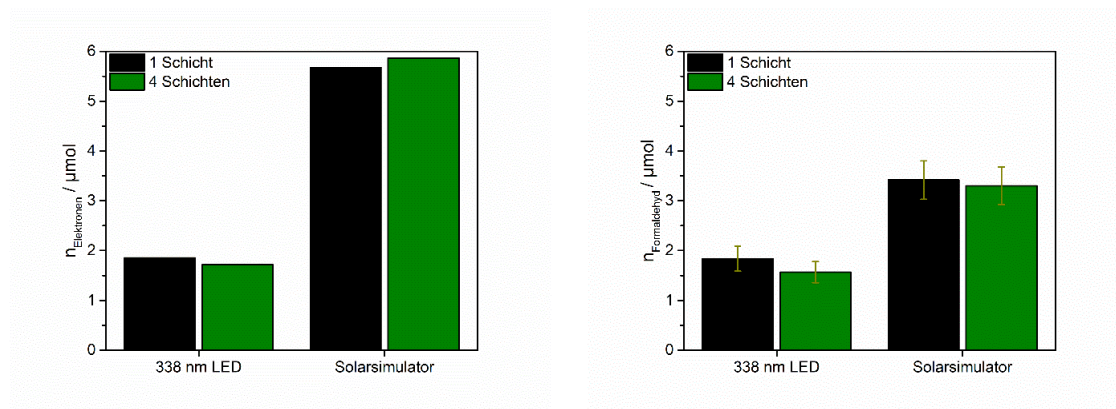
Durch Integrieren der Strom-Zeit-Kurven ist es möglich, die innerhalb des betrachteten Zeitraums geflossene Ladungsmenge zu bestimmen, aus der wiederum die Elektronenanzahl  $n_{\text{Elektronen}}$  berechnet werden kann, wie in Gleichung (30) dargestellt. Dabei ist  $I(t)$  der geflossene Strom,  $t$  die Zeit und  $e$  die Elementarladung. Aus den höheren Strömen bei der Verwendung des Solarsimulators resultieren ebenfalls größere Elektronenanzahlen im Vergleich zur Bestrahlung mit der 338 nm LED für beide

Elektroden (Abbildung 36). Die Anzahl der geflossenen Elektronen ist beispielsweise für die Elektrode mit einer Schicht bei der Verwendung des Solarsimulators *ca.* 3,06-mal höher im Vergleich zur 338 nm LED. Bei der Bestrahlung mit dem Solarsimulator ist die Anzahl der geflossenen Elektronen für die Elektrode mit vier Schichten höher, während sich bei der Bestrahlung mit der 338 nm LED eine höhere Elektronenanzahl für die Elektrode mit einer Schicht ergibt.

$$n_{\text{Elektronen}} = \frac{\int_{t=0}^t I(t) dt}{e} \quad (30)$$

Die Anzahl der gebildeten Formaldehydmoleküle  $n_{\text{Formaldehyd}}$  wurde basierend auf den Peakflächen der Fluoreszenzspektren über eine Kalibrierreihe ermittelt. Im Fehlerbereich, der aus den Fehlerbereichen des Fits der Kalibrierreihe berechnet wurde, sind die gebildeten Formaldehydmengen beider Elektroden identisch (Abbildung 36). Für die Elektrode mit einer Schicht ist die Formaldehydmenge unter Bestrahlung mit dem Solarsimulator 1,86-mal höher im Vergleich zur Bestrahlung mit der 338 nm LED.

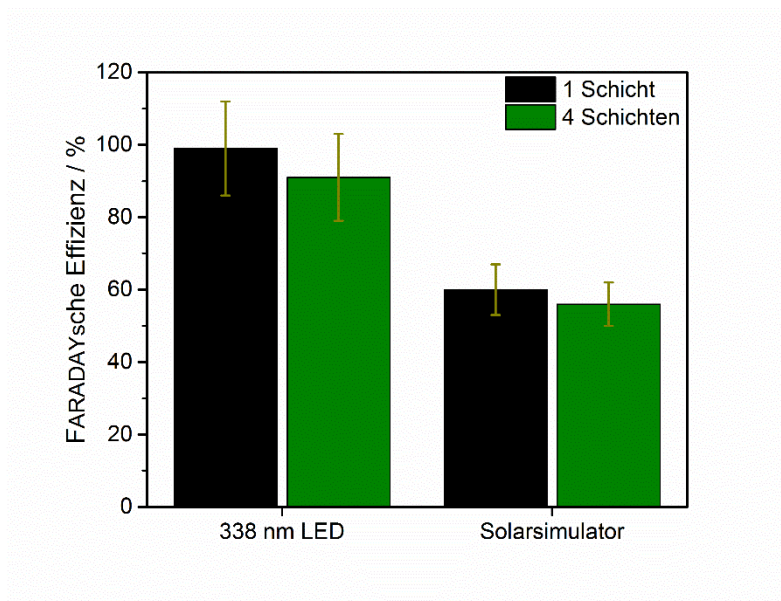
Für die Bestrahlung mit der 338 nm LED lässt sich für beide Elektroden erkennen, dass die Anzahl der geflossenen Elektronen und die gebildete Formaldehydmenge ähnliche Werte besitzen, während für die Bestrahlung mit dem Solarsimulator für beide Elektroden eine deutlich größere Elektronenanzahl im Vergleich zur Formaldehydmenge vorliegt.



**Abbildung 36:** Menge der geflossenen Elektronen  $n_{\text{Elektronen}}$  (links) und der gebildeten Formaldehydmoleküle  $n_{\text{Formaldehyd}}$  (rechts) der für 10 Minuten mit einer 338 nm LED und mit einem Solarsimulator bei einem angelegten Potential von 0,5  $V_{\text{NHE}}$  bestrahlten Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten. Von den aus den Spektren über die Kalibrierreihe bestimmten Formaldehydmengen wurde die Formaldehydmenge des frischen Elektrolyten abgezogen. Die Fehlerbereiche der Formaldehydmengen wurden aus den Fehlerbereichen des Fits der Kalibrierreihe berechnet.

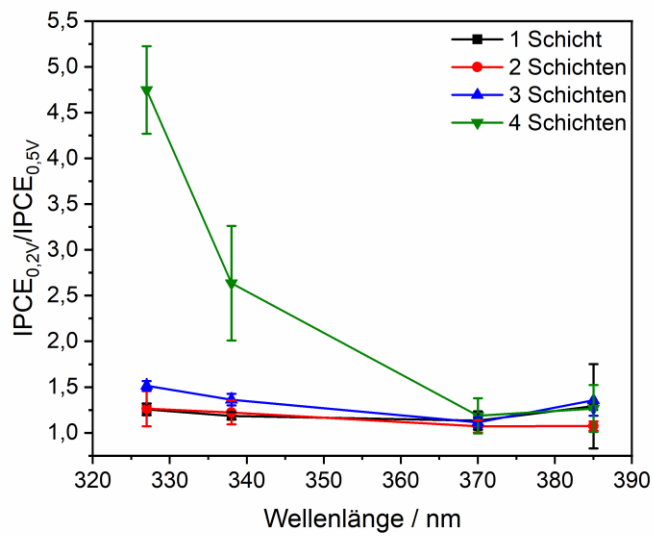
Aus dem Verhältnis der gebildeten Formaldehydmoleküle zur Anzahl der geflossenen Elektronen lässt sich die FARADAYSche Effizienz ( $\eta_{\text{FE}}$ ) bestimmen (Gleichung (31)). In Gleichung (31) ist  $Q_{\text{Produkt}}$  die geflossene Ladung zur Erzeugung des Produkts,  $Q_{\text{Strom}}$  die geflossene Ladung der Strommessung,  $n$  die Stoffmenge des Produkts,  $z$  die Ladungszahl,  $F$  die FARADAY-Konstante,  $I(t)$  der geflossene Strom,  $t$  die Zeit,  $n_{\text{Formaldehyd}}$  die Anzahl der gebildeten Formaldehydmoleküle und  $n_{\text{Elektronen}}$  die Anzahl der geflossenen Elektronen. Da die photoelektrochemischen Messungen in der Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wurden, kann angenommen werden, dass nach der Bildung des  $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikals, über die Reaktion mit Löchern oder Hydroxylradikalen, die Reaktion zu Formaldehyd über die Übertragung eines Elektrons auf Sauerstoff erfolgt (siehe Kapitel 2.6). Somit ist für die Reaktion eines Methanolmoleküls zu Formaldehyd der Fluss eines Elektrons zu erwarten. In Abbildung 37 sind die FARADAYSchen Effizienzen für die Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten für die Bestrahlung mit dem Solarsimulator und der 338 nm LED dargestellt. Innerhalb des Fehlerbereichs ist für die Bestrahlung mit der 338 nm LED eine FARADAYSche Effizienz von 100 % für beide Elektroden zu erkennen. Daraus folgt, dass der komplette geflossene Strom durch die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd verursacht wurde. Die Bestrahlung mit dem Solarsimulator führt hingegen zu FARADAYSchen Effizienzen von  $60 \pm 7$  und  $56 \pm 6$  % für die Elektroden mit einer Schicht bzw. mit vier Schichten. Die Werte sind somit deutlich geringer als die zu erwartende Effizienz von 100 %.

$$\eta_{\text{FE}} = \frac{Q_{\text{Produkt}}}{Q_{\text{Strom}}} = \frac{nzF}{\int_{t=0}^t I(t) dt} = \frac{n_{\text{Formaldehyd}}}{n_{\text{Elektronen}}} \quad (31)$$



**Abbildung 37:** FARADAYSche Effizienzen der für 10 Minuten mit einer 338 nm LED und mit einem Solarsimulator bei einem angelegten Potential von  $0,5 V_{\text{NHE}}$  bestrahlten Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten. Die Fehlerbereiche wurden basierend auf den Fehlerbereichen der Formaldehydmengen berechnet.

Die zuvor beschriebenen Messungen wurden alle bei einem angelegten Potential von  $0,5 V_{\text{NHE}}$  durchgeführt. Um den Effekt des angelegten Potentials unter monochromatischer Bestrahlung zu untersuchen, wurden die IPCE der Elektroden ebenfalls bei einem angelegten Potential von  $0,2 V_{\text{NHE}}$  bestimmt. Für sämtliche Elektroden lässt sich erkennen, dass bei einem Potential von  $0,2 V_{\text{NHE}}$  die IPCE größer sind im Vergleich zu einem Potential von  $0,5 V_{\text{NHE}}$  (Abbildung 38). Am stärksten ausgeprägt ist der Effekt für die Elektrode mit vier Schichten bei der Bestrahlung mit der 327 nm LED und mit der 338 nm LED. Durch die Verringerung des Potentials auf  $0,2 V_{\text{NHE}}$  lässt sich die IPCE für die Elektrode mit vier Schichten bei einer Wellenlänge von 327 nm um das  $4,75(\pm 0,48)$ -fache steigern und bei einer Wellenlänge von 338 nm um das  $2,64(\pm 0,63)$ -fache.



**Abbildung 38:** Verhältnis der IPCE der siebgedruckten  $TiO_2$ -Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier in  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH mit 10 Vol.-% Methanol bei einem angelegten Potential von  $0,2 V_{NHE}$  und  $0,5 V_{NHE}$ .<sup>125</sup> Die Elektroden wurden mit vier verschiedenen LEDs bestrahlt (327, 338, 370 und 385 nm). Die Fehlerbereiche wurden aus den Fehlerbereichen der IPCE bei einem angelegten Potential von  $0,5 V_{NHE}$  berechnet.

## 4.2 MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle

### 4.2.1 Vergleich der Syntheseansätze

Die MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle wurden über verschiedene Ansätze mittels der inverse-Temperatur-Kristallisationsmethode<sup>27</sup> synthetisiert, wobei Lösungsmittel, Temperatur und die Eduktkonzentration variiert wurden (siehe Kapitel 3.2). Eine Übersicht der Parameter der verschiedenen Ansätze ist in Tabelle 4 gezeigt.

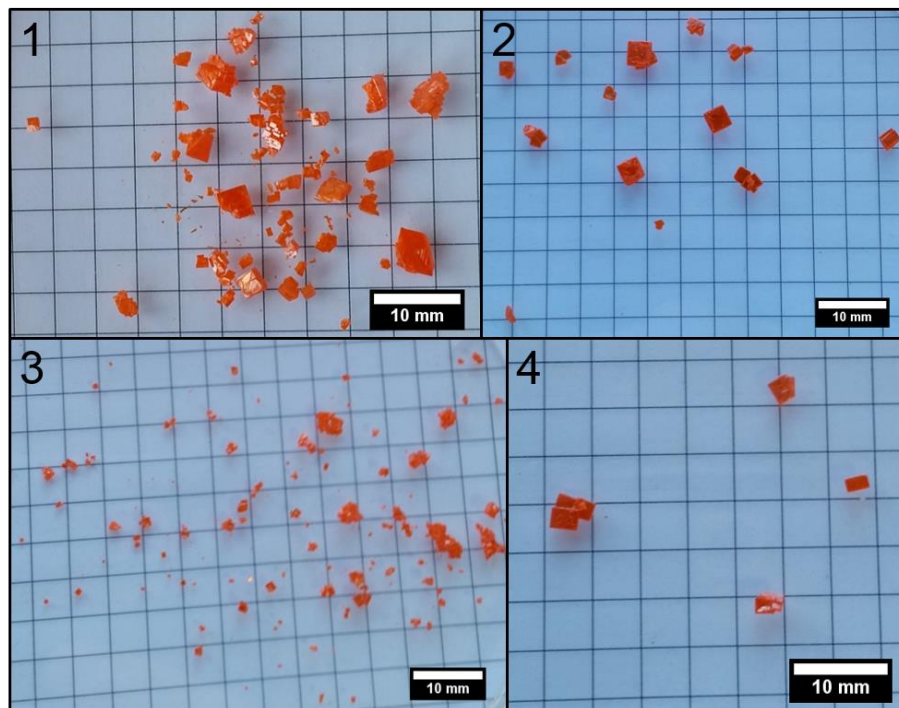
**Tabelle 4:** Lösungsmittel, Eduktkonzentration und Temperatur der verwendeten Syntheseansätze für die MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle. Es wird zudem angegeben, ob bei den Syntheseansätzen eine Filtration der Wachstumslösung vor dem Erhitzen erfolgte. \*Die Temperatur des Heizbads wurde vor Zugabe der Wachstumslösung auf 80 °C erhöht, während bei allen anderen Ansätzen das Erhitzen erst nach der Zugabe der Wachstumslösung erfolgte.

Ansatz	Lösungsmittel	Eduktkonzentration / mol L <sup>-1</sup>	Temperatur / °C	Filtration
1	DMSO/DMF (3:2)	0,84	60 (über Nacht)	Nein
2	DMF	1,00	1. 60 (über Nacht) 2. 80 (2 Stunden)	Ja
3	DMF	1,00	80* (über Nacht)	Ja
4	DMF	1,00	80 (4 Stunden)	Ja

Fotografische Aufnahmen sämtlicher erhaltenen Einkristalle der verschiedenen Ansätze sind in Abbildung 39 dargestellt. Der Vergleich der Ansätze 2, 3 und 4 zeigt, dass die Temperatur bei sonst konstanten Bedingungen (Eduktkonzentration: 1 mol L<sup>-1</sup>, Lösungsmittel: DMF) einen großen Einfluss auf die Anzahl und die Größe der Einkristalle hat. Bei Ansatz 3 wurde das Heizbad vor der Zugabe der Wachstumslösung auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Dadurch wurde eine große Anzahl von kleinen Kristalliten erhalten, die teils agglomeriert vorliegen. Hingegen wurde bei Ansatz 4 das Heizbad nach der Zugabe der Wachstumslösung auf 80 °C erhitzt, wodurch vier größere Einkristalle/Agglomerate erhalten wurden. Bei Ansatz 2 wurde zunächst über Nacht eine Temperatur von 60 °C gehalten und diese am nächsten Tag auf 80 °C für zwei Stunden erhöht. Im Vergleich zu Ansatz 4 ist so eine Steigerung der Anzahl der Einkristalle möglich und teilweise kann ebenfalls ein stärkeres Wachstum beobachtet werden. Bei Ansatz 1



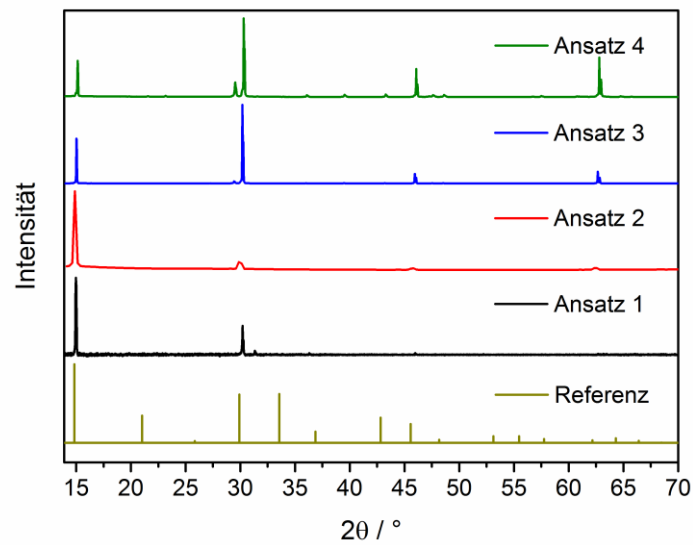
wurde eine geringere Eduktkonzentration und als Lösungsmittel ein Gemisch aus DMSO und DMF verwendet, wobei zusätzlich die Wachstumslösung vor dem Erhitzen nicht filtriert wurde. Nach Erhitzen auf 60 °C über Nacht wurden sowohl große als auch kleine Einkristalle erhalten. Die Menge dieser ist signifikant größer im Vergleich zu den Ansätzen 2 und 4.



**Abbildung 39:** Fotografische Aufnahmen der erhaltenen MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle, die nach den Ansätzen 1, 2, 3 und 4 synthetisiert wurden.

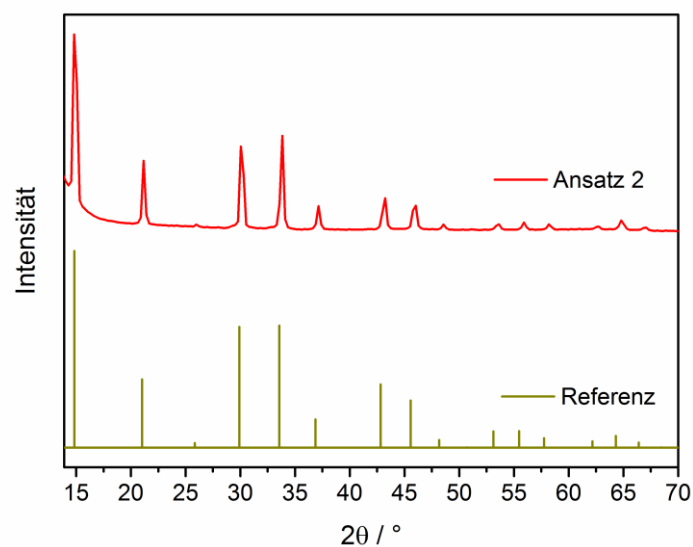
Um zu bestätigen, dass sämtliche Einkristalle aus MAPbBr<sub>3</sub> in der kubischen Perowskit-Struktur bestehen, wurden Röntgendiffraktogramme von jeweils einem Kristall jedes Ansatzes aufgenommen (Abbildung 40). Der Vergleich mit einem Referenzdiffraktogramm<sup>122</sup> ergibt, dass bei sämtlichen Ansätzen Einkristalle in der kubischen MAPbBr<sub>3</sub>-Struktur erhalten wurden. Es lässt sich ebenfalls erkennen, dass bei sämtlichen Einkristallen hauptsächlich Reflexe auftreten, die im Referenzdiffraktogramm bei *ca.* 14,83°, 29,92°, 45,56° und 62,16° liegen, welche der (100)-, (200)-, (300)- bzw. (400)-Kristallebene entsprechen. Somit liegt bei den MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristallen die (100)-Kristallfläche vor. Während bei den Ansätzen 1 und 2 der Reflex der (100)-Kristallebene die höchste Intensität aufweist, ist dieses bei den Ansätzen 3 und 4 der Reflex der (200)-Kristallebene.





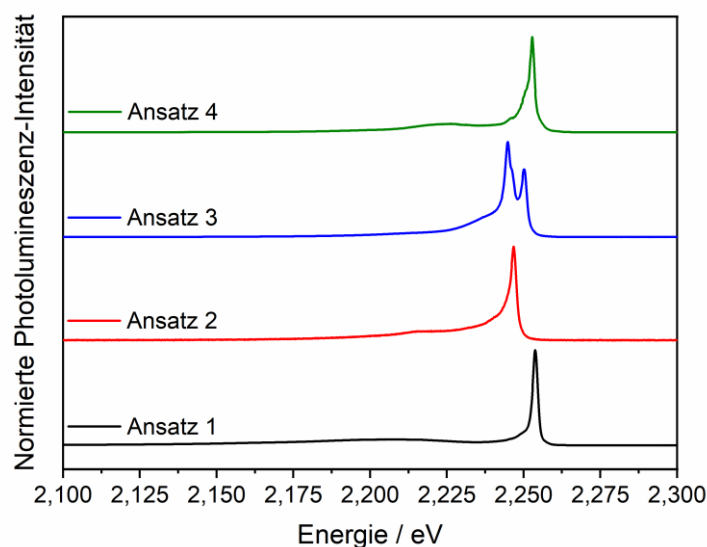
**Abbildung 40:** Normierte Röntgendiffraktogramme der MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle, die nach den Ansätzen 1, 2,<sup>68</sup> 3 und 4 synthetisiert wurden, inklusive eines Referenzdiffraktogramms<sup>122</sup>.

Ein Einkristall, der nach Ansatz 2 synthetisiert wurde, wurde zermahlen, um beispielhaft ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufzunehmen (Abbildung 41). Der Vergleich mit dem Referenzdiffraktogramm<sup>122</sup> ergibt, dass sämtliche Reflexe übereinstimmen und ebenfalls ein ähnliches Intensitätsverhältnis der Reflexe untereinander zu erkennen ist. Somit lässt sich auch durch das Röntgenpulverdiffraktogramm die kubische MAPbBr<sub>3</sub>-Struktur bestätigen.



**Abbildung 41:** Normiertes Röntgenpulverdiffraktogramm eines zermahleneen MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalls, der nach Ansatz 2 synthetisiert wurde,<sup>68</sup> inklusive eines Referenzdiffraktogramms<sup>122</sup>.

Um die Qualität der Einkristalle zu bewerten, wurden Photolumineszenz-Spektren bei einer Temperatur von 5 K aufgenommen (Abbildung 42). Die Photolumineszenz-Peaks der Einkristalle sämtlicher Ansätze liegen in einem Bereich um *ca.* 2,25 eV. Basierend auf der Lage der Peaks lassen sich für die verschiedenen Syntheseansätze keine signifikanten Unterschiede erkennen. Für die Ansätze 1, 2 und 4 liegt jeweils ein Hauptpeak vor, während bei Ansatz 3 zwei Peaks zu erkennen sind. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass bei Ansatz 3 ein Agglomerat von kleinen Kristallen vermessen wurde, während bei den anderen Ansätzen jeweils nur ein einziger Einkristall für die Messung verwendet wurde.

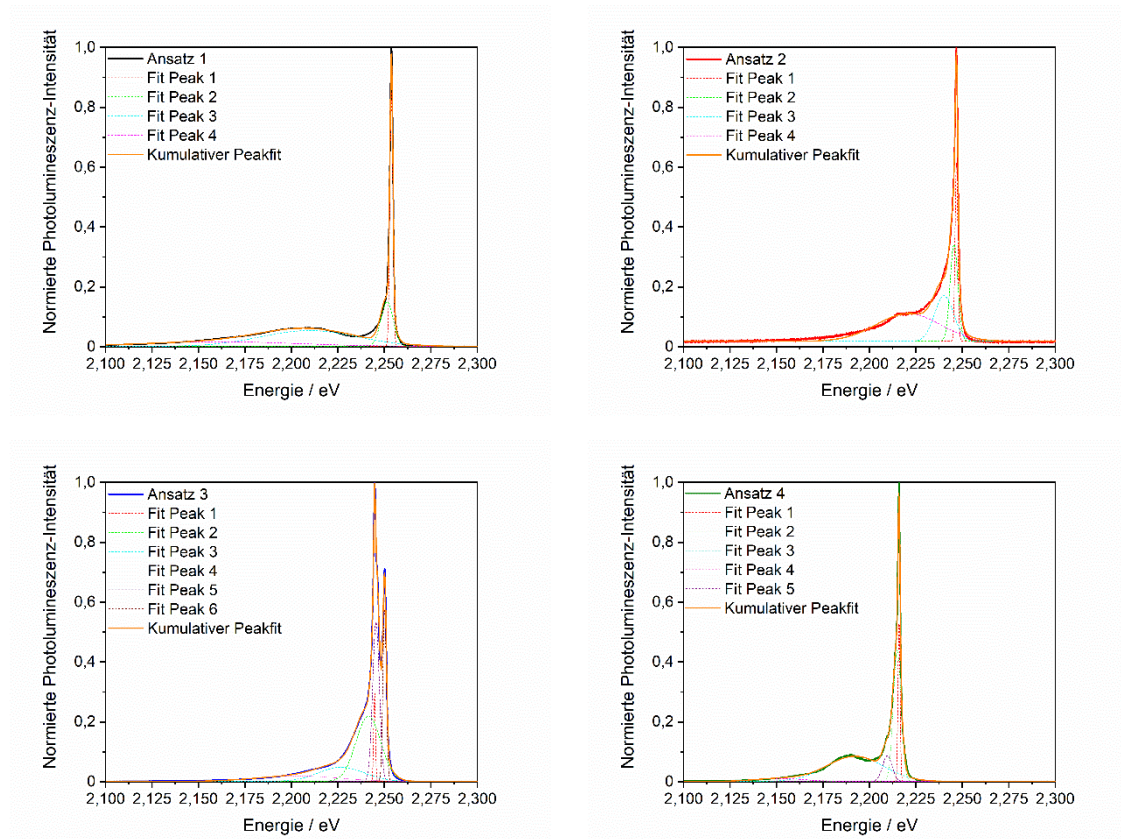


**Abbildung 42:** Photolumineszenz-Spektren der MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle, die über die Syntheseansätze 1 bis 4 hergestellt wurden, bei einer Temperatur von 5 K nach Anregung mit einem 410 nm Laserpuls.

Über einen Fit der Photolumineszenz-Spektren lässt sich die Anzahl der Banden bestimmen, die zum Spektrum beitragen. Die Fits bestehen aus mehreren Gauß-Funktionen, wobei für die Spektren der Einkristalle, die über die Ansätze 1 und 2 hergestellt wurden, vier Funktionen nötig sind, während dieses für die Spektren der über die Ansätze 3 und 4 synthetisierten Einkristalle sechs bzw. fünf Funktionen sind (Abbildung 43). Es lässt sich somit erkennen, dass für die Einkristalle sämtlicher Ansätze mehr als eine Bande zum Photolumineszenz-Spektrum beiträgt.

Da für die Einkristalle, die über Ansatz 3 hergestellt wurden, der Beitrag von sechs Banden zu beobachten ist und zusätzlich zwei stark ausgeprägte Peaks auftreten, weisen diese somit eine geringere Qualität im Vergleich zu den Einkristallen, die über die Ansätze 1, 2 und 4 synthetisiert wurden, auf. Bei den Ansätzen 2 und 4 liegt ein hoher Beitrag der

Nebenbanden zum Gesamtspektrum relativ zum Beitrag der Hauptbande (rot) vor, während für Ansatz 1 der Beitrag der Nebenbanden deutlich geringer ist. Somit liegt für die Einkristalle, die über Ansatz 1 hergestellt wurden, die höchste Qualität vor.

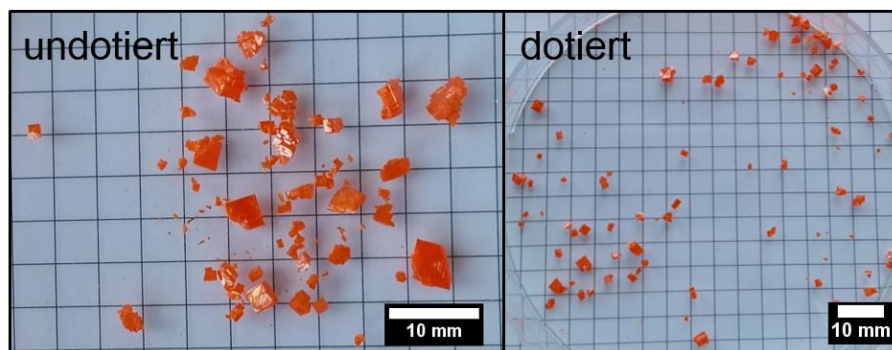


**Abbildung 43:** Fits der normierten Photolumineszenz-Spektren der MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle, die über Ansatz 1 (links oben), Ansatz 2 (rechts oben), Ansatz 3 (links unten) und Ansatz 4 (rechts unten) synthetisiert wurden. Die Spektren der nach den Ansätzen 1 und 2 hergestellten Einkristalle wurden mit vier Gauß-Funktionen gefittet, während die der nach den Ansätzen 3 und 4 synthetisierten Einkristalle mit sechs bzw. fünf Gauß-Funktionen gefittet wurden.

## 4.2.2 Dotieren von MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristallen

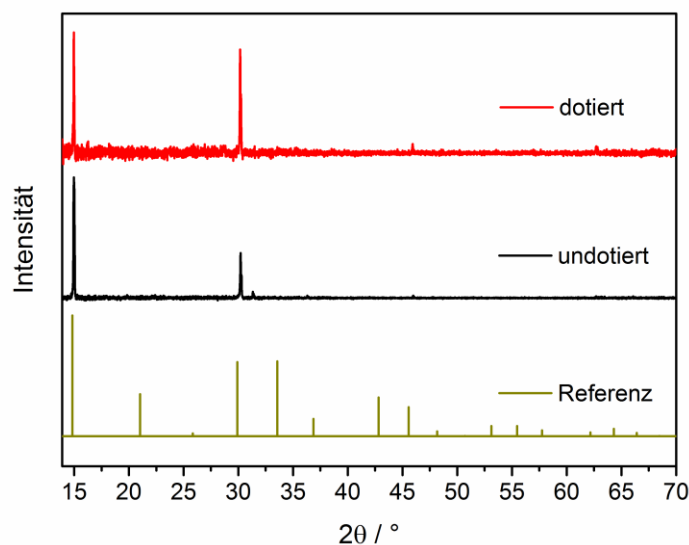
### Charakterisierung

Basierend auf dem Vergleich der vier verschiedenen Synthesansätze wurde Ansatz 1 für das Dotieren der Einkristalle ausgewählt, da dabei große Kristalle erhalten werden, die eine hohe Qualität aufweisen. Für das Dotieren wurde der Wachstumslösung neben MABr und PbBr<sub>2</sub> ebenfalls AgBr hinzugefügt. Ein Vergleich der fotografischen Aufnahmen der erhaltenen Einkristalle (Abbildung 44) zeigt, dass auch in der Anwesenheit von AgBr eine große Menge größerer Kristalle gebildet wurde.



**Abbildung 44:** Fotografische Aufnahmen der undotierten (links) und dotierten (rechts) Einkristalle.

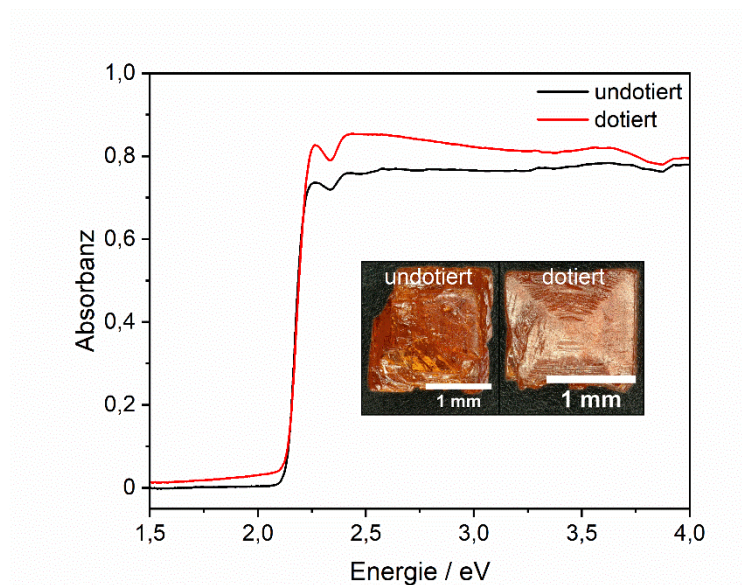
Bereits im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass sich bei dem verwendeten Synthesansatz MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle in der kubischen Perowskit-Struktur bilden mit einer (100)-Orientierung. Für die dotierten Einkristalle lässt sich dieses beim Vergleich mit einem Referenzdiffraktogramm<sup>122</sup> ebenfalls bestätigen (Abbildung 45). Im Diffraktogramm sind ausschließlich Reflexe vorhanden, die einem Vielfachen der (100)-Ebene der MAPbBr<sub>3</sub>-Struktur zuzuordnen sind. Somit werden durch die Anwesenheit von AgBr in der Wachstumslösung keine Nebenphasen gebildet.



**Abbildung 45:** Normierte Röntgendiffraktogramme eines dotierten und eines undotierten MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalls, inklusive eines Referenzdiffraktogramms<sup>122</sup>.

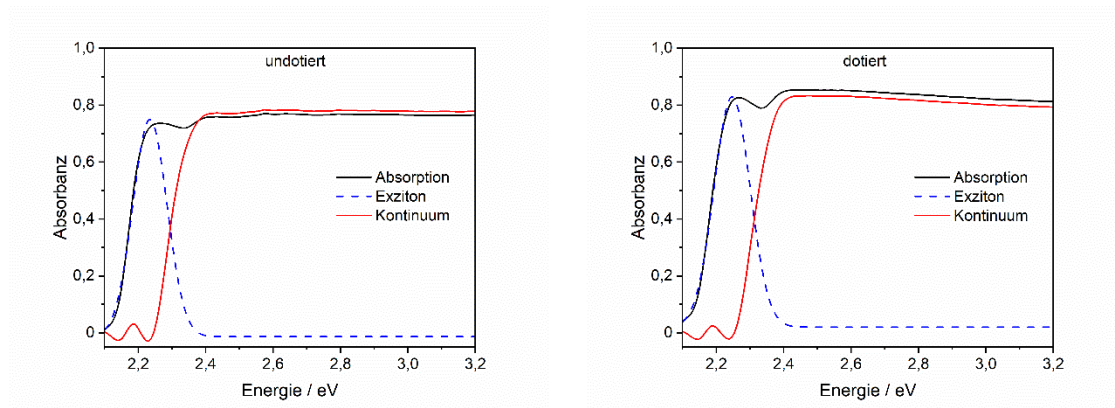
Um den Einfluss der Dotierung auf die optischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden Absorptionsspektren eines undotierten und eines dotierten Einkristalls aufgenommen (Abbildung 46). Für den undotierten Einkristall lässt sich im Bereich zwischen 1,5 und 2,0 eV keine Absorption beobachten, während der dotierte Einkristall in diesem Bereich eine geringfügig höhere Absorption, die leicht ansteigt, zeigt. Ab ca. 2,1 eV findet für beide

Einkristalle ein starker Anstieg der Absorption statt, wobei im Bereich um *ca.* 2,26 eV ein Peak vorliegt. Ab *ca.* 2,33 eV steigt der Wert der Absorbanz erneut an und variiert bis zu einer Energie von 4,0 eV nur geringfügig. Im Bereich zwischen *ca.* 2,23 und 4,0 eV ist eine geringfügig höhere Absorption für den dotierten Einkristall zu erkennen. Die ähnlichen optischen Eigenschaften lassen sich ebenfalls anhand der orangen Färbung der Einkristalle erkennen (Abbildung 46).

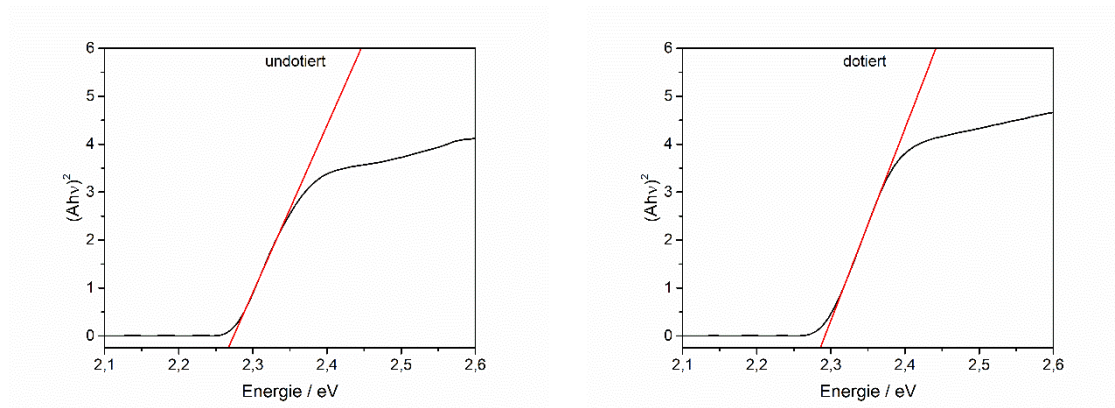


**Abbildung 46:** Absorptionsspektren eines undotierten und eines dotierten MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalls. Der Einschub zeigt mikroskopische Aufnahmen eines undotierten und eines dotierten Einkristalls.

Ein Absorptionsspektrum eines MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalls besteht im Allgemeinen aus Beiträgen von Kontinuum und Exziton.<sup>63</sup> Für beide Spektren, die in Abbildung 46 dargestellt sind, kann der Exziton-Teil über eine Gauß-Funktion gefittet und vom Spektrum abgezogen werden, um den Kontinuum-Teil zu erhalten (Abbildung 47). Um die Bandlücke über eine TAUC-Auftragung (siehe Kapitel 3.5) bestimmen zu können, wird lediglich der Kontinuum-Teil betrachtet. Dabei ergibt sich für den undotierten Einkristall eine Bandlücke von 2,27 eV und für den dotierten Einkristall eine Bandlücke von 2,29 eV (Abbildung 48). Durch das Dotieren wird somit die Bandlücke der MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle nicht signifikant verändert.



**Abbildung 47:** Absorptionsspektren mit separierten Exziton-Teil und Kontinuum-Teil eines undotierten (links) und eines dotierten (rechts) MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalls. Der Exziton-Teil wurde über einen Fit des Peaks mit einer Gauß-Funktion bestimmt und vom Absorptanzspektrum abgezogen, um den Kontinuum-Teil zu erhalten.

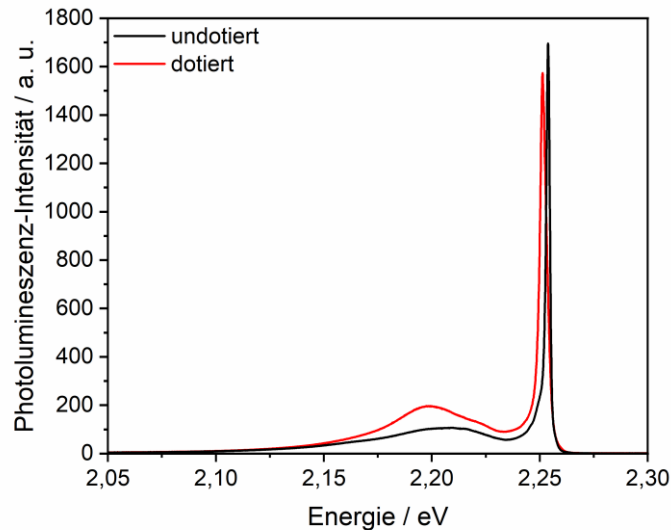


**Abbildung 48:** Tauc-Auftragungen eines undotierten (links) und eines dotierten (rechts) MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalls.

Um die Qualität der undotierten und dotierten Einkristalle miteinander vergleichen zu können, wurden Photolumineszenz-Spektren bei einer Temperatur von 5 K nach Anregung mit einem 410 nm Laserpuls aufgenommen (Abbildung 49). Die Photolumineszenz-Intensität des Hauptpeaks (bei *ca.* 2,25 eV) ist beim dotierten Einkristall geringfügig niedriger im Vergleich zum undotierten Einkristall. Ein zweiter Peak, der bei einer Energie von *ca.* 2,20 eV liegt, hat beim dotierten Einkristall eine höhere Intensität als beim undotierten. In Abbildung 43 ist bereits der Fit des Photolumineszenz-Spektrums des undotierten Einkristalls mit vier Gauß-Funktionen gezeigt, wobei sich für den Hauptpeak eine Halbwertsbreite von *ca.* 1,9 meV ergibt. Für den dotierten Einkristall ergibt der Fit des Photolumineszenz-Spektrums mit vier Gauß-Funktionen hingegen für den Hauptpeak eine Halbwertsbreite von *ca.* 3,7 meV, die deutlich größer im Vergleich zum undotierten Einkristall ist. Die Qualität der undotierten Einkristalle ist somit höher im Vergleich zu den dotierten. Es ist zu berücksichtigen, dass die Photolumineszenz-Spektren nur an einem



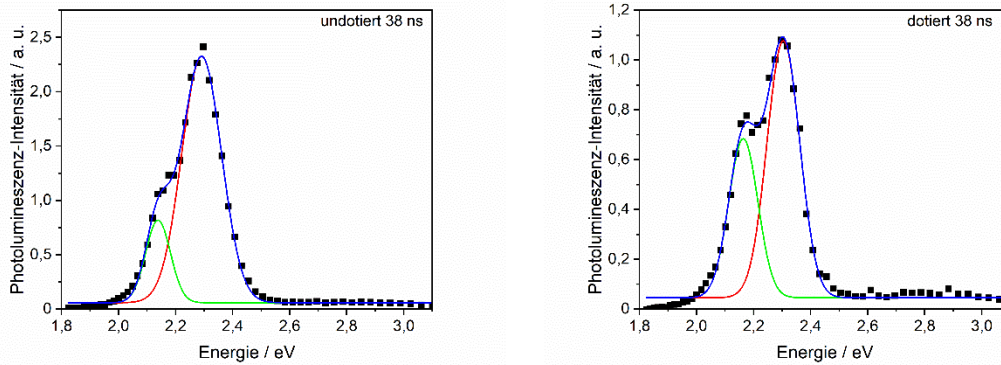
kleinen Teil der Oberfläche aufgenommen wurden und an verschiedenen Stellen abweichen können.



**Abbildung 49:** Photolumineszenz-Spektren eines undotierten und eines dotierten MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalls bei einer Temperatur von 5 K nach Anregung mit einem 410 nm Laserpuls.

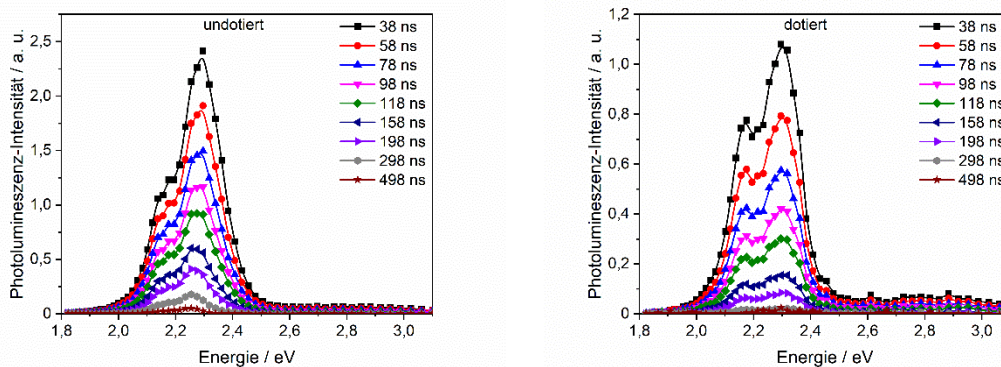
### Zeitaufgelöste Photolumineszenz

Die Photolumineszenz eines undotierten und eines dotierten Einkristalls wurde ebenfalls bei Raumtemperatur in N<sub>2</sub>-Atmosphäre zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Anregung untersucht. In Abbildung 50 sind beispielhaft die Fits der Photolumineszenz-Spektren 38 ns nach der Anregung mit einem 355 nm Laserpuls dargestellt. Die Spektren können mit zwei Gauß-Funktionen gefittet werden, wobei ein Hauptpeak im Bereich um *ca.* 2,30 eV vorliegt und ein Nebenpeak, der sich in beiden Spektren als Schulter zeigt, im Bereich um *ca.* 2,15 eV. Der Vergleich des Verhältnisses der Peakflächen von Hauptpeak und Nebenpeak ergibt für den undotierten Einkristall 4,8 und für den dotierten 1,8. Somit ist beim dotierten Einkristall der Beitrag des Nebenpeaks zum Gesamtspektrum deutlich größer.



**Abbildung 50:** Fits der Photolumineszenz-Spektren mit zwei Gauß-Funktionen eines undotierten (links) und eines dotierten (rechts) MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalls bei Raumtemperatur in N<sub>2</sub>-Atmosphäre 38 ns nach der Anregung mit einem 355 nm Laserpuls.

Die Form der Spektren bleibt auch nach längeren Zeiten nach der Anregung mit dem Laserpuls unverändert und somit ebenfalls der größere Beitrag der Schulter zum Gesamtspektrum des dotierten Einkristalls (Abbildung 51). Der Vergleich der Spektren beider Einkristalle zeigt zudem, dass für den undotierten Einkristall noch nach 498 ns die Emission von Licht zu beobachten ist, während für den dotierten Einkristall schon 298 ns nach der Anregung kein transientes Lumineszenz-Signal mehr detektiert werden kann. Somit ist die Photolumineszenz für den undotierten Einkristall signifikant langlebiger im Vergleich zum dotierten.

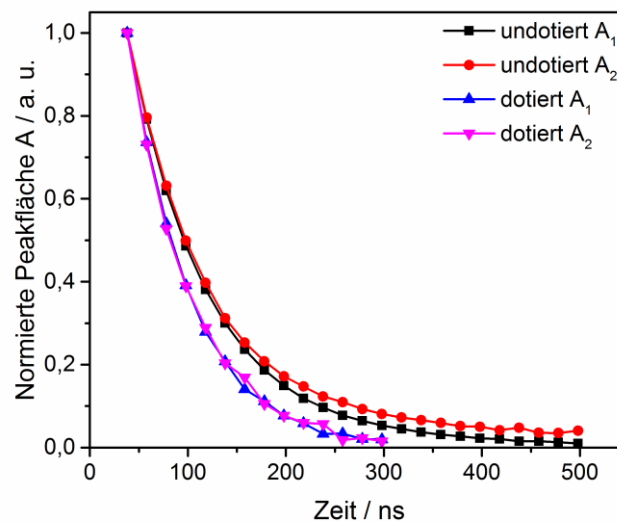


**Abbildung 51:** Photolumineszenz-Spektren eines undotierten (links) und eines dotierten (rechts) MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalls bei Raumtemperatur in N<sub>2</sub>-Atmosphäre zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Anregung mit einem 355 nm Laserpuls.

Zu sämtlichen betrachteten Zeitpunkten nach der Anregung mit dem Laserpuls ist ein Fit des kompletten Spektrums über zwei Gauß-Funktionen möglich. In Abbildung 52 sind die aus den Fits erhaltenen Peakflächen von Hauptpeak und Nebenpeak zu verschiedenen Zeitpunkten für den undotierten und den dotierten Einkristall dargestellt, die unter



Berücksichtigung der Peakfläche nach jeweils 38 ns normiert wurden. Es lässt sich erkennen, dass die normierte Peakfläche für Haupt- und Nebenpeak jeweils in einem ähnlichen Verhalten mit zunehmender Zeit abklingen. Für die Fläche des Hauptpeaks wird über einen exponentiellen Fit für den undotierten Einkristall eine Zerfallskonstante von  $12,26 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  erhalten, während diese für den dotierten Einkristall  $15,71 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  beträgt. Die normierte Fläche des Hauptpeaks klingt somit für den dotierten Einkristall *ca.* 1,28-mal schneller ab.

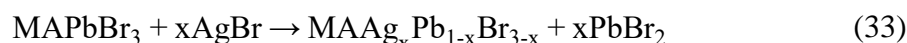
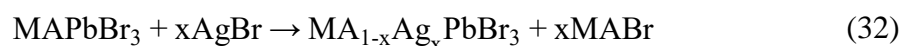


**Abbildung 52:** Normierte Peakflächen des Hauptpeaks ( $A_1$ ) und des Nebenpeaks ( $A_2$ ) der Photolumineszenz-Spektren eines undotierten und eines dotierten MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalls bei Raumtemperatur in N<sub>2</sub>-Atmosphäre zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Anregung mit einem 355 nm Laserpuls.

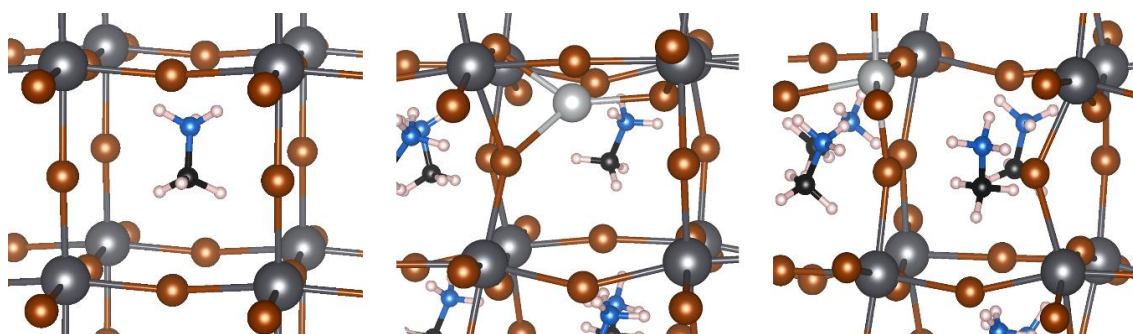
### Computermodellierungen

Nachdem in den beiden vorherigen Abschnitten gezeigt wurde, dass sich die undotierten und dotierten Einkristalle im Photolumineszenz-Verhalten voneinander unterscheiden, aber beispielsweise die Bandlücke nach dem Dotieren nahezu unverändert bleibt, wurden Computermodellierungen auf Basis von experimentellen Daten<sup>122</sup> durchgeführt, um weitere Einblicke in das Dotieren von MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristallen mit AgBr zu erhalten.

Um die dotierte MAPbBr<sub>3</sub>-Struktur modellieren zu können, sind zunächst die möglichen Positionen des Ag<sup>+</sup>-Kations in der Struktur zu berücksichtigen. Das Ag<sup>+</sup>-Kation kann entweder ein MA<sup>+</sup>-Kation (Gleichung (32)) oder ein Pb<sup>2+</sup>-Kation (Gleichung (33)) in der Struktur ersetzen. Aufgrund der Ladungsdifferenz führt letzteres ebenfalls zur Bildung von Br<sup>-</sup>-Leerstellen.



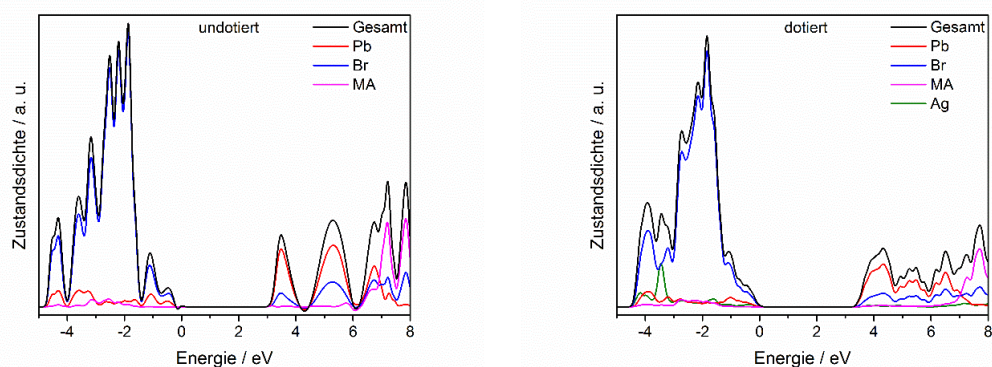
Die optimierten Geometrien von  $\text{MAPbBr}_3$ ,  $\text{MA}_{1-x}\text{Ag}_x\text{PbBr}_3$  und  $\text{MAAg}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_{3-x}$  sind in Abbildung 53 dargestellt. Für die undotierte Struktur ergibt sich ein Pb–Br–Pb-Bindungswinkel von  $170^\circ$ . Das Ersetzen von  $\text{MA}^+$  durch  $\text{Ag}^+$  führt zu Verzerrungen in der Geometrie und der Pb–Br–Pb-Bindungswinkel nimmt auf  $150^\circ$  ab, während die  $\text{Ag}^+$ -Ionen in der Struktur dreifach koordiniert sind. Wird  $\text{Pb}^{2+}$  durch  $\text{Ag}^+$  ersetzt, sind die  $\text{Ag}^+$ -Kationen trigonal-bipyramidal koordiniert und es treten noch stärkere Verzerrungen auf, die sich unter anderem durch einen Pb–Br–Pb-Bindungswinkel von  $136^\circ$  äußern. Dieses wird dadurch verursacht, dass aus Gründen der Ladungsneutralität für jedes  $\text{Ag}^+$ -Kation ein  $\text{Br}^-$ -Anion entfernt werden muss, wodurch  $\text{Br}^-$ -Leerstellen vorhanden sind, die dazu führen, dass die  $\text{Pb}^{2+}$ -Kationen teilweise eine geringere Koordinationszahl aufweisen.



**Abbildung 53:** Optimierte Geometrien von  $\text{MAPbBr}_3$  (links),  $\text{MA}_{1-x}\text{Ag}_x\text{PbBr}_3$  (Mitte) und  $\text{MAAg}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_{3-x}$  (rechts). Die farbigen Kugeln stellen folgende Elemente dar: grau: Pb, blau: N, weiß: H, schwarz: C, braun: Br, silber: Ag. Einige  $\text{MA}^+$ -Kationen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Welche der beiden Strukturen beim Dotieren bevorzugt gebildet wird, lässt sich anhand der für das Ersetzen von  $\text{MA}^+$  oder  $\text{Pb}^{2+}$  durch  $\text{Ag}^+$  benötigten Energie erkennen. Für den Austausch von  $\text{MA}^+$  durch  $\text{Ag}^+$  beträgt diese  $52 \text{ kJ mol}^{-1}$ , während für das Ersetzen von  $\text{Pb}^{2+}$  durch  $\text{Ag}^+$  eine Energie von  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  nötig ist. Aufgrund der niedrigeren aufzuwendenden Energie wird bevorzugt  $\text{Pb}^{2+}$  durch  $\text{Ag}^+$  ersetzt. Es ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der positiven Energiewerte kein spontaner Dotiervorgang zu erwarten wäre. Durch thermische und entropische Effekte, die bei den vorliegenden Modellierungen nicht berücksichtigt wurden, könnten negative Werte erhalten werden,<sup>127</sup> wodurch ein spontaner Prozess möglich wäre.

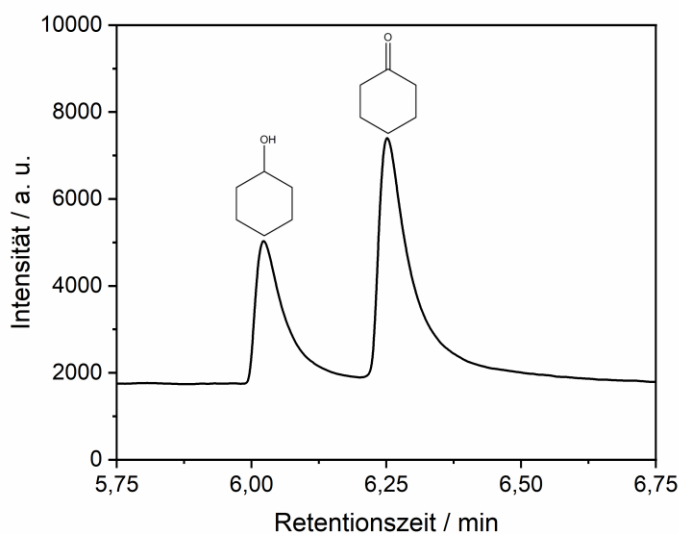
Für  $\text{MAPbBr}_3$  wird das Valenzband hauptsächlich aus Br-Zuständen gebildet, während der untere Teil des Leitungsbands hauptsächlich aus Pb-Zuständen und der obere Teil hauptsächlich aus MA-Zuständen besteht (Abbildung 54). Gleiches gilt für  $\text{MAAg}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_{3-x}$ , wobei innerhalb des Valenzbands zusätzlich ein Beitrag von Ag-Zuständen vorhanden ist. Für  $\text{MAPbBr}_3$  wird aus den Modellierungen eine Bandlücke von 3,1 eV erhalten, während der Wert für  $\text{MAAg}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_{3-x}$  mit 3,4 eV etwas größer ist. Da für die Modellierungen ein Dotiergrad von 12,5 % betrachtet wurde, ist der Effekt auf die Größe der Bandlücke verstärkt dargestellt im Vergleich zu den synthetisierten Einkristallen. Über eine Einzelpunktberechnung, bei der  $\text{Pb}^{2+}$  durch  $\text{Ag}^+$  ersetzt wird und aufgrund der Ladungsneutralität ein  $\text{Br}^-$ -Anion entfernt wird, wird eine Bandlücke von 3,2 eV erhalten, die sich somit nicht signifikant von dem Wert der undotierten Struktur unterscheidet.



**Abbildung 54:** Zustandsdichten der undotierten  $\text{MAPbBr}_3$ -Struktur (links) und von  $\text{MAAg}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Br}_{3-x}$  (rechts).

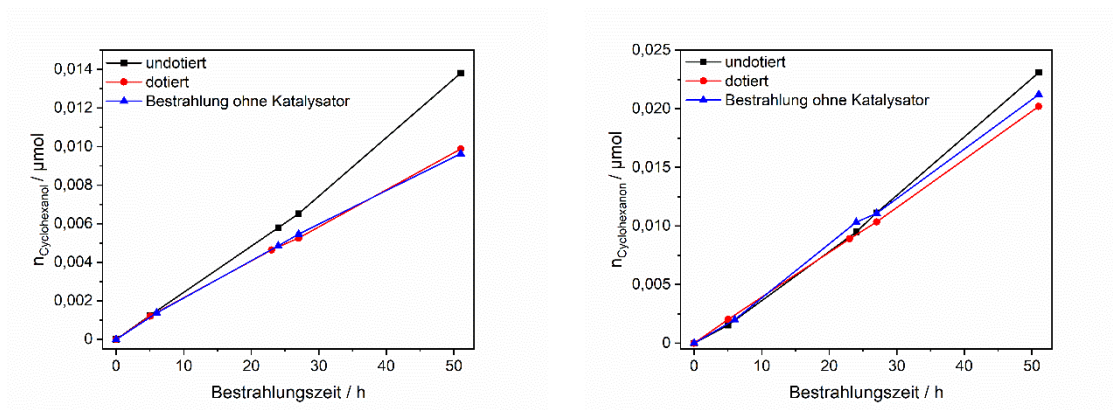
### Photokatalytische Aktivität

Die photokatalytische Aktivität der undotierten und dotierten Einkristalle wurde über die photokatalytische Cyclohexanoxidation in der Anwesenheit von Luftsauerstoff durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht (450 nm LED) untersucht. Bei der Bestrahlung der Einkristalle in reinem Cyclohexan können Cyclohexanol und Cyclohexanon als Hauptprodukte identifiziert werden. Die Retentionszeit von Cyclohexanol liegt bei ca. 6,00 min, während diese für Cyclohexanon ca. 6,25 min beträgt (Abbildung 55).



**Abbildung 55:** Chromatogramm von purem Cyclohexan nach der Bestrahlung mit einer 450 nm LED für 27 Stunden in der Anwesenheit von Luftsauerstoff und eines undotierten MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalls.

Die Zeitprofile der Cyclohexanol- und Cyclohexanonproduktion sind in Abbildung 56 für einen undotierten und einen dotierten Einkristall gezeigt, wobei zusätzlich die produzierten Mengen der Bestrahlung ohne Katalysator dargestellt sind. Es lässt sich erkennen, dass sowohl für beide Kristalle als auch für die Bestrahlung ohne Katalysator Cyclohexanon zu jedem betrachteten Zeitpunkt in einer größeren Menge im Vergleich zu Cyclohexanol entsteht. Nach einer Bestrahlungszeit von 51 Stunden produziert der undotierte Einkristall *ca.* 1,09-mal mehr Cyclohexanon als die Bestrahlung ohne Katalysator, während bei der Bestrahlung ohne Katalysator wiederum die *ca.* 1,05-fache Menge des dotierten Einkristalls entsteht. Somit sind beim Vergleich der Einkristalle mit der Bestrahlung ohne Katalysator für die Cyclohexanonproduktion keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Bei der Cyclohexanolproduktion lässt sich für den Vergleich von der Bestrahlung ohne Katalysator mit dem dotierten Einkristall ein ähnliches Verhalten beobachten. Nach 51 Stunden wird in der Anwesenheit des dotierten Einkristalls die *ca.* 1,03-fache Cyclohexanolmenge der Bestrahlung ohne Katalysator gebildet. Der undotierte Einkristall produziert hingegen bereits nach einer Bestrahlungszeit von 24 Stunden eine deutlich größere Cyclohexanolmenge im Vergleich zum dotierten Einkristall und zur Bestrahlung ohne Katalysator. Nach einer Bestrahlungszeit von 51 Stunden ist die produzierte Cyclohexanolmenge in der Anwesenheit des undotierten Einkristalls *ca.* 1,40-mal größer als beim dotierten Einkristall.



**Abbildung 56:** Zeitprofile der Cyclohexanol- (links) und Cyclohexanproduktion (rechts) durch Bestrahlung von Cyclohexan unter aeroben Bedingungen mit einer 450 nm LED in der Anwesenheit eines undotierten und eine dotierten MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalls. Als Vergleich sind ebenfalls die produzierten Mengen in der Abwesenheit der Einkristalle (Bestrahlung ohne Katalysator) dargestellt.



## 5 Diskussion

### 5.1 TiO<sub>2</sub>-Elektroden

#### 5.1.1 Eigenschaften der Elektroden

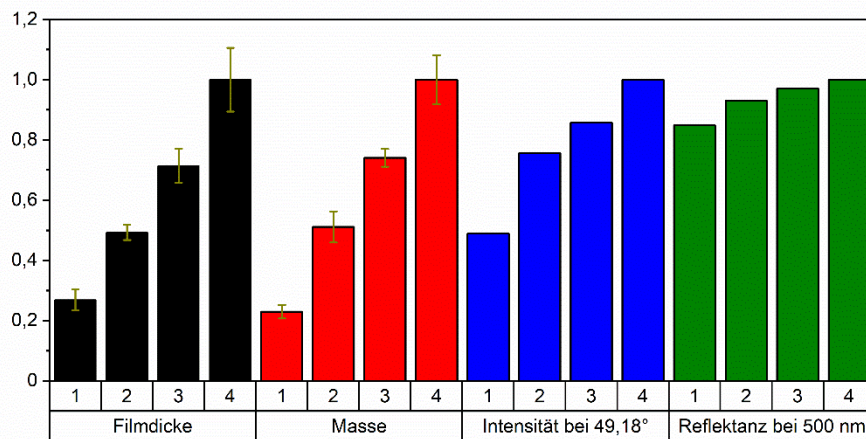
Für die TiO<sub>2</sub>-Elektroden besteht sowohl für die Masse des abgeschiedenen Halbleiters als auch für die Filmdicke ein linearer Zusammenhang mit der Schichtenanzahl (siehe Abbildung 19). Bereits von ITO *et al.*<sup>91</sup>, auf deren Arbeit die Herstellung der Siebdruckpaste basiert, konnte ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen der Filmdicke und der Schichtenanzahl beobachtet werden. Gleiches wurde auch von FLEISCH<sup>128</sup> basierend auf der abgewandelten Form der gleichen Synthesvorschrift festgestellt, wodurch das Ergebnis den Erwartungen entspricht.

In den Röntgendiffraktogrammen der Elektroden werden ausschließlich Reflexe der Anatas-Modifikation und der FTO-Glas-Substrate beobachtet (siehe Abbildung 20). Somit wird bestätigt, dass sich durch den Druckvorgang und das anschließende Kalzinieren bei einer Temperatur von 500 °C die Modifikation der für die Herstellung der Siebdruckpaste verwendeten TiO<sub>2</sub>-Partikel (UV100, Anatas) nicht ändert. BEHNAJADY *et al.*<sup>129</sup> haben gezeigt, dass UV100-Partikel beim Erhitzen auf 600 °C die Anatas-Modifikation beibehalten und keine Umwandlung zu Rutil stattfindet. Somit ist beim Kalzinieren der Elektroden bei 500 °C keine Veränderung der Modifikation der Partikel zu erwarten. Während die Breiten der Reflexe unabhängig von der Schichtenanzahl sind, nimmt die Intensität der Anatas-Reflexe mit zunehmender Schichtenanzahl zu, welches einem ähnlichen Verhalten im Vergleich zu den Filmdicken und Massen entspricht (Abbildung 57). Für die FTO-Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen ist ein gegenteiliger Trend zu beobachten. Mit einer zunehmenden Schichtenanzahl nimmt die Intensität der FTO-Reflexe ab. Basierend auf den Filmdicken und Massen lässt sich somit schlussfolgern, dass eine Zunahme der Filmdicke an zunehmenden Anatas-Reflex-Intensitäten und an abnehmenden FTO-Reflex-Intensitäten zu erkennen ist.

Im sichtbaren Bereich des Lichts (zwischen 450 und 600 nm) zeigen sämtliche Elektroden eine konstante Reflexion der auftreffenden Wellenlängen (siehe Abbildung 23). Mit zunehmender Schichtenanzahl nimmt dabei die Reflektanz im genannten Bereich zu. Somit ist es ebenfalls möglich, die zunehmende Filmdicke, die durch eine zunehmende

Schichtenanzahl verursacht wird, an steigenden Reflektanz-Werten festzustellen. Die Zunahme der Reflektanz ist dabei weniger stark ausgeprägt als die Zunahme der Filmdicke mit der Schichtenanzahl, aber dennoch ist ein linearer Zusammenhang vorhanden (Abbildung 57).

Die Siebdruckmethode ist somit geeignet über eine variierende Schichtenanzahl Elektroden mit verschiedenen Filmdicken herzustellen. Letztere nehmen linear mit der Schichtenanzahl zu und dieser Zusammenhang ist ebenfalls über die abgeschiedenen Massen, die Röntgendiffraktogramme und die Reflektanz im Bereich des sichtbaren Lichts erkennbar.



**Abbildung 57:** Normierte Filmdicke, Masse, Intensität bei 49,18° und Reflektanz bei 500 nm der Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier. Für das Normieren wurde der Wert der Elektrode mit vier Schichten gleich eins gesetzt. "Intensität bei 49,18°" stellt den Mittelwert von 11 Datenpunkten des Anatas-Reflexes um 49,18° der Röntgendiffraktogramme dar.

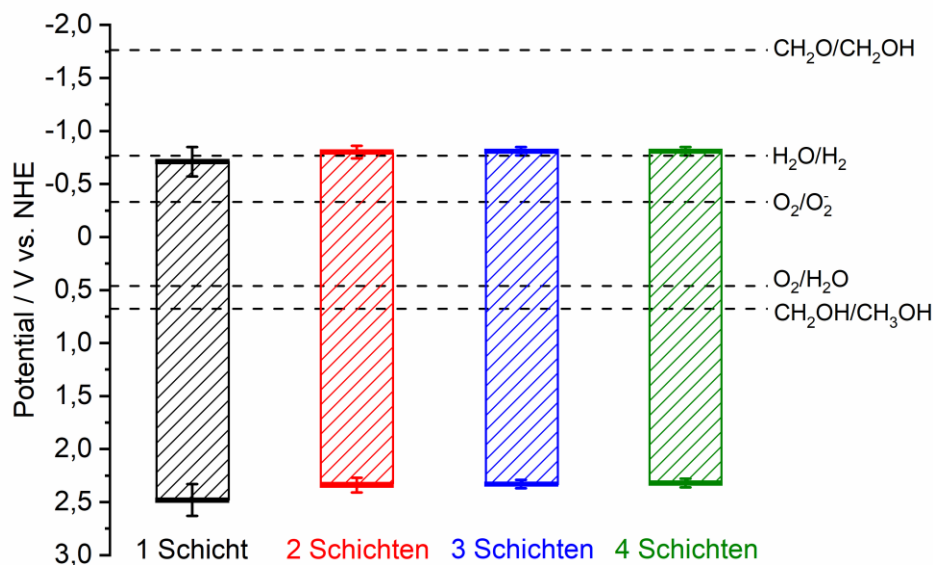
Während sich die Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier in ihrer Filmdicke und der auf den Substraten abgeschiedenen Massen unterscheiden, ist für die Leitungsbandkanten, Valenzbandkanten und Bandlücken im Rahmen des Fehlerbereichs kein Unterschied festzustellen (siehe Tabelle 3). Für die Position der Leitungsbandkante von TiO<sub>2</sub>-Partikeln ist bei pH 12 ein Wert von -0,75 V<sub>NHE</sub> zu erwarten,<sup>130</sup> während für pH 6 ein Wert von -0,40 V<sub>NHE</sub> angegeben wird.<sup>20</sup> Umgerechnet auf pH 13 entspricht das für beide Fälle einem Wert von ca. -0,81 V<sub>NHE</sub>, der im Rahmen des Fehlerbereichs gut mit den ermittelten Werten der Leitungsbandkanten übereinstimmt (siehe Tabelle 3). Die Bandlücke von TiO<sub>2</sub> in der Anatas-Modifikation wird mit einem Wert von 3,2 eV angegeben.<sup>20,45</sup> Der Wert der Bandlücke der Elektrode mit einer Schicht, der aus dem



Absorptionsspektrum über eine TAUC-Auftragung erhalten wurde, entspricht im Rahmen des Fehlerbereichs ebenfalls 3,2 eV, während die Werte der Elektroden mit mehreren Schichten geringfügig niedriger sind. Die größte Abweichung ist mit 0,05 eV für die Elektrode mit vier Schichten vorhanden. Aus den von SCHOONEN *et al.*<sup>20</sup> angegebenen Werten für die Leitungsbandkante und die Bandlücke von Anatas ergibt sich für die Valenzbandkante bei pH 6 ein Wert von 2,80 V<sub>NHE</sub>, der bei pH 13 *ca.* 2,39 V<sub>NHE</sub> entspricht. Für die Elektroden mit einer Schicht und zwei Schichten stimmen die bestimmten Werte der Valenzbandkanten im Rahmen des Fehlerbereichs mit einem Wert von 2,39 V<sub>NHE</sub> überein. Auch hier lässt sich für die Elektrode mit vier Schichten mit 0,03 eV die größte Abweichung erkennen. Im Allgemeinen stimmen die ermittelten Werte für die Leitungsbandkanten, Valenzbandkanten und Bandlücken der Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier, bis auf geringfügige Abweichungen, gut mit den Referenzdaten überein, sodass mit dem Vergleich ebenfalls die Anatas-Modifikation für die Partikel sämtlicher hier hergestellten Elektroden bestätigt werden kann.

Für die Untersuchung der photoelektrochemischen Aktivität der TiO<sub>2</sub>-Elektroden sind die Bandpositionen von zentraler Bedeutung. Die in Tabelle 3 aufgelisteten Werte sind in Abbildung 58 mit den Potentialen der Wasserreduktion und -oxidation, der Sauerstoffreduktion und der Methanoxidation dargestellt. Da Methanol sowohl in den Transienten-Absorptionsspektroskopie-Messungen als auch in den photoelektrochemischen Messungen als Modellsubstanz verwendet wurde, ist es wichtig festzustellen, ob die Reaktion mit dem Molekül thermodynamisch möglich ist. Bei pH 13 beträgt das Potential für die Ein-Elektronen-Oxidation von Methanol zum •CH<sub>2</sub>OH-Radikal 0,68 V<sub>NHE</sub><sup>56</sup>. Da das Potential der Valenzbandkante sämtlicher Elektroden bei deutlich positiveren Werten liegt, kann die direkte Oxidation von Methanol durch Valenzband-Löcher stattfinden. Gleiches gilt für eine weitere Oxidation des •CH<sub>2</sub>OH-Radikals zu Formaldehyd. Aufgrund des sehr negativen Potentials (-1,76 V<sub>NHE</sub> bei pH 13<sup>56</sup>), das sogar deutlich negativer als die Leitungsbandkanten der Elektroden liegt, ist auch diese Reaktion thermodynamisch möglich. Neben der Methanoxidation kann aus thermodynamischer Sicht ebenfalls Wasser zu Sauerstoff (0,46 V<sub>NHE</sub> bei pH 13<sup>28</sup>) oxidiert werden. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass für die Wasseroxidation in Anwesenheit von TiO<sub>2</sub> als Photokatalysator hohe Überspannungen nötig sind,<sup>131</sup> wodurch angenommen werden kann, dass im wässrigen Medium bevorzugt Methanol oxidiert wird. Das Potential für die Wasserstoffentwicklung liegt geringfügig positiver als die

Leitungsbandkanten der Elektroden, wodurch  $\text{TiO}_2$  theoretisch in der Lage ist Wasserstoff zu entwickeln. Ähnlich wie bei der Sauerstoffentwicklung ist auch für die Wasserreduktion mittels  $\text{TiO}_2$  eine hohe Überspannung nötig.<sup>132</sup> Es ist anzumerken, dass lediglich in der zusätzlichen Anwesenheit eines Co-Katalysators, wie Platin, die Bildung von Wasserstoff stattfindet.<sup>133</sup> Aus thermodynamischer Sicht wird hingegen die Reduktion von Sauerstoff ( $-0,33 \text{ V}_{\text{NHE}}^{54}$ ) im Vergleich zur Wasserstoffentwicklung bevorzugt.



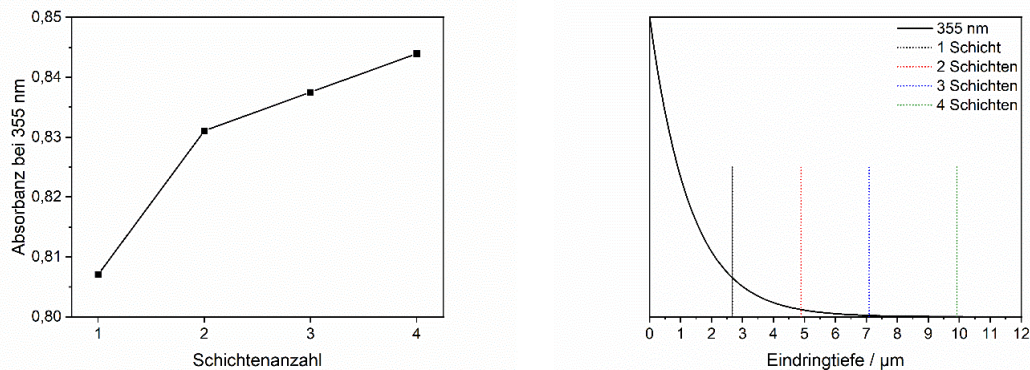
**Abbildung 58:** Banddiagramme der  $\text{TiO}_2$ -Elektroden mit einer siebgedruckten Schichtenanzahl zwischen eins und vier bei pH 13. Zusätzlich sind die Potentiale der Wasserreduktion und -oxidation, der Sauerstoffreduktion und der Methanoloxidation dargestellt.<sup>28,54,56</sup>

### 5.1.2 Ladungsträgerkinetiken

Ein wichtiges Kriterium beim Vergleich der siebgedruckten  $\text{TiO}_2$ -Elektroden ist, dass eine gleiche Absorption von Licht bei sämtlichen Elektroden ebenfalls zur Bildung der gleichen Ladungsträgeranzahl führt. Um dieses zu untersuchen wurden Transienten-Absorptionsspektroskopie-Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 355 nm durchgeführt (siehe Kapitel 4.1.2).

Bei einer Wellenlänge von 355 nm ist mit zunehmender Schichtenanzahl ein geringfügiger Anstieg der Absorbanz zu beobachten, wobei der stärkste Anstieg bei der Erhöhung der Schichtenanzahl von eins auf zwei auftritt (Abbildung 59). Die nur geringfügigen Absorptionsunterschiede lassen sich anhand der Eindringtiefe der Photonen der Wellenlänge in die Elektroden erklären. Während die maximale Eindringtiefe der Photonen ungefähr der Filmdicke der Elektrode mit drei Schichten entspricht, ist bereits die Elektrode

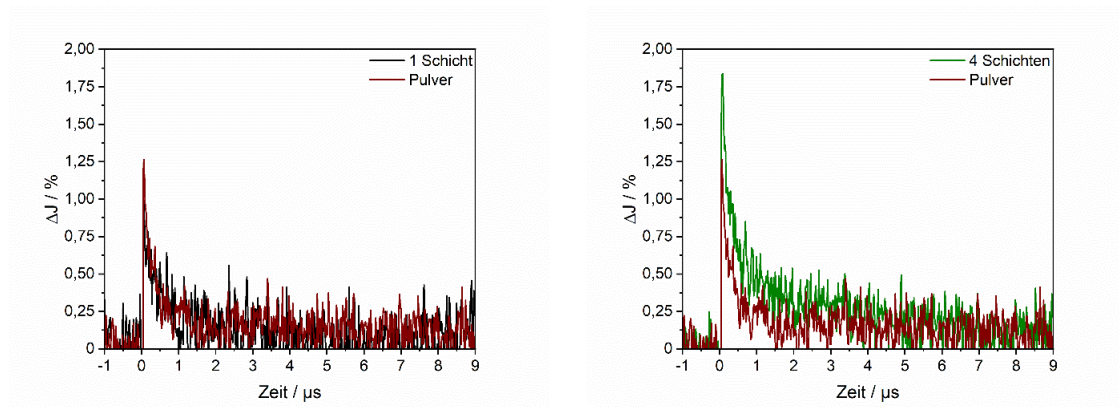
mit einer Schicht in der Lage, einen Großteil der Photonen dieser Wellenlänge zu absorbieren (Abbildung 59). Es ist ebenfalls zu berücksichtigen, dass sämtliche Elektroden *ca.* 13 % der eingestrahnten Photonen der Wellenlänge reflektieren (siehe Abbildung 23). Im Allgemeinen unterscheidet sich somit die Absorption der Elektroden bei einer Wellenlänge von 355 nm nur geringfügig und ist als ähnlich zu betrachten.



**Abbildung 59:** Absorbanz bei 355 nm der TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier (links) und die Eindringtiefe von Photonen der Wellenlänge 355 nm in Anatas mit einer Markierung der jeweiligen Filmdicke der verschiedenen Elektroden (rechts). Das Profil der Eindringtiefe wurde unter Berücksichtigung des Absorptionskoeffizienten einer dichten Anatasschicht ( $\alpha = 1,6579 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>134</sup> erhalten. Der Absorptionskoeffizient wurde mit einem Faktor von 0,46 multipliziert, der die durchschnittliche Dichte der Elektroden relativ zum Bulk-Anatas repräsentiert.

In N<sub>2</sub>-Atmosphäre lässt sich 300 ns nach der Anregung eine ähnliche Ladungsträgeranzahl (ähnliche Werte der Änderung der Reflektanz) für die Mehrschichtelektroden erkennen, wobei diese für die Elektrode mit einer Schicht deutlich geringer ist (siehe Abbildung 27). Mit zunehmender Zeit gleichen sich die Werte der Änderung der Reflektanz sämtlicher Elektroden weiter an (siehe Abbildung 28). Die Unterschiede der Ladungsträgeranzahlen nach 300 ns sind größer als dies aus den geringfügigen Unterschieden in der Absorbanz bei einer Wellenlänge von 355 nm erwartet werden würde (Abbildung 59). Um einen möglichen Erklärungsansatz für die Unterschiede liefern zu können, sind in Abbildung 60 die Transienten-Absorptions-/Zeitsignale bei einer Wellenlänge von 600 nm für die Elektrode mit einer Schicht und mit vier Schichten im Vergleich zum Transienten-Absorptions-/Zeitsignal des für die Herstellung der Siebdruckpasten verwendeten Pulvers dargestellt. Unmittelbar nach der Anregung ist die Ladungsträgeranzahl der Elektrode mit einer Schicht und des Pulvers ähnlich, während für die Elektrode mit vier Schichten eine deutlich größere Ladungsträgeranzahl vorliegt. Aus dem Vergleich lässt sich schlussfolgern, dass die Elektrode mit einer Schicht nicht dick genug ist, um wie die

Elektrode mit vier Schichten zum betrachteten Zeitpunkt eine signifikant höhere Ladungsträgeranzahl im Vergleich zum Pulver zur Verfügung zu stellen. Es ist zu berücksichtigen, dass eine höhere detektierte Ladungsträgermenge (erster Messpunkt bei 18 ns) auf zu diesem Zeitpunkt übrig gebliebene getrappte Ladungsträger zurückzuführen ist. Bereits 10 ns nach der Anregung sind 90 % oder mehr der photogenerierten Ladungsträger rekombiniert.<sup>51</sup> Die Rekombination der Ladungsträger, die sich in tiefen Traps befinden, findet ab einer Zeit von 20 ns statt,<sup>15</sup> weshalb zu erwarten ist, dass im betrachteten Zeitraum von 9  $\mu$ s vor allem Ladungsträger in tiefen Traps detektiert werden.



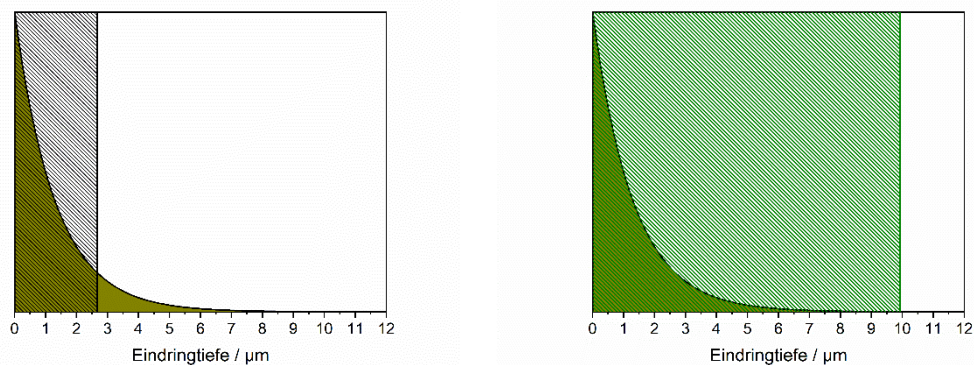
**Abbildung 60:** Transienten-Absorptions-/Zeitsignale bei einer Wellenlänge von 600 nm der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit einer Schicht (links) und mit vier Schichten (rechts) im Vergleich zum UV100-Pulver nach der Anregung mit einem 355 nm Laserpuls in N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Unter der Annahme, dass aufgrund einer ähnlichen Absorption eine ähnliche Anzahl an freien Ladungsträgern bei den Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten generiert wird, kann die größere Anzahl an getrappten Ladungsträgern nur auf eine unterschiedliche Lebensdauer der freien Ladungsträger zurückgeführt werden. Die Lebensdauer der photogenerierten Löcher und Elektronen  $\tau$  ist abhängig vom Diffusionskoeffizienten  $D$  und von der Diffusionslänge  $L$  der Ladungsträger (Gleichung (34)).<sup>135,136</sup>

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (34)$$

Wird angenommen, dass sich der Diffusionskoeffizient bei der Veränderung der Schichtenanzahl nicht ändert, lässt sich die größere Anzahl der getrappten Ladungsträger und somit die höhere Lebensdauer der freien Ladungsträger der Elektrode mit vier Schichten nur über eine größere Diffusionslänge der Ladungsträger erklären. In der Elektrode mit einer Schicht wird aufgrund der Eindringtiefe von Photonen der Wellenlänge

355 nm nahezu im kompletten Bereich eine große Ladungsträgermenge gebildet, während bei der Elektrode mit vier Schichten ein großer Bereich vorliegt, in dem keine Ladungsträger generiert werden (Abbildung 61). Von LENG *et al.*<sup>135</sup> wurde gezeigt, dass für mesoporöse TiO<sub>2</sub>-Elektroden während der photoelektrochemischen Wasseroxidation Diffusionslängen für Elektronen zwischen 8,5 und 12,5 µm vorliegen. Somit ist der nicht angeregte Bereich der Elektroden für die Ladungsträger über Diffusionsprozesse zu erreichen. Eine höhere Lebensdauer der freien Ladungsträger der Elektrode mit vier Schichten lässt sich somit über den großen Bereich ohne photogenerierte Ladungsträger erklären, in welchem weniger Rekombinationen stattfinden. Dieses führt dazu, dass 18 ns nach der Anregung eine größere Menge an getrapten Ladungsträgern vorliegt, die eine relativ lange Lebensdauer besitzen.



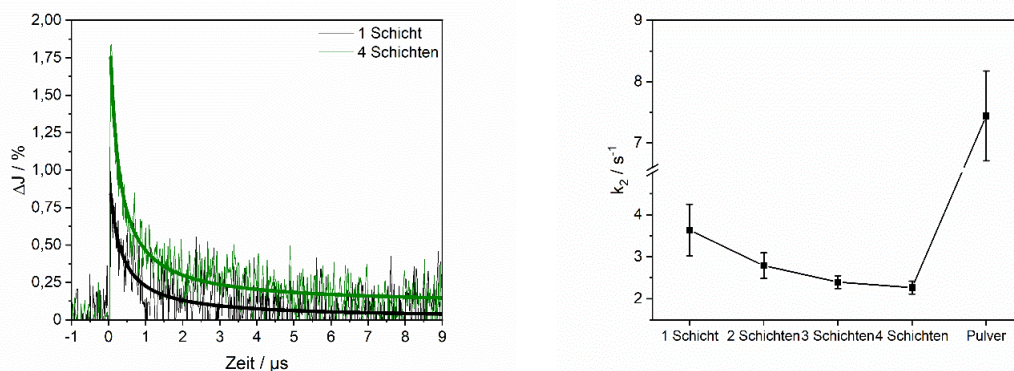
**Abbildung 61:** Eindringtiefe von Photonen der Wellenlänge 355 nm in Anatas inklusive einer Darstellung der Filmdicke der Elektrode mit einer Schicht (links) und der Elektrode mit vier Schichten (rechts). Das Profil der Eindringtiefe wurde unter Berücksichtigung des Absorptionskoeffizienten einer dichten Anatasschicht ( $\alpha = 1,6579 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>134</sup> erhalten. Der Absorptionskoeffizient wurde mit einem Faktor von 0,46 multipliziert, der die durchschnittliche Dichte der Elektroden relativ zum Bulk-Anatas repräsentiert.

Um Informationen über die Geschwindigkeitskonstanten und die damit zusammenhängenden Lebensdauern der getrapten Ladungsträger zu erhalten, können die Transienten-Absorptions-/Zeitsignale mit geeigneten Funktionen gefittet werden.<sup>111</sup> In Gleichung (35) ist eine Fitfunktion basierend auf einer Reaktion 2. Ordnung dargestellt.<sup>137,138</sup> Dabei ist  $\Delta J$  die Änderung der Reflektanz,  $A_{TAS}$  die Höhe des Transienten-Absorptions-/Zeitsignals,  $k_2$  die Geschwindigkeitskonstante,  $t$  die Zeit und  $B$  die Grundlinie. Eine Reaktion 2. Ordnung ergibt sich unter der Annahme, dass Elektronen und Löcher als unabhängig voneinander betrachtet werden können, die beim Aufeinandertreffen miteinander rekombinieren können.<sup>111</sup>



$$\Delta J = \frac{A_{\text{TAS}}}{1 + A_{\text{TAS}}k_2t} + B \quad (35)$$

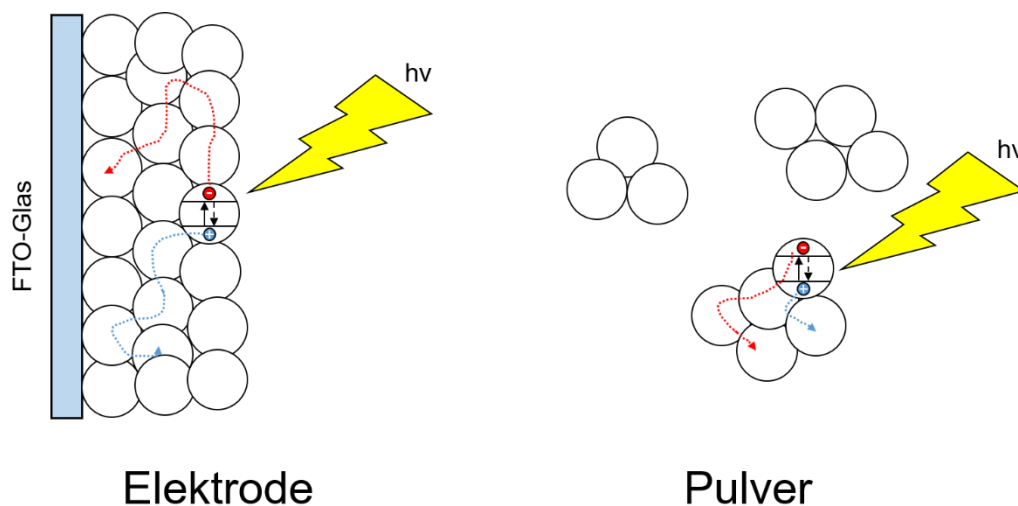
In Abbildung 62 sind die Fits der Transienten-Absorptions-/Zeitsignale bei einer Wellenlänge von 600 nm unter der Annahme einer Reaktion 2. Ordnung dargestellt. Die Fitfunktion stimmt mit dem Verlauf der Transienten-Absorptions-/Zeitsignale im betrachteten Zeitfenster von 9  $\mu\text{s}$  sehr gut überein, wobei dieses bereits vorher für  $\text{TiO}_2$  und andere Photokatalysatoren im  $\mu\text{s}$ -Bereich beobachtet wurde.<sup>139,140</sup> Beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten lässt sich erkennen, dass diese mit zunehmender Schichtenanzahl abnimmt, während der Unterschied zwischen den Mehrschichtelektroden deutlich geringer ist im Vergleich zur Elektrode mit einer Schicht. Die getrapten Ladungsträger leben somit länger je mehr Schichten auf dem Substrat abgeschieden sind. Dieses stellt ebenfalls einen weiteren Hinweis dafür da, dass nicht nur die getrapten, sondern auch die freien Ladungsträger der Elektrode mit einer Schicht schneller rekombinieren.



**Abbildung 62:** Fits basierend auf einer Reaktion zweiter Ordnung der Transienten-Absorptions-/Zeitsignale bei einer Wellenlänge von 600 nm der siebgedruckten  $\text{TiO}_2$ -Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten nach der Anregung mit einem 355 nm Laserpuls in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (links)<sup>125</sup> und die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten der Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier im Vergleich zum UV100-Pulver. Die Fehlerbereiche der Geschwindigkeitskonstanten resultieren aus den Fehlerbereichen der durchgeführten Fits.

Der Vergleich der siebgedruckten Elektroden mit dem für den Druckvorgang verwendeten UV100-Pulver zeigt, dass sämtliche Elektroden eine geringere Geschwindigkeitskonstante aufweisen und die getrapten Ladungsträger somit länger leben. Die Unterschiede sind dadurch zu erklären, dass beim Photokatalysatorpulver lediglich die Bildung von einzelnen Aggregaten zu erwarten ist,<sup>141</sup> während bei den Elektroden die Partikel miteinander in einem Netzwerk verbunden sind. Es ist bekannt, dass Photokatalysatoraggregate in einem

wässrigen System in der Lage sind, Ladungsträger zwischen verschiedenen Partikeln über einen Antennenmechanismus zu übertragen,<sup>142</sup> was ebenfalls für das UV100-Pulver nach der Anregung in N<sub>2</sub>-Atmosphäre zu erwarten ist. Bei sämtlichen Elektroden liegt hingegen ein Partikelnetzwerk vor, in dem die Ladungsträger über weitere Entfernungen übertragen werden können (Abbildung 63). Die erhöhte Geschwindigkeitskonstante des UV100-Pulvers lässt sich somit über die verringerte Möglichkeit der Separation der Ladungsträger und eine daraus folgende erhöhte Wahrscheinlichkeit der Rekombination erklären.



**Abbildung 63:** Darstellung des Partikelnetzwerks einer siebgedruckten Elektrode (links) und der Aggregate des TiO<sub>2</sub>-Pulvers (rechts). Die Anregung mit Licht mit einer Energie größer oder gleich der Bandlücke führt dazu, dass Elektron-Loch-Paare gebildet werden. Aufgrund des Partikelnetzwerks können sich die Ladungsträger der Elektrode weiter bewegen im Vergleich zum Pulver.

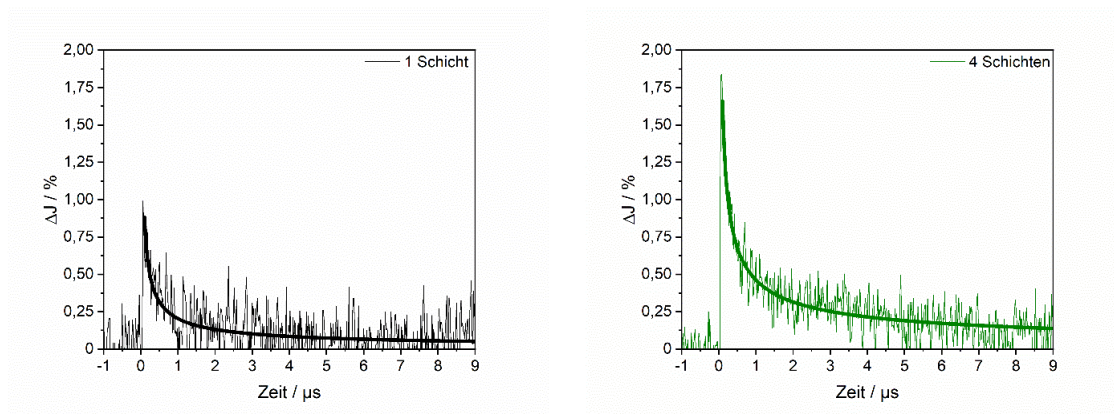
Ein weiteres Fitmodell für Transienten-Absorptions-/Zeitsignale, dem ebenfalls eine Reaktion 2. Ordnung zugrunde liegt, basiert auf fraktalen Kinetiken (Gleichung (36)).<sup>137</sup> Dabei ist  $\Delta J$  die Änderung der Reflektanz,  $A_{\text{TAS}}$  die Höhe des Transienten-Absorptions-/Zeitsignals,  $h$  der fraktale Parameter,  $k_{2,f}$  die Geschwindigkeitskonstante und  $t$  die Zeit. Fraktale Kinetiken treten bei Reaktionen auf, bei denen die Diffusion durch die Geometrie limitiert wird, wobei die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 2. Ordnung dann durch den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_f$  ersetzt wird (Gleichung (37)).<sup>137,143</sup> Wenn der fraktale Parameter  $h$ , der die fraktale Dimension angibt, gleich 0 ist, liegt eine klassische Reaktion 2. Ordnung vor.<sup>137</sup>

$$\Delta J = \frac{A_{\text{TAS}}(1 - h)}{(1 - h) + A_{\text{TAS}}k_{2,f}t^{1-h}} \quad (36)$$

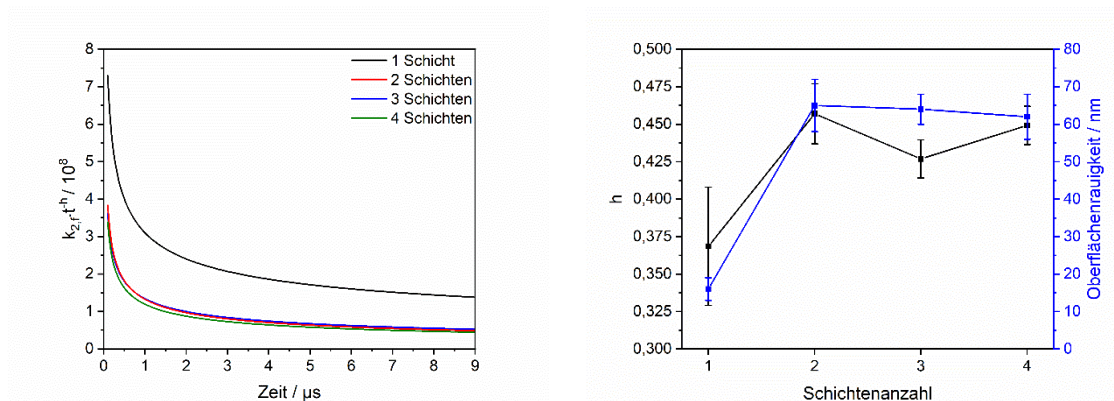
$$k_f = k_{2,f} t^{-h} \text{ mit } 0 \leq h \leq 1 \quad (37)$$

Die Fitfunktion basierend auf fraktalen Kinetiken ist, genau wie die Funktion basierend auf einer klassischen Reaktion 2. Ordnung, in der Lage, den Verlauf der Transienten-Absorptions-/Zeitsignale sehr gut zu beschreiben (Abbildung 64). Aus der Auftragung des zeitabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten lässt sich erkennen, dass dieser für die Mehrschichtelektroden im betrachteten Zeitraum von 9  $\mu\text{s}$  ähnlich und niedriger im Vergleich zur Elektrode mit einer Schicht ist (Abbildung 65). Der Vergleich zu den Geschwindigkeitskonstanten des Fits basierend auf einer Reaktion 2. Ordnung zeigt, dass beide Fitfunktionen zum gleichen Ergebnis führen. Die aus den Fits erhaltenen fraktalen Parameter sind für die Mehrschichtelektroden im Rahmen des Fehlerbereichs (*ca.* 0,44) identisch und höher im Vergleich zur Elektrode mit einer Schicht mit einem Wert von  $0,37 \pm 0,04$  (Abbildung 65). SIELAND *et al.*<sup>137</sup> haben für  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit einer Primärpartikelgröße von 150 nm einen fraktalen Parameter von 0,47 erhalten, der nach eigenen Angaben dem erwarteten Verhalten für ebene Oberflächen entspricht. Die fraktalen Parameter sämtlicher Elektroden sind geringfügig niedriger als der von SIELAND *et al.*<sup>137</sup> bestimmte Wert, wodurch eine ebenere Oberfläche erwartet werden kann. Des Weiteren wurde von SIELAND *et al.*<sup>137</sup> beobachtet, dass für eine rauere Oberfläche der fraktale Parameter im Vergleich zu einer ebenen Oberfläche größer ist. Dieses kann für die Elektroden bestätigt werden, da die Mehrschichtelektroden eine ähnliche Rauheit und einen ähnlichen fraktalen Parameter aufweisen, während für die Elektrode mit einer Schicht beide Werte niedriger sind. Mit zunehmender Rauheit ist somit ebenfalls eine Zunahme des fraktalen Parameters zu erwarten.





**Abbildung 64:** Fits basierend auf fraktalen Kinetiken der Transienten-Absorptions-/Zeitsignale bei einer Wellenlänge von 600 nm der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit einer Schicht (links) und mit vier Schichten (rechts) nach der Anregung mit einem 355 nm Laserpuls in N<sub>2</sub>-Atmosphäre.<sup>144</sup>



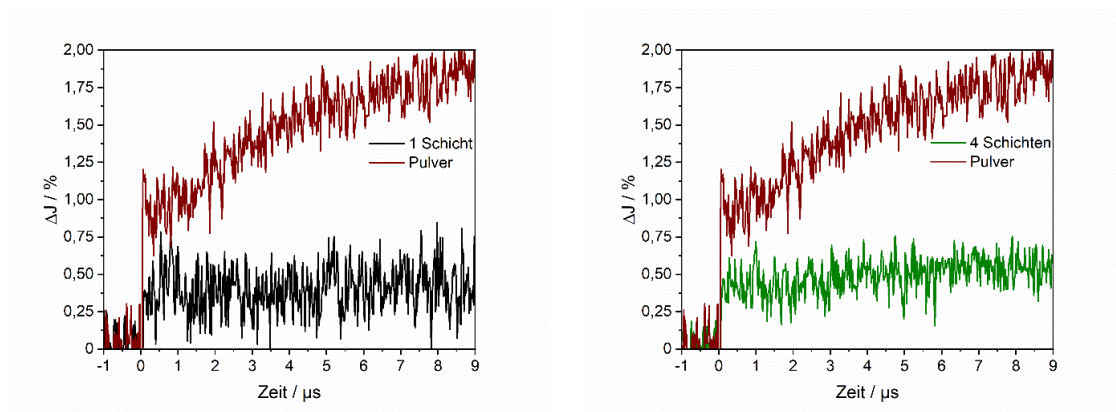
**Abbildung 65:** Zeitabhängiger Geschwindigkeitskoeffizient (links) und fraktaler Parameter  $h$  (rechts) der Fits basierend auf fraktalen Kinetiken der Transienten-Absorptions-/Zeitsignale bei einer Wellenlänge von 600 nm der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier nach der Anregung mit einem 355 nm Laserpuls in N<sub>2</sub>-Atmosphäre. Die Fehlerbereiche des fraktalen Parameters stellen die Fehlerbereiche des Fits dar. Zusätzlich zum fraktalen Parameter ist die über AFM ermittelte Oberflächenrauigkeit dargestellt.<sup>144</sup>

In Anwesenheit von Methanol lässt sich ein anderes Verhalten beobachten. Die Transienten-Absorptionsspektren sämtlicher Elektroden sind deutlich ähnlicher (siehe Abbildung 27), während die Abnahme der Änderung der Reflektanz im betrachteten Zeitraum (siehe Abbildung 28) deutlich geringer ist als in reiner N<sub>2</sub>-Atmosphäre. Dadurch lässt sich die Erwartung bestätigen, dass eine ähnliche Absorption zu einer ähnlichen Ladungsträgeranzahl führt.

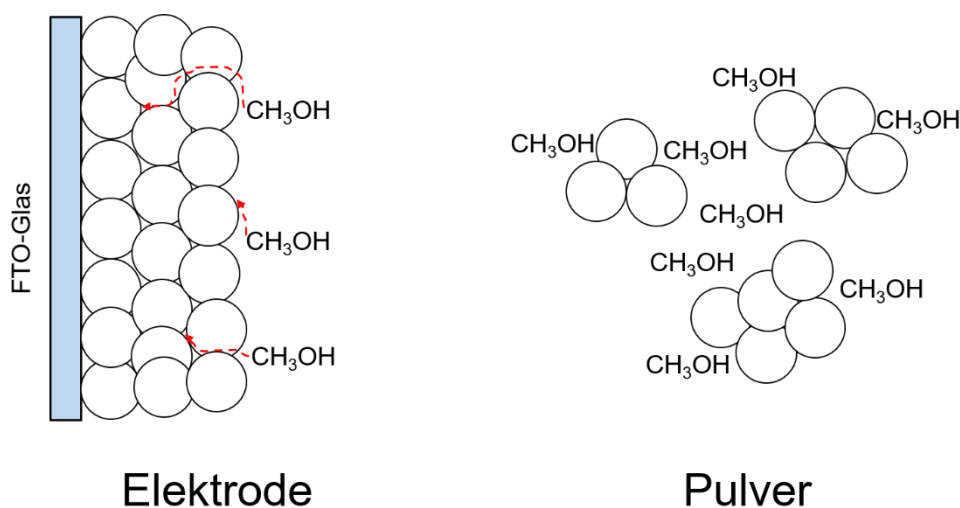
Um die Unterschiede im Vergleich zu inerter Atmosphäre zu erklären, muss berücksichtigt werden, dass Methanol ein effektiver Lochfänger ist.<sup>15</sup> Durch das Abreagieren der photogenerierten Löcher bleiben Elektronen zurück, die an der Oberfläche getrappt werden und ein Absorptionsmaximum bei 650 nm zeigen.<sup>145</sup> Im Spektrum, zum Zeitpunkt 5  $\mu\text{s}$

nach der Anregung in der Anwesenheit von Methanol, lässt sich erkennen, dass für sämtliche Elektroden ein leichter Anstieg der Werte der Änderung der Reflektanz von den niedrigen zu den hohen Wellenlängen zu beobachten ist (siehe Abbildung 27), welches auf die Absorption der getrapten Elektronen zurückzuführen ist.

Der Vergleich der Transienten-Absorptions-/Zeitsignale der Elektroden mit dem des UV100-Pulvers lässt signifikante Unterschiede erkennen (Abbildung 66). Während die Signale der Elektroden im kompletten betrachteten Bereich relativ konstant sind, ist beim Pulver ein Anstieg des Signals zu erkennen, der in eine Sättigung übergeht. Des Weiteren sind die Werte der Änderung der Reflektanz beim Pulver deutlich höher. Wie bereits in Abbildung 63 dargestellt ist, liegen beim Pulver einzelne Agglomerate vor, während sich bei den Elektroden ein Partikelnetzwerk ausbildet. Da für die Methanolküüle bei den Elektroden somit eine geringere Oberfläche zur Verfügung steht und diese zusätzlich in die Poren des Netzwerks diffundieren müssen (Abbildung 67), führt dieses dazu, dass weniger photogenerierte Löcher mit Methanol reagieren können, um so die Rekombination der Ladungsträger zu verhindern. Da die einzelnen Agglomerate des Pulvers eine größere Oberfläche zur Verfügung stellen, kann somit der Unterschied in den Werten der Änderung der Reflektanz erklärt werden. Der Anstieg des Transienten-Absorptions-/Zeitsignals des Pulvers im betrachteten Zeitraum lässt sich darauf zurückführen, dass das beim ersten Schritt der Methanoloxidation gebildete  $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikal in der Lage ist, ein Elektron ins Leitungsband des  $\text{TiO}_2$  zu injizieren, das heißt, es findet der als Photostromverdopplung bekannte Prozess statt,<sup>17,81</sup> der ebenfalls von AL-MADANAT *et al.*<sup>146</sup> zur Erklärung des Signalanstiegs in Anwesenheit von Methanol verwendet wurde. Der bei den Elektroden nicht vorhandene Anstieg des Transienten-Absorptions-/Zeitsignals lässt sich darauf zurückführen, dass aufgrund der geringeren Anzahl der umgesetzten Methanolküüle der Effekt der Photostromverdopplung nicht erkennbar ist. Es ist ebenfalls möglich, dass bei den Elektroden bevorzugt Methanol direkt über zwei Löcher oxidiert wird, wodurch keine Photostromverdopplung auftreten kann. Das Phänomen der Zwei-Löcher-Oxidation von Methanol konnte beispielsweise von MESA *et al.*<sup>147</sup> für die photoelektrochemische Methanoloxidation mit Hämatitelektroden beobachtet werden.



**Abbildung 66:** Transienten-Absorptions-/Zeitsignale bei einer Wellenlänge von 600 nm der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit einer Schicht (links) und mit vier Schichten (rechts) im Vergleich zum UV100-Pulver nach der Anregung mit einem 355 nm Laserpuls in N<sub>2</sub>-Atmosphäre.



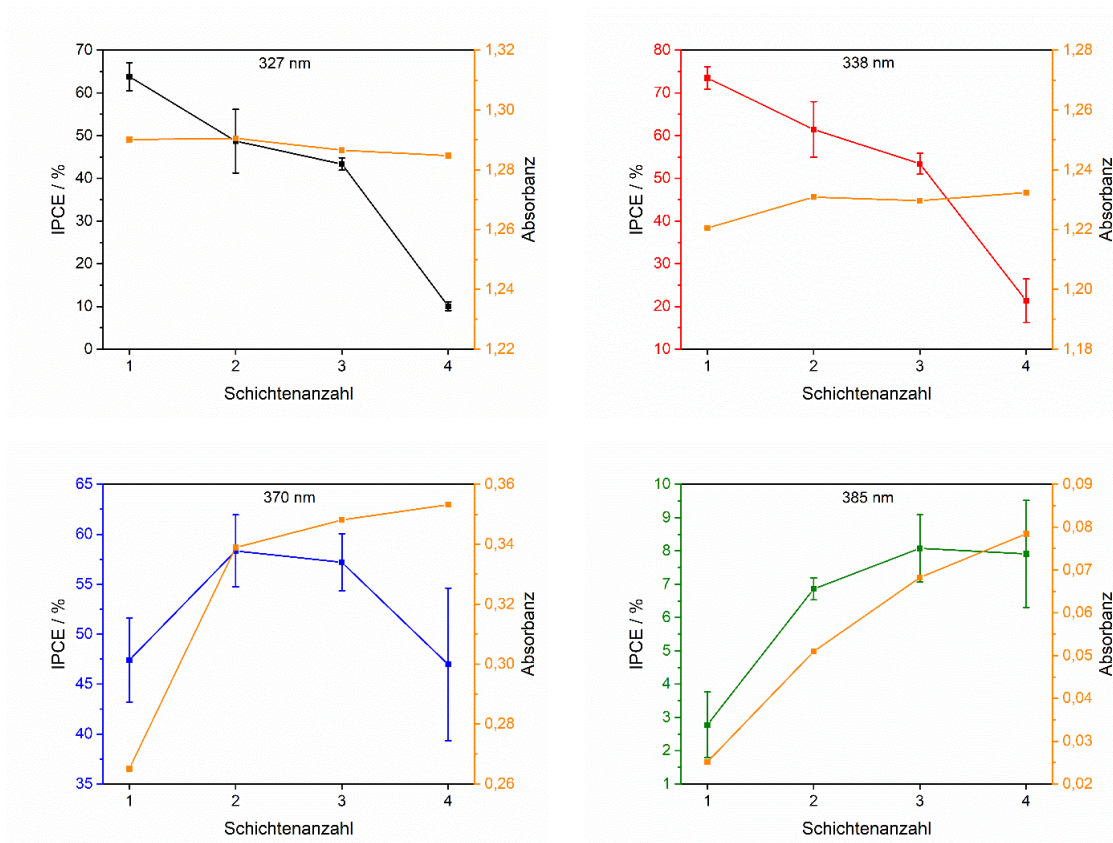
**Abbildung 67:** Darstellung des Partikelnetzwerks einer siebgedruckten Elektrode (links) und der Aggregate des TiO<sub>2</sub>-Pulvers (rechts) in der Anwesenheit von Methanol. Während aufgrund des Partikelnetzwerks nur eine geringe Oberfläche vorliegt und die Methanolmoleküle zusätzlich durch die Poren diffundieren müssen, liegt bei den Aggregaten des Pulvers eine größere und für die Moleküle leichter zu erreichende Oberfläche vor.

### 5.1.3 Photoelektrochemische Aktivität

Die photoelektrochemische Aktivität sämtlicher Elektroden wurde in 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH mit 10 Vol.-% Methanol als Elektrolyt untersucht. Methanol wurde als Modellsubstanz verwendet, da in der Anwesenheit von Methanol eine ähnliche Absorption von Licht sämtlicher Elektroden zu einer ebenfalls ähnlichen Menge an photogenerierten Ladungsträgern führt (siehe Kapitel 4.1.2 und 5.1.2) und eine Reaktion mit Methanol thermodynamisch möglich ist (siehe Kapitel 5.1.1). Des Weiteren stellt Methanol eine typische Modellsubstanz für die Untersuchung der photokatalytischen und photoelektrochemischen Aktivität von TiO<sub>2</sub> dar.<sup>17,18,48,148</sup>

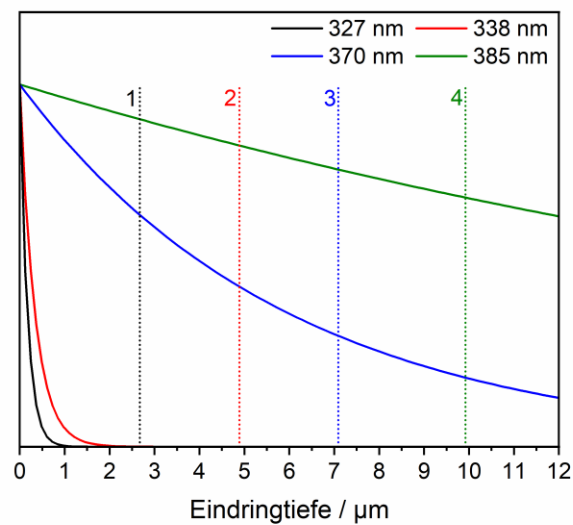
Um zu untersuchen, ob die Elektroden in der Lage sind, in der Anwesenheit von Methanol und unter Bestrahlung einen Photostrom zu generieren, wie es aus den bestimmten Bandpositionen zu erwarten ist, wurden CLV-Messungen mit einem polychromatischen Solarsimulator als Lichtquelle durchgeführt. Bei abgeschalteter Lichtquelle ist nur ein geringer Dunkelstrom zu beobachten, während bei zugeschalteter Lichtquelle ein Anstieg des Stroms auftritt und somit ein Photostrom generiert werden kann, der über mehrere Zyklen stabil ist (siehe Abbildung 29). Der Vergleich sämtlicher Elektroden zeigt, dass die Mehrschichtelektroden bei höheren Potentialen (ab *ca.* 0,2 V<sub>NHE</sub>) einen ähnlichen Photostrom generieren und im Bereich zwischen *ca.* -0,3 V<sub>NHE</sub> und 1 V<sub>NHE</sub> einen höheren Photostrom als die Elektrode mit einer Schicht aufweisen (siehe Abbildung 30). FÀBREGA *et al.*<sup>149</sup> konnten für WO<sub>3</sub>-Elektroden mit unterschiedlichen Filmdicken beobachten, dass bei höheren Potentialen unter Bestrahlung mit einem Solarsimulator die Elektroden mit einer Filmdicke von 8,1, 11,5 und 17,6 µm einen ähnlichen Photostrom generieren, der höher ist im Vergleich zu einer Elektrode mit einer Filmdicke von 3,4 µm, welches gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt. Für farbstoffsensibilisierte Solarzellen wurde von ITO *et al.*<sup>91</sup> gezeigt, dass unter Bestrahlung mit einem Solarsimulator die Effizienz abhängig von der Filmdicke der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektrode ist, während die größte Steigerung bei der Erhöhung von einer Schicht auf zwei Schichten festgestellt wurde und eine weitere Erhöhung der Schichtenanzahl eine geringere Steigerung, die in eine Sättigung der Effizienz übergeht, zur Folge hat. Gleiches konnte von ZHAO *et al.*<sup>92</sup> für farbstoffsensibilisierte Solarzellen mit siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden beobachtet werden. Die Ergebnisse von ITO *et al.*<sup>91</sup> und ZHAO *et al.*<sup>92</sup> stimmen somit ebenfalls gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein.

Neben der polychromatischen Bestrahlung mit einem Solarsimulator wurde die photoelektrochemische Aktivität der TiO<sub>2</sub>-Elektroden ebenfalls unter monochromatischer Bestrahlung (327, 338, 370 und 385 nm) untersucht (siehe Abbildung 31). Bei der Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 327 nm nimmt die IPCE mit zunehmender Schichtenanzahl ab, wobei gleiches für eine Wellenlänge von 338 nm gilt. Die Bestrahlung mit 370 nm führt dazu, dass die Elektroden mit zwei und drei Schichten eine ähnliche und höhere Aktivität als die Elektroden mit einer und vier Schichten zeigen, während deren Aktivitäten ebenfalls ähnlich sind. Bei der Bestrahlung mit 385 nm sind die Elektroden mit drei und vier Schichten am aktivsten und die Elektrode mit einer Schicht weist die geringste Aktivität auf.



**Abbildung 68:** IPCE und Absorbanz der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier bei 327 (oben links), 338 (oben rechts), 370 (unten links) und 385 nm (unten rechts). Die IPCE wurden in 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH mit 10 Vol.-% Methanol bei einem angelegten Potential von 0,5 V<sub>NHE</sub> bestimmt.

Um die Abhängigkeit der photoelektrochemischen Aktivität der Elektroden von der Wellenlänge erklären zu können, sind in Abbildung 68 die Werte der IPCE und der Absorbanz sämtlicher Elektroden für die vier betrachteten Wellenlängen dargestellt. Bei 327 nm ist für sämtliche Elektroden kein Unterschied in der Absorbanz zu beobachten. Die IPCE nimmt hingegen mit zunehmender Schichtenanzahl ab. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann unter Berücksichtigung der Eindringtiefe der Photonen der Wellenlänge in die Elektroden erhalten werden. Für eine Wellenlänge von 327 nm liegt ein hoher Absorptionskoeffizient ( $\alpha = 12,955 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  für eine dichte Anatasschicht)<sup>134</sup> vor, der dazu führt, dass bereits die Elektrode mit einer Schicht in der Lage ist, die Wellenlänge komplett zu absorbieren (Abbildung 69).



**Abbildung 69:** Eindringtiefen der Photonen der Wellenlängen 327, 338, 370 und 385 nm in Anatase mit einer Markierung der Filmdicke der verschiedenen Elektroden. Das Profil der Eindringtiefe wurde unter Berücksichtigung der Absorptionskoeffizienten einer dichten Anatasschicht<sup>134</sup> erhalten. Die Absorptionskoeffizienten wurden mit einem Faktor von 0,46 multipliziert, der die durchschnittliche Dichte der Elektroden relativ zum Bulk-Anatase repräsentiert.

Da photogenerierte Ladungsträger maximal in einer Tiefe von bis zu *ca.* 1,5  $\mu\text{m}$  generiert werden können und die Elektroden durch den Elektrolyten bestrahlt wurden, nimmt mit zunehmender Schichtenanzahl die Weglänge der Elektronen zum Rückkontakt zu. Dabei ist anzunehmen, dass mit einer größeren Entfernung vom Rückkontakt ebenfalls die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Elektronen zunimmt.<sup>19</sup> Somit nimmt trotz gleicher Absorbanz der Elektroden die IPCE mit zunehmender Schichtenanzahl ab, da die damit zusammenhängende Filmdicke zu einer erhöhten Rekombinationswahrscheinlichkeit führt. Das gleiche Verhalten ist bei einer Wellenlänge von 338 nm ( $\alpha = 6,487 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  für eine dichte Anatasschicht)<sup>134</sup> zu beobachten, da bei gleicher Absorbanz die IPCE mit zunehmender Schichtenanzahl abnimmt. Auch dabei kann als Erklärung die erhöhte Rekombinationswahrscheinlichkeit bei zunehmender Schichtenanzahl bzw. Filmdicke betrachtet werden, da Photonen der Wellenlänge maximal bis zu einer Tiefe von *ca.* 2,5  $\mu\text{m}$  in die Elektroden eindringen. Trotz ähnlicher Absorbanz sämtlicher Elektroden bei 327 und 338 nm, sind die IPCE bei einer Wellenlänge von 338 nm höher (siehe Abbildung 31). Dieser Unterschied ist auf die höhere Eindringtiefe der Photonen der Wellenlänge 338 nm zurückzuführen (Abbildung 69), wodurch ein Teil der Ladungsträger dichter am Rückkontakt generiert wird im Vergleich zu 327 nm, weshalb bei sämtlichen Elektroden eine geringfügig niedrigere Rekombinationswahrscheinlichkeit zu erwarten ist. Bei einer Wellenlänge von 370 nm ( $\alpha = 0,363 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  für eine dichte Anatasschicht)<sup>134</sup> absorbiert



die Elektrode mit zwei Schichten eine signifikant größere Lichtmenge als die Elektrode mit einer Schicht, während die Absorbanz der Mehrschichtelektroden nur geringfügig mit steigender Schichtenanzahl zunimmt. Eine Zunahme der Absorbanz mit steigender Schichtenanzahl entspricht basierend auf der Eindringtiefe der Photonen den Erwartungen, wobei die Elektrode mit vier Schichten zwar den Großteil der Wellenlänge absorbieren kann, aber dennoch nicht komplett (Abbildung 69). Die IPCE nimmt bei einer Erhöhung der Schichtenanzahl von eins auf zwei deutlich zu, bleibt bei einer Erhöhung auf drei Schichten auf einem ähnlichen Wert und nimmt bei einer weiteren Erhöhung auf vier Schichten erneut stärker ab. Die Erhöhung der IPCE bei einer Erhöhung der Schichtenanzahl von eins auf zwei lässt sich dadurch erklären, dass aufgrund der größeren Absorbanz eine größere Ladungsträgeranzahl in der Elektrode mit zwei Schichten generiert wird. Da bei der Elektrode mit drei Schichten nur eine geringfügig größere Ladungsträgeranzahl, aufgrund der geringfügig größeren Absorbanz, gebildet werden kann, ändert sich die IPCE auch nur geringfügig. Bei der Elektrode mit vier Schichten nimmt hingegen die IPCE im Vergleich zur Elektrode mit drei Schichten signifikant ab, welches dadurch erklärt werden kann, dass die Elektrode mit vier Schichten zwar geringfügig mehr Licht absorbiert, aber der Großteil der Ladungsträger in einer größeren Entfernung vom Rückkontakt generiert wird, wodurch eine höhere Rekombinationswahrscheinlichkeit vorliegt. Bei einer Wellenlänge von 385 nm ( $\alpha = 0,082 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  für eine dichte Anatasschicht)<sup>134</sup> nimmt die Absorbanz mit steigender Schichtenanzahl zu, während dies ebenfalls für die IPCE der Fall ist, wobei die Werte der Elektroden mit drei Schichten und mit vier Schichten ähnlich sind. Die Werte der IPCE bewegen sich mit steigender Schichtenanzahl auf eine Sättigung zu, trotz des weiteren Anstiegs der Absorbanz, da bei den Elektroden mit mehr als zwei Schichten (besonders bei der Elektrode mit vier Schichten) ein Großteil der Ladungsträger in hoher Entfernung vom Rückkontakt gebildet wird und somit die zunehmende Rekombinationswahrscheinlichkeit einen weiteren Anstieg der IPCE verhindert.

Um mit einer siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektrode einen möglichst hohen Photostrom erzielen zu können, ist somit die Filmdicke basierend auf der Eindringtiefe der Photonen einer monochromatischen Lichtquelle zu optimieren. Bei Wellenlängen mit hohen Absorptionskoeffizienten ist eine niedrige Filmdicke erforderlich, um die Ladungsträger möglichst dicht am Rückkontakt zu generieren, während bei Wellenlängen mit niedrigen

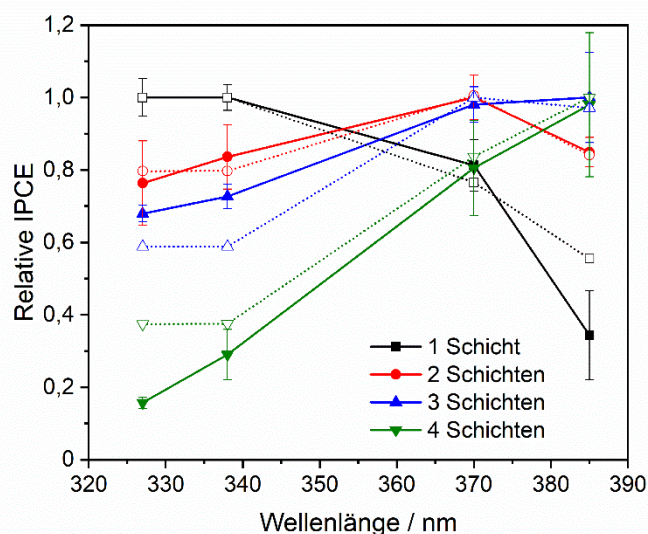
Absorptionskoeffizienten höhere Filmdicken vorteilhaft sind, um einen möglichst hohen Anteil des Lichts zu absorbieren.

SÖDERGREN *et al.*<sup>96</sup> haben ein Modell für mikroporöse Halbleiterfilme in photoelektrochemischen Zellen entwickelt, in dem angenommen wird, dass der Ladungstransport über Diffusion stattfindet und eine konstante Diffusionslänge vorliegt. Damit ist es möglich, die IPCE unter Bestrahlung durch den Elektrolyten zu beschreiben (Gleichung (38)).<sup>96</sup> In Gleichung (38) ist  $L$  die Diffusionslänge der Elektronen,  $d$  die Filmdicke und  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient.

$$\text{IPCE} = \frac{[L\alpha \cosh\left(\frac{d}{L}\right) + \sinh\left(\frac{d}{L}\right) - L\alpha e^{d\alpha}] L\alpha e^{-d\alpha}}{[1 - L^2\alpha^2] \cosh\left(\frac{d}{L}\right)} \quad (38)$$

Die experimentell bestimmten Werte der IPCE können über die Methode der kleinsten Quadrate mit dem in Gleichung (38) dargestellten Modell gefittet werden. Da hierfür die Absorptionskoeffizienten für dichte Anatasschichten<sup>134</sup> verwendet wurden, wurde dem Modell von SÖDERGREN *et al.*<sup>96</sup> ein Faktor vor  $\alpha$  hinzugefügt, um die mesoporöse Struktur der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden zu berücksichtigen. In Abbildung 70 sind die relativen IPCE-Werte, die experimentell bestimmt wurden, als Vergleich mit den Werten, die aus dem Fit mit dem Modell von SÖDERGREN *et al.*<sup>96</sup> stammen, dargestellt.



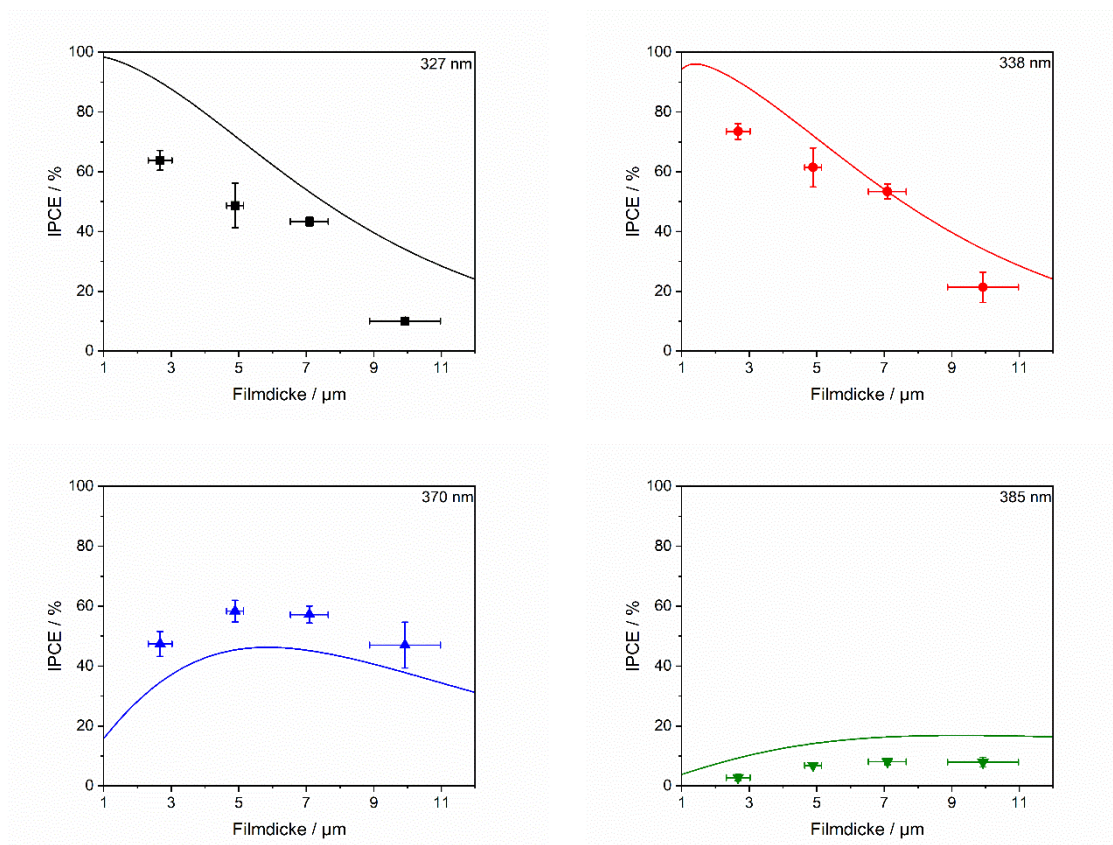


**Abbildung 70:** Relative IPCE-Werte, die experimentell (ausgefüllte Symbole) und über das Modell von SÖDERGREN *et al.*<sup>96</sup> (unausgefüllte Symbole) bestimmt wurden, bei einer Wellenlänge von 327, 338, 370 und 385 nm. Zum Erhalten der relativen Werte, wurden die IPCE sämtlicher Elektroden einer Wellenlänge durch die IPCE der aktivsten Elektrode geteilt. Die experimentellen Werte wurden in 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH mit 10 Vol.-% Methanol bei einem angelegten Potential von 0,5 V<sub>NHE</sub> bestimmt.<sup>125</sup>

Es lässt sich erkennen, dass das Modell die relativen IPCE-Werte bei den verschiedenen Bestrahlungswellenlängen für die Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier mit guter Übereinstimmung wiedergibt, wobei die größten Abweichungen bei den kürzeren Wellenlängen (327 und 338 nm) auftreten. Aus dem Fit ergibt sich für den Faktor vor  $\alpha$  ein Wert von 0,48, der sehr gut mit der durchschnittlichen Dichte der Elektroden relativ zum Bulk-Anatas (0,46) übereinstimmt. Für die Diffusionslänge der Elektronen wird aus dem Fit ein Wert von 5,7  $\mu\text{m}$  erhalten. LENG *et al.*<sup>135</sup> haben für die photoelektrochemische Wasseroxidation für die Diffusionslänge der Elektronen Werte zwischen 8,5 und 12,5  $\mu\text{m}$  ermittelt, die sich in der gleichen Größenordnung befinden wie der in dieser Arbeit bestimmte Wert. Die bei allen vier betrachteten Wellenlängen hohe Aktivität der Elektrode mit zwei Schichten bezogen auf die Aktivitäten der anderen Elektroden lässt sich somit über die ähnliche Filmdicke ( $4,89 \pm 0,25 \mu\text{m}$ ) im Vergleich zur Diffusionslänge der Elektronen erklären. Eine ebenfalls hohe Aktivität, die abgesehen von einer Wellenlänge von 385 nm niedriger als die der Elektrode mit zwei Schichten ist, liegt für die Elektrode mit drei Schichten vor. Die Filmdicke ist mit einem Wert von  $7,09 \pm 0,56 \mu\text{m}$  nur geringfügig höher als die Diffusionslänge der Elektronen. Die Elektrode mit vier Schichten weist hingegen bei den kürzeren Wellenlängen (327 und 338 nm) eine vergleichsweise niedrige Aktivität auf. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass die

Filmdicke ( $9,92 \pm 1,05 \mu\text{m}$ ) deutlich größer als die Diffusionslänge der Elektronen ist und aufgrund der hohen Absorptionskoeffizienten bei beiden Wellenlängen<sup>134</sup> ein Großteil der Ladungsträger in zu weiter Entfernung vom Rückkontakt generiert wird. Bei der Elektrode mit einer Schicht sind hingegen bei den längeren Wellenlängen (370 und 385 nm) niedrigere Aktivitäten im Vergleich zu den Elektroden mit zwei Schichten und mit drei Schichten zu beobachten. Da bei den Wellenlängen besonders niedrige Absorptionskoeffizienten<sup>134</sup> vorliegen, ist die Elektrode mit einer Schicht aufgrund einer Filmdicke von  $2,67 \pm 0,35 \mu\text{m}$  nicht in der Lage, genügend Licht zu absorbieren.

In Abbildung 71 sind die absoluten IPCE-Werte sämtlicher Elektroden in Abhängigkeit von der Filmdicke bei den vier betrachteten Wellenlängen (327, 338, 370 und 385 nm) inklusive des theoretischen Verlaufs der IPCE-Werte basierend auf dem Fit mit dem Modell von SÖDERGREN *et al.*<sup>96</sup> aufgetragen. Bei einer Wellenlänge von 370 nm sind basierend auf dem Modell kleinere IPCE im Vergleich zu den experimentellen Werten zu erwarten, während bei den drei weiteren Wellenlängen die über das Modell bestimmten Werte größer als die experimentell erhaltenen sind. Es lässt sich erkennen, dass in Abhängigkeit von der Filmdicke die Verläufe der IPCE-Werte der experimentellen Daten und der über das Modell erhaltenen Werte sehr gut übereinstimmen. Bei einer Wellenlänge von 327 nm nehmen die IPCE mit einer zunehmenden Filmdicke ab, während dieses ebenfalls für eine Bestrahlung mit 338 nm gilt. Unter Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 370 nm liegt eine basierend auf dem Modell optimale Filmdicke bei *ca.*  $5,9 \mu\text{m}$  vor, die nur geringfügig höher als die Diffusionslänge der Elektronen ( $5,7 \mu\text{m}$ ) ist, und somit im Bereich zwischen der Filmdicke der Elektroden mit zwei Schichten und mit drei Schichten liegt. Für die Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 385 nm werden sowohl aus den experimentellen Daten als auch über das Modell die niedrigsten IPCE im Vergleich der vier betrachteten Wellenlängen erhalten. Im betrachteten Filmdickenbereich ergibt sich für die Aktivitäten nach einem anfänglichen Anstieg eine Sättigung bei einer weiteren Erhöhung der Filmdicke.

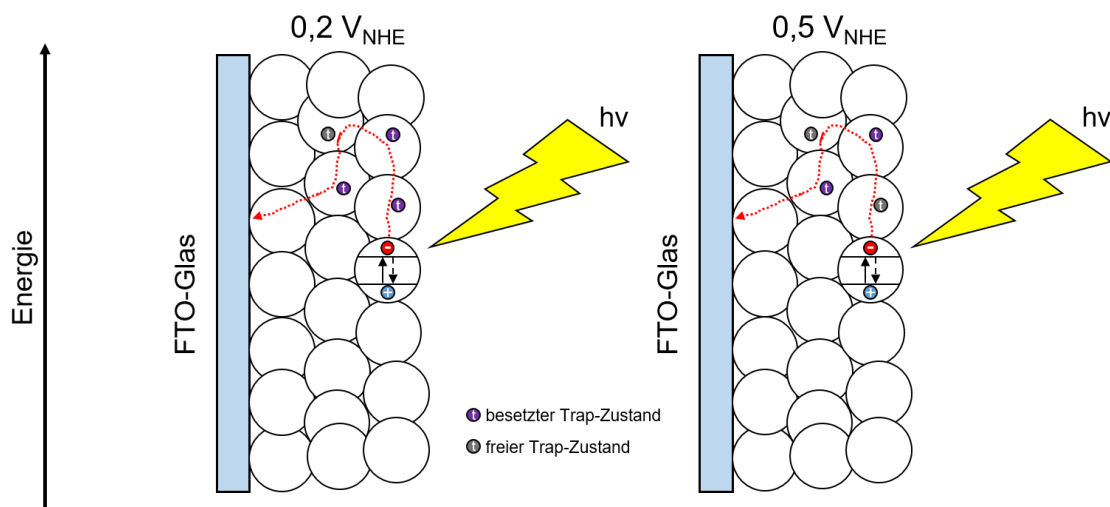


**Abbildung 71:** IPCE-Werte, die experimentell (Symbole) und über das Modell von SÖDERGREN *et al.*<sup>96</sup> (durchgezogene Linien) bestimmt wurden, bei einer Wellenlänge von 327, 338, 370 und 385 nm. Die experimentellen Werte wurden in  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH mit 10 Vol.-% Methanol bei einem angelegten Potential von  $0,5 \text{ V}_{\text{NHE}}$  bestimmt.<sup>125</sup>

Um den Effekt des Potentials zu untersuchen, wurden die IPCE ebenfalls bei einem angelegten Potential von  $0,2 \text{ V}_{\text{NHE}}$  bestimmt. Im Vergleich zu  $0,5 \text{ V}_{\text{NHE}}$  sind die IPCE bei den vier Wellenlängen (327, 338, 370 und 385 nm) für sämtliche Elektroden höher (siehe Abbildung 38). Dieser Effekt ist am stärksten ausgeprägt für die dickeren Elektroden (drei und vier Schichten) bei Bestrahlung mit 327 und 338 nm.

Das Anlegen eines anodischen Potentials führt dazu, dass Elektronen aus lokalisierten Zuständen entfernt werden, wobei diese dann als Traps für photogenerierte Elektronen dienen können, wodurch die Rekombination verlangsamt wird.<sup>150</sup> Darauf basierend sollten bei einem angelegten Potential von  $0,5 \text{ V}_{\text{NHE}}$  höhere IPCE erzielt werden. CORBY *et al.*<sup>151</sup> haben allerdings für  $\text{WO}_3$ -Elektroden gezeigt, dass mit zunehmendem anodischen Potential sowohl die Dichte als auch die Tiefe der Traps für die photogenerierten Elektronen zunimmt, was dazu führen kann, dass die Elektronenextraktion verlangsamt wird, da die Elektronen die Traps auf dem Weg zum Rückkontakt passieren müssen. Aus dem Fit der IPCE-Werte bei einem Potential von  $0,2 \text{ V}_{\text{NHE}}$  mit dem Modell von SÖDERGREN *et al.*<sup>96</sup>

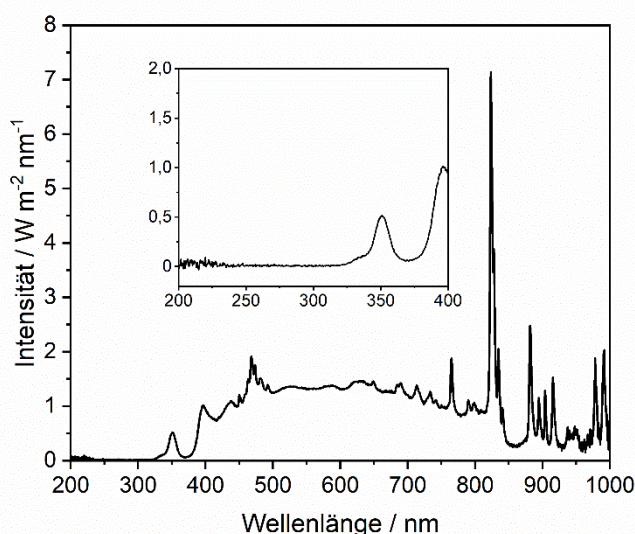
wird eine Diffusionslänge der Elektronen von 9,1  $\mu\text{m}$  erhalten, die größer ist als der bei einem Potential von  $0,5 V_{\text{NHE}}$  bestimmte Wert (5,7  $\mu\text{m}$ ). Somit lässt sich ebenfalls für die siebgedruckten  $\text{TiO}_2$ -Elektroden bestätigen, dass mit steigendem anodischen Potential der Elektronentransport zum Rückkontakt verlangsamt werden kann (Abbildung 72). Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt für die dickeren Elektroden bei Bestrahlung mit 327 und 338 nm, da aufgrund der hohen Absorptionskoeffizienten beider Wellenlängen<sup>134</sup> die Ladungsträger in großer Entfernung vom Rückkontakt generiert werden und somit viele Traps für photogenerierte Elektronen passieren müssen.



**Abbildung 72:** Schematische Darstellung der Bewegung der photogenerierten Elektronen zum Rückkontakt der siebgedruckten  $\text{TiO}_2$ -Elektroden bei einem angelegten Potential von  $0,2 V_{\text{NHE}}$  und  $0,5 V_{\text{NHE}}$  basierend auf den Beobachtungen von CORBY *et al.*<sup>151</sup>. Durch das Anlegen eines anodischen Potentials können Elektronen aus lokalisierten Zuständen (lila) entfernt werden, wodurch freie Traps für photogenerierte Elektronen (grau) entstehen. Auf dem Weg zum Rückkontakt wechselwirken die photogenerierten Elektronen mit den Traps und müssen diese passieren. Durch das Anlegen einer positiveren Spannung stehen mehr und tiefere Traps zur Verfügung, wodurch eine längere Zeit zum Erreichen des Rückkontakts benötigt wird.

Während die photoelektrochemische Aktivität der siebgedruckten  $\text{TiO}_2$ -Elektroden bei monochromatischer Bestrahlung stark von der Wellenlänge abhängig ist (siehe Abbildung 31), lässt sich bei polychromatischer Bestrahlung eine ähnliche Aktivität der Mehrschichtelektroden, die höher im Vergleich zur Elektrode mit einer Schicht ist, erkennen (siehe Abbildung 30). Die unterschiedlichen Resultate lassen sich mit Hilfe des Spektrums des verwendeten Solarsimulators erklären (Abbildung 73). Die IPCE der Elektrode mit einer Schicht sind bei den kürzeren Wellenlängen (327 und 338 nm) größer im Vergleich zu den Mehrschichtelektroden, während bei den längeren Wellenlängen (370 und 385 nm) die Mehrschichtelektroden eine ähnliche oder sogar höhere Aktivität

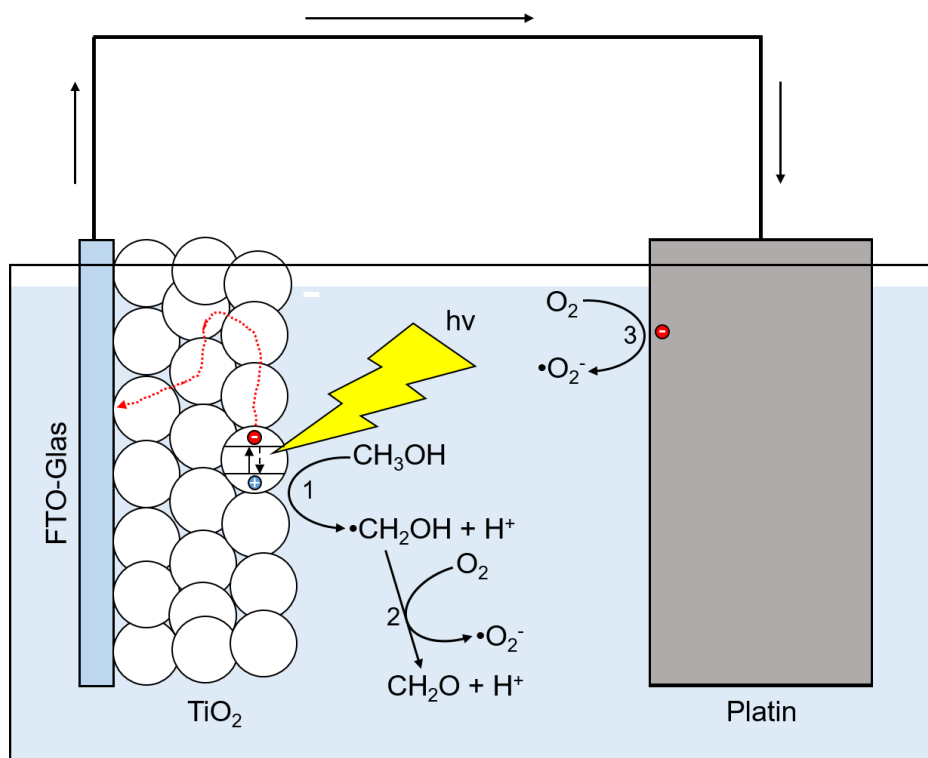
aufweisen. Als Umschlagpunkt lässt sich eine Wellenlänge von *ca.* 354 nm festlegen, die somit die Grenze zwischen höherer und niedrigerer Aktivität der Elektrode mit einer Schicht im Vergleich zu den Mehrschichtelektroden darstellt. Im Bereich zwischen 300 und 354 nm liegt eine Bestrahlungsstärke von  $6,5 \text{ W m}^{-2}$  vor, während diese im Bereich zwischen 354 und 390 nm  $11,0 \text{ W m}^{-2}$  beträgt. Der Beitrag von Wellenlängen, bei denen für die Elektrode mit einer Schicht eine höhere Aktivität zu erwarten ist, ist somit geringer, woraus resultiert, dass die Mehrschichtelektroden unter Bestrahlung mit dem Solarsimulator eine höhere Aktivität aufweisen.



**Abbildung 73:** Spektrum des verwendeten Solarsimulators. Die Daten wurden der Arbeit von HAISCH<sup>152</sup> entnommen.<sup>125</sup>

Um festzustellen, ob die durch die Bestrahlung der siebgedruckten  $\text{TiO}_2$ -Elektroden generierten Photoströme auf die Oxidation von Methanol zurückzuführen sind, wurden die Elektroden mit einer Schicht und mit vier Schichten unter Bestrahlung und im Dunkeln bei einem angelegten Potential von  $0,5 V_{\text{NHE}}$  untersucht und ebenfalls die gebildete Formaldehydmenge bestimmt. Im Dunkeln ist für beide Elektroden ein nur geringer und eher zu vernachlässigender Strom zu beobachten (siehe Abbildung 32), während die bestimmten Formaldehydmengen nicht signifikant vom reinen Elektrolyten abweichen (siehe Abbildung 34). Bei einem angelegten Potential von  $0,5 V_{\text{NHE}}$  ist ohne Bestrahlung keine Oxidation von Methanol zu erwarten, da bei einem pH-Wert von 13 ein Potential von  $0,68 V_{\text{NHE}}$ <sup>56</sup> für die Ein-Elektronen-Oxidation nötig ist. Die Bestrahlung mit einer 338 nm LED führt bei einem angelegten Potential von  $0,5 V_{\text{NHE}}$  dazu, dass bei beiden Elektroden ein Photostrom fließt (siehe Abbildung 33) und ebenfalls eine höhere Formaldehydmenge

im Vergleich zum reinen Elektrolyten detektiert wird (siehe Abbildung 35). Gleiches ist für die Bestrahlung mit dem Solarsimulator zu beobachten (siehe Abbildung 33 und Abbildung 35). Da ausschließlich unter Bestrahlung ein Strom fließt und Formaldehyd gebildet wird, kann bestätigt werden, dass dem Stromfluss eine photoelektrochemische Reaktion zugrunde liegt. Die Methanolkonzentration im Elektrolyten beträgt *ca.* 2,47 mol L<sup>-1</sup>, wodurch eine direkte Reaktion der Methanolmoleküle mit Löchern im Valenzband zum •CH<sub>2</sub>OH-Radikal erwartet werden kann (Abbildung 74, 1).<sup>80</sup> Da die photoelektrochemischen Messungen in der Anwesenheit von Luftsauerstoff durchgeführt wurden, erfolgt die Oxidation des •CH<sub>2</sub>OH-Radikals zu Formaldehyd über die Reaktion mit Sauerstoff (Abbildung 74, 2).<sup>17</sup> Die Elektronen, die von der Photoanode über den äußeren Stromkreis zur Gegenelektrode wandern, reduzieren gleichzeitig Sauerstoff unter der Bildung eines •O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Radikals (Abbildung 74, 3).

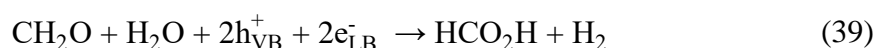


**Abbildung 74:** Mechanismus der photoelektrochemischen Methanoloxidation in 0,1 mol L<sup>-1</sup> KOH mit 10 Vol.-% Methanol mit einer siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektrode als Photoanode und einer Platingegenelektrode. Methanol wird direkt über Löcher im Valenzband zum •CH<sub>2</sub>OH-Radikal oxidiert (1), welches mit molekularem Sauerstoff unter Bildung von Formaldehyd reagiert (2). An der Gegenelektrode wird Sauerstoff reduziert, wodurch ein •O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Radikal gebildet wird (3).

Wie aus den CLV- und IPCE-Messungen zu erwarten ist (siehe Abbildung 30 und Abbildung 31), ist unter der Bestrahlung mit der 338 nm LED der Photostrom der Elektrode mit einer Schicht höher, während die Bestrahlung mit dem Solarsimulator zur Folge hat,



dass die Elektrode mit vier Schichten einen höheren Strom liefert (siehe Abbildung 33). Dementsprechend ist die Anzahl der geflossenen Elektronen bei der Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 338 nm bei der Elektrode mit einer Schicht höher, während die Bestrahlung mit dem Solarsimulator dazu führt, dass die Anzahl bei der Elektrode mit vier Schichten höher ist (siehe Abbildung 36). Unter zusätzlicher Berücksichtigung der gebildeten Formaldehydmengen (siehe Abbildung 36), können die FARADAYSchen Effizienzen berechnet werden (siehe Abbildung 37). Für ein zu Formaldehyd oxidiertes Methanolkölekül ist der Fluss eines Elektrons zu erwarten (Abbildung 74). Die Bestrahlung mit der 338 nm LED führt im Rahmen des Fehlerbereichs für beide Elektroden zur erwarteten Effizienz von 100 %. MESA *et al.*<sup>147</sup> haben für die photoelektrochemische Methanoloxidation mit Hämatitelektroden eine ebenfalls hohe FARADAYSche Effizienz von 96 % für die Formaldehydproduktion bestimmt, wodurch zu erkennen ist, dass aufgrund des erheblichen Methanolüberschusses Formaldehyd nicht weiteroxidiert wird. Aufgrund der Effizienzen ist somit davon auszugehen, dass bei der Bestrahlung mit der 338 nm LED bei beiden Elektroden ebenfalls Formaldehyd das Hauptprodukt ist. Für die Bestrahlung mit dem Solarsimulator sind die FARADAYSchen Effizienzen für beide Elektroden niedriger und liegen unterhalb von 70 %. WAHL *et al.*<sup>153</sup> haben beispielsweise für die Bestrahlung von Rutilelektroden mit einem Solarsimulator eine FARADAYSche Effizienz von 30 % ermittelt, die somit noch deutlich geringer ist. Die Verwendung des Solarsimulators führt somit dazu, dass Formaldehyd zwar das Hauptprodukt darstellt, aber nicht der komplette geflossene Strom auf dessen Bildung zurückgeführt werden kann. Es ist für sauerstofffreie Systeme für die photokatalytische Wasserstoffproduktion in Anwesenheit von Methanol bekannt, dass gebildete Formaldehydmoleküle weiter zu Ameisensäure und Wasserstoff umgesetzt werden können (Gleichung (39)).<sup>154</sup> Unter der Annahme, dass Formaldehyd ebenfalls in Anwesenheit von Luftsauerstoff zu Ameisensäure oxidiert werden kann, kann die verringerte FARADAYSche Effizienz im Vergleich zur Bestrahlung mit der 338 nm LED erklärt werden, da ein Teil des geflossenen Stroms auf die Bildung von Ameisensäure zurückgeführt werden kann.



Obwohl trotz der fortschreitenden Formaldehydproduktion die meisten Adsorptionsplätze auf der Photokatalysatoroberfläche mit Methanolkölekülen besetzt sein sollten, ist dennoch die Oxidation von Formaldehyd als zusätzlicher Prozess zu erwarten. Die

Reaktionsraten  $r$  der Methanol- (Gleichung (40)) bzw. Formaldehydoxidation (Gleichung (41)) sind abhängig von den Konzentrationen  $c$  der an der Reaktion beteiligten Spezies und den Geschwindigkeitskonstanten des Löcherfangens  $k_{LF}$ . Aus dem Verhältnis beider Reaktionsraten (Gleichung (42)) lässt sich ermitteln, welche Spezies bevorzugt oxidiert wird. Da für beide Raten eine identische Konzentration von Löchern betrachtet wird, ist das Verhältnis ausschließlich von der Methanol- bzw. Formaldehydkonzentration und den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten des Löcherfangens abhängig.

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_{\text{LF,CH}_3\text{OH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot c_{\text{h}^+} \quad (40)$$

$$r_{\text{CH}_2\text{O}} = k_{\text{LF,CH}_2\text{O}} \cdot c_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot c_{\text{h}^+} \quad (41)$$

$$\frac{r_{\text{CH}_3\text{OH}}}{r_{\text{CH}_2\text{O}}} = \frac{k_{\text{LF,CH}_3\text{OH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot c_{\text{h}^+}}{k_{\text{LF,CH}_2\text{O}} \cdot c_{\text{CH}_2\text{O}} \cdot c_{\text{h}^+}} = \frac{k_{\text{LF,CH}_3\text{OH}} \cdot c_{\text{CH}_3\text{OH}}}{k_{\text{LF,CH}_2\text{O}} \cdot c_{\text{CH}_2\text{O}}} \quad (42)$$

Für die Elektrode mit einer Schicht wurde beispielsweise nach der Bestrahlung mit dem Solarsimulator für 10 Minuten eine Formaldehydkonzentration von *ca.* 448  $\mu\text{mol L}^{-1}$  detektiert. Aufgrund der geringen produzierten Formaldehydkonzentration ändert sich die anfängliche Methanolkonzentration von 2,47  $\text{mol L}^{-1}$  nicht signifikant. Unter der Berücksichtigung der Geschwindigkeitskonstanten des Löcherfangens (Tabelle 5) und Gleichung (42) ergibt sich ein Verhältnis von 2489,92. Anhand der Konzentrationen beider Substanzen im Elektrolyten ist somit eine bevorzugte Methanoloxidation zu erwarten. Für Formaldehyd würde eine höhere Rate erst dann vorliegen, sobald das Konzentrationsverhältnis von Methanol zu Formaldehyd im Elektrolyten geringer als 2,21 ist. Da gebildete Formaldehydmoleküle zunächst von der Oberfläche der Elektrode desorbieren müssen, bevor weitere Methanolkoleküle adsorbieren können,<sup>155</sup> ist es somit möglich, dass das Verhältnis von 2,21 unterschritten wird und Formaldehyd mit einer höheren Rate oxidiert wird.

**Tabelle 5:** Geschwindigkeitskonstanten des Löcherfangens von Methanol und Formaldehyd.<sup>156</sup>

Substanz	$k_{\text{LF}} / \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Methanol	$1,4 \cdot 10^9$
Formaldehyd	$3,1 \cdot 10^9$



CHIARELLO *et al.*<sup>157</sup> konnten beispielsweise zeigen, dass für die photokatalytische Methanoloxidation in der Anwesenheit von TiO<sub>2</sub> Formaldehyd, Ameisensäure und CO<sub>2</sub> als Hauptprodukte der Oxidation detektiert werden können. Aufgrund der höheren Photoströme bei der Verwendung des Solarsimulators im Vergleich zur 338 nm LED ist somit davon auszugehen, dass ebenfalls eine größere Formaldehydmenge zu weiteren Produkten (Ameisensäure oder CO<sub>2</sub>) oxidiert wird, wodurch die Bestrahlung mit dem Solarsimulator zu geringeren FARADAYschen Effizienzen in Bezug auf die Formaldehydproduktion führt.

## 5.2 MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle

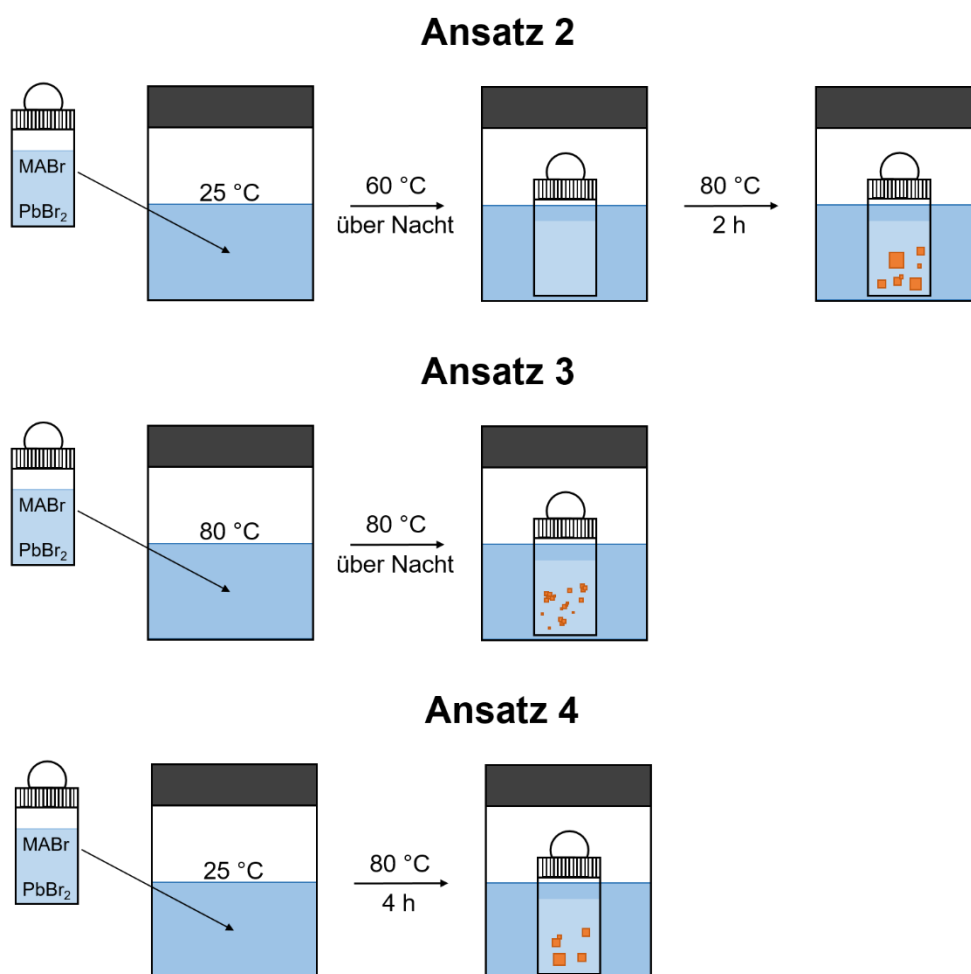
### 5.2.1 Vergleich der Syntheseansätze

Für die Synthese der Perowskit-Einkristalle wurden vier verschiedene Ansätze der inverse-Temperatur-Kristallisationsmethode<sup>27</sup> betrachtet. In den Ansätzen 2, 3 und 4 wurden das gleiche Lösungsmittel (DMF) und die gleichen Konzentrationen der Edukte verwendet, wobei lediglich das Temperaturprogramm variiert wurde (Abbildung 75). SAIDAMINOV *et al.*<sup>27</sup> haben berichtet, dass das Erhitzen einer äquimolaren Lösung von MABr und PbBr<sub>2</sub> in DMF von Raumtemperatur auf 80 °C dazu führt, dass MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle gebildet werden, wobei pro Reaktionsgefäß maximal fünf Einkristalle erhalten wurden. Ansatz 4 entspricht weitestgehend der Synthesevorschrift von SAIDAMINOV *et al.*<sup>27</sup>, wobei lediglich die Reaktionsdauer um eine Stunde und das Reaktionsvolumen um 1 mL erhöht wurden. Da bei Ansatz 4 vier größere Einkristalle/Agglomerate erhalten wurden (siehe Abbildung 39), lässt sich die Reproduzierbarkeit der Resultate von SAIDAMINOV *et al.*<sup>27</sup> gut bestätigen. Bei Ansatz 3 wurde das Heizbad vor dem Hinzufügen der Wachstumslösung auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt, wodurch sich eine große Anzahl von kleinen Einkristallen bildete, die teilweise als Agglomerate vorliegen (siehe Abbildung 39). In einem System ist die Keimbildungsrate  $J_k$  abhängig von der Keimbildungsarbeit  $W^*$ , der Boltzmann-Konstante  $k_B$ , der absoluten Temperatur  $T$  und einem präexponentiellen Faktor  $A_k$  (Gleichung (43)).<sup>158</sup> Da bei Ansatz 3 das Heizbad vorher auf 80 °C erhitzt wurde, ist somit im Vergleich zu Ansatz 4 eine höhere Keimbildungsrate zu erwarten, was die große Anzahl kleiner Einkristalle erklärt, die bei diesen Synthesebedingungen erhalten wurden.

$$J_k = A_k \cdot e^{\frac{-W^*}{k_B T}} \quad (43)$$

Bei Ansatz 2 wurden teils größere Einkristalle im Vergleich zu Ansatz 4 erhalten (siehe Abbildung 39). Dieses ist darauf zurückzuführen, dass zunächst über Nacht eine Temperatur von 60 °C gehalten wurde, die zu einer niedrigeren Keimbildungsrate führen sollte, wodurch weniger und größere Einkristalle zu erwarten sind. Das zusätzliche Entstehen von kleineren Einkristallen und die insgesamt größere Anzahl im Vergleich zu Ansatz 4 sind möglicherweise auf eine erhöhte Keimbildungsrate beim Erhöhen der Temperatur von 60 °C auf 80 °C zurückzuführen.

Um große Einkristalle zu erhalten, ist es somit von Vorteil die Wachstumslösung beginnend bei Raumtemperatur zu erhitzen und eine niedrigere Temperatur als 80 °C über Nacht zu halten, bevor ein abschließendes Erhitzen auf 80 °C erfolgt. Es ist zusätzlich möglich, die erhaltenen Einkristalle in einer frischen Wachstumslösung weiter wachsen zu lassen, wie es bereits von SAIDAMINOV *et al.*<sup>27</sup> gezeigt wurde.



**Abbildung 75:** Schematische Darstellung der einzelnen Schritte der Synthese der Perowskit-Einkristalle nach den Ansätzen 2, 3 und 4. Die Synthesevorschriften des jeweiligen Ansatzes sind in Abschnitt 3.2 dargestellt.

Bei Ansatz 1 wurden im Vergleich zu den anderen drei Ansätzen das Lösungsmittel (DMSO/DMF 3:2) und die Konzentrationen der Edukte geändert, während zusätzlich keine Filtration vor dem Erhitzen der Wachstumslösung durchgeführt wurde. Dabei wurde eine große Anzahl an Einkristallen mit einer breiten Größenverteilung erhalten (siehe Abbildung 39). Im Gegensatz zu Ansatz 2 konnte nach dem Erhitzen über Nacht auf 60 °C eine Kristallisation beobachtet werden, die möglicherweise darauf zurückgeführt werden kann, dass die Wachstumslösung nicht filtriert wurde. Somit kann durch die Verwendung von DMSO/DMF (3:2) als Lösungsmittel und durch einen Verzicht auf das Filtrieren der Wachstumslösung die größte Menge großer Einkristalle erhalten werden. Interessanterweise haben SAIDAMINOV *et al.*<sup>27</sup> berichtet, dass mit DMSO als Lösungsmittel keine MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle erhalten werden können, während LOZHINA *et al.*<sup>159</sup> MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle in purem DMSO synthetisieren konnten. Da in dieser Arbeit in einem Gemisch aus DMSO und DMF Einkristalle erhalten wurden, lässt sich vermuten, dass die Anwesenheit von DMSO keinen negativen Effekt auf den Kristallisationsprozess zeigen sollte.

Für sämtliche Einkristalle kann bestätigt werden, dass durch die inverse-Temperatur-Kristallisationsmethode<sup>27</sup> ausschließlich die kubische MAPbBr<sub>3</sub>-Struktur vorliegt (siehe Abbildung 40 und Abbildung 41). Die Phasenreinheit der Einkristalle entspricht den Erwartungen, da dies für die angewendete Synthesemethode bereits mehrfach gezeigt werden konnte.<sup>27,99,159</sup>

MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle zeigen bei einer Temperatur von 1,4 K eine charakteristische Photolumineszenz bei *ca.* 2,25 eV, die der Rekombination von freien Exzitonen zugeschrieben werden kann.<sup>159</sup> Für die Einkristalle sämtlicher Ansätze lässt sich die erwartete Photolumineszenz im Bereich von *ca.* 2,25 eV bei einer Temperatur von 5 K beobachten (siehe Abbildung 42). Die Photolumineszenz-Spektren der Einkristalle, die über die Ansätze 1 und 2 synthetisiert wurden, können in einem Bereich zwischen 2,1 und 2,3 eV mit vier Gauß-Funktionen gefittet werden, während die Ansätze 3 und 4 dazu führen, dass für den Fit sechs bzw. fünf Funktionen berücksichtigt werden müssen (siehe Abbildung 43). Die Banden, die bei niedrigeren Energien im Vergleich zur Hauptbande (*ca.* 2,25 eV) liegen, wurden von LOZHINA *et al.*<sup>159</sup> lokalisierten Exzitonen in Defektzuständen zugeschrieben. Da relativ zur Hauptbande der Beitrag der Nebenbanden bei den Ansätzen 2 und 4 im Vergleich zu Ansatz 1 höher ist und bei Ansatz 3 ein weiterer

Peak blauverschoben auftritt, lässt sich den Einkristallen, die nach Ansatz 1 synthetisiert wurden aufgrund einer niedrigeren Anzahl von Defekten die höchste Qualität zuschreiben.

### 5.2.2 Effekt des Dotierens

Im Bereich der Photokatalyse ist das Dotieren des Katalysators mit Übergangsmetallkationen eine herkömmliche Methode, mit der eine Steigerung der photokatalytischen Aktivität erzielt werden kann.<sup>160,161</sup> Das optimale Dotierungsverhältnis ist abhängig von der Partikelgröße des Photokatalysators und liegt bei unterhalb von 1 %.<sup>162</sup> Beim Vergleich mit dem Dotieren von Silicium-Einkristallen, bei dem die Mengen der Dotanden im Regelfall im ppm-Bereich liegen, lässt sich erkennen, dass für das Dotieren von Photokatalysatoren deutlich größere Mengen des Dotanden berücksichtigt werden. Auch für das Dotieren von MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristallen, werden deutlich größere Mengen des Dotanden im Vergleich zu Silicium-Einkristallen betrachtet. NAYAK *et al.*<sup>63</sup> haben beispielsweise mit Bi<sup>3+</sup>-Kationen dotierte MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle mit einem Dotandengehalt in der Wachstumslösung von bis zu 10 % untersucht. Für MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle werden höhere Dotandenmengen betrachtet, da das Ziel des Dotierens ein Interagieren des Dotanden ist. Von NAYAK *et al.*<sup>63</sup> konnte so beobachtet werden, dass die Bi<sup>3+</sup>-Kationen einen negativen Einfluss auf die Photolumineszenz-Lebensdauer haben. Bei Silicium-Einkristallen gilt das Dotieren hingegen dem Erhöhen der elektrischen Leitfähigkeit. Dabei werden Atome mit fünf Außenelektronen, wie z. B. Phosphor, oder mit drei Außenelektronen, wie z. B. Bor, eingeführt. Das Dotieren mit Phosphor führt dazu, dass Elektronen vorliegen, die leichter ins Leitungsband angeregt werden können, während das Dotieren von Bor zur Folge hat, dass Löcher im Valenzband vorliegen, wodurch die Mobilität der Elektronen im Valenzband erhöht wird. Beim Dotieren von Silicium-Einkristallen sind somit nicht die Dotieratome selbst entscheidend, sondern die höhere beziehungsweise geringere Anzahl von Außenelektronen, wodurch im Vergleich zu MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristallen deutlich geringere Dotandenmengen verwendet werden.

Da die über Ansatz 1 synthetisierten Einkristalle die niedrigste Anzahl von Defekten aufweisen, wurden über diesen Syntheseansatz ebenfalls die dotierten Einkristalle hergestellt. Für das Dotieren wurde der Wachstumslösung AgBr hinzugefügt und der PbBr<sub>2</sub>-Gehalt entsprechend gesenkt. Durch das Platzieren von Ag<sup>+</sup>-Kationen auf Pb<sup>2+</sup>-Positionen ist zusätzlich die Bildung von Br<sup>-</sup>-Leerstellen zu erwarten. Ag<sup>+</sup>-Kationen

wurden als Dotand ausgewählt, da beispielsweise für  $\text{TiO}_2$  bereits gezeigt werden konnte, dass eine Dotierung mit  $\text{Ag}^+$ -Kationen einen positiven Einfluss auf die photokatalytischen Eigenschaften hat.<sup>163</sup>

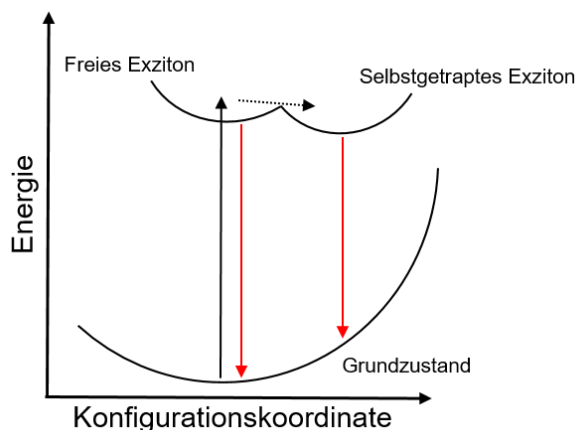
Sowohl mit als auch ohne Dotierung wurde bei der Synthese eine große Anzahl von größeren Einkristallen mit einer breiten Größenverteilung erhalten (siehe Abbildung 44). Auf den eigentlichen Kristallisationsprozess scheint die Anwesenheit von  $\text{AgBr}$  somit keinen Einfluss zu haben. Dies entspricht den Resultaten von ABDELHADY *et al.*<sup>99</sup>, da beim Dotieren von  $\text{MAPbBr}_3$ -Einkristallen mit  $\text{In}^{3+}$ -,  $\text{Au}^{3+}$ - und  $\text{Bi}^{3+}$ -Kationen Einkristalle mit ähnlichen Größen im Vergleich zum undotierten Einkristall erhalten wurden.

Beim Dotieren ist es von zentraler Bedeutung, dass sich neben der Hauptphase (kubische  $\text{MAPbBr}_3$ -Struktur) keine Nebenphasen, die im Zusammenhang mit dem Dotanden stehen, bilden. Da sich in den Diffraktogrammen der undotierten und dotierten Einkristalle (siehe Abbildung 45) ausschließlich Reflexe befinden, die der kubischen  $\text{MAPbBr}_3$ -Struktur entsprechen, kommt es durch die Anwesenheit von  $\text{AgBr}$  nicht zur Bildung von Nebenphasen. Gleiches wurde von ABDELHADY *et al.*<sup>99</sup> für das Dotieren von  $\text{MAPbBr}_3$ -Einkristallen mit  $\text{In}^{3+}$ -,  $\text{Au}^{3+}$ - und  $\text{Bi}^{3+}$ -Kationen beobachtet. NAYAK *et al.*<sup>63</sup> konnten für mit  $\text{Bi}^{3+}$ -Kationen dotierte  $\text{MAPbBr}_3$ -Einkristalle feststellen, dass sogar bei einer Dotandengehalt in der Wachstumslösung von 10 % keine Nebenphasen auftreten. Da für die mit  $\text{Ag}^+$ -Kationen dotierten Einkristalle dieser Arbeit eine deutlich geringere Dotierung zu erwarten ist (Verhältnis von  $\text{Pb}^{2+}$  zu  $\text{Ag}^+$  in der Wachstumslösung *ca.* 83:1) entsprechen phasenreine Einkristalle den Erwartungen.

Beim Vergleich der undotierten mit den dotierten Einkristallen lassen sich basierend auf dem Absorptionsbeginn keine signifikanten Unterschiede erkennen (siehe Abbildung 46). Gleiches konnte für  $\text{MAPbBr}_3$ -Einkristalle festgestellt werden, die mit  $\text{In}^{3+}$ - und  $\text{Au}^{3+}$ -Kationen dotiert wurden,<sup>99</sup> während das Dotierten mit  $\text{Bi}^{3+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Kationen zu einer Verschiebung des Absorptionsbeginns führt.<sup>63,99,164</sup>  $\text{Ag}^+$ -Kationen zeigen als Dotand somit ein ähnliches Verhalten wie  $\text{In}^{3+}$ - und  $\text{Au}^{3+}$ -Kationen. Die über eine TAUC-Auftragung basierend auf dem Kontinuum-Teil der Absorbanzspektren erhaltenen Bandlücken der undotierten (2,27 eV) und dotierten (2,29 eV) Einkristalle (siehe Abbildung 48) weichen nur geringfügig voneinander ab und stimmen gut mit dem von NAYAK *et al.*<sup>63</sup> bestimmten Wert für undotierte  $\text{MAPbBr}_3$ -Einkristalle von 2,31 eV überein. Für mit  $\text{Bi}^{3+}$ -Kationen

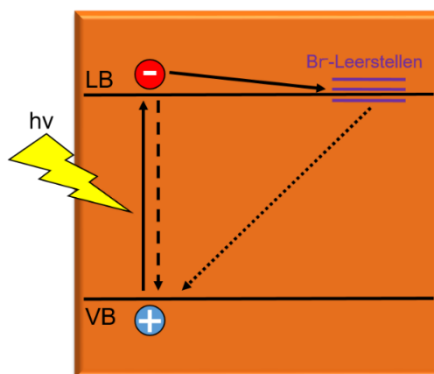
dotierte MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle (Dotandengehalt in der Wachstumslösung zwischen 1 und 10 %) konnte von NAYAK *et al.*<sup>63</sup> im Vergleich zum undotierten Einkristall kein signifikanter Einfluss auf die Bandlücke beobachtet werden, was gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt. LI *et al.*<sup>164</sup> konnten für Zn<sup>2+</sup>-dotierte MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle zeigen, dass die Bandlücke im Vergleich zum undotierten Einkristall größer ist, was auf eine kleinere Elementarzelle aufgrund des kleineren Radius der Zn<sup>2+</sup>-Kationen im Vergleich zu den Pb<sup>2+</sup>-Kationen zurückgeführt wurde. Da die Radien von Bi<sup>3+</sup>-Kationen und Pb<sup>2+</sup>-Kationen deutlich ähnlicher sind,<sup>99,165</sup> kann der von NAYAK *et al.*<sup>63</sup> nicht beobachtete Einfluss der Bi<sup>3+</sup>-Dotierung auf die Bandlücke darauf zurückgeführt werden. Aufgrund von ebenfalls ähnlichen Radien der Ag<sup>+</sup>- und Pb<sup>2+</sup>-Kationen<sup>165</sup> sind somit für die dotierten Einkristalle dieser Arbeit keine signifikanten Änderungen in der Elementarzelle und daraus folgend auch keine Änderungen in der Bandlücke zu erwarten.

Durch das Dotieren mit Ag<sup>+</sup>-Kationen findet keine signifikante Verschiebung der charakteristischen Photolumineszenz bei 5 K statt, wobei die Intensität des dotierten Einkristalls geringfügig niedriger ist im Vergleich zum undotierten Einkristall (siehe Abbildung 49). Die Halbwertsbreite der Bande bei *ca.* 2,25 eV nimmt hingegen durch das Dotieren zu, welches ebenfalls für die Intensität des Peaks bei *ca.* 2,20 eV gilt. Um dieses Verhalten erklären zu können, sind der Absorptionsprozess und die auftretenden Lumineszenz-Prozesse von entscheidender Bedeutung. Die Absorption von Licht führt zu einer Anregung aus dem Grundzustand, woraus die Bildung von freien Exzitonen (Abbildung 76) und freien Ladungsträgern resultiert.<sup>166</sup> Die Emission von freien Exzitonen ist für MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle bei 2,25 eV zu beobachten,<sup>159</sup> wodurch die Peaks bei *ca.* 2,25 eV der undotierten und dotierten Einkristalle durch freie Exzitonen verursacht werden. Die Banden im Bereich von 2,20 eV können hingegen in Defekten lokalisierten Exzitonen zugeschrieben werden,<sup>159</sup> woraus geschlossen werden kann, dass beim dotierten Einkristall eine höhere Anzahl von Defekten vorliegt.



**Abbildung 76:** Konfigurationskoordinatenmodell für MAPbBr<sub>3</sub>. Die Anregung (schwarz) aus dem Grundzustand führt zur Bildung von freien Exzitonen, die selbstgetrappt werden können oder Licht emittieren (rot). Bei den selbstgetrappten Exzitonen ist ebenfalls durch eine Emission (rot) die Rückkehr zum Grundzustand möglich, wobei auch eine Rückkehr zum freien Exziton erfolgen kann.<sup>166</sup>

Im Vergleich zu den Photolumineszenz-Spektren bei 5 K (siehe Abbildung 49) lassen sich bei Raumtemperatur deutlich breitere Peaks erkennen, wobei sowohl für die undotierten als auch für die dotierten Einkristalle ein Hauptpeak mit einer Schulter vorliegt (siehe Abbildung 50). WANG *et al.*<sup>167</sup> haben dem Hauptpeak und der Schulter des Photolumineszenz-Spektrums von MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristallen bei Raumtemperatur den Band-zu-Band-Übergang bzw. die Rekombination in Traps (Br<sup>-</sup>-Leerstellen) zugeschrieben (Abbildung 77). Die Zustände von Br<sup>-</sup>-Leerstellen befinden sich im Allgemeinen innerhalb beziehungsweise geringfügig unterhalb des Leitungsbands.<sup>168</sup> Aufgrund der stärkeren Ausprägung der Schulter beim dotierten Einkristall lässt sich somit eine erhöhte Anzahl von Br<sup>-</sup>-Leerstellen im Vergleich zum undotierten Einkristall erkennen.



**Abbildung 77:** Schematische Darstellung der Lumineszenz-Prozesse nach der Anregung eines MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalls bei Raumtemperatur nach den Erklärungen der Übergänge von WANG *et al.*<sup>167</sup>. Nach der Anregung von Elektronen ins Leitungsband (durchgezogene Linie), kann die direkte Rekombination (gestrichelte Linie) der Ladungsträger erfolgen. Es ist ebenfalls möglich, dass die Rekombination der Ladungsträger über Trap-Zustände erfolgt (gepunktete Linie), die aus Br<sup>-</sup>-Leerstellen resultieren.

Neben einer unterschiedlichen Form der Spektren unterscheiden sich die undotierten und die dotierten Einkristalle ebenfalls in der Lebensdauer der Photolumineszenz, wobei diese durch das Dotieren niedriger ist (Abbildung 51 und Abbildung 52). NAYAK *et al.*<sup>63</sup> haben für mit  $\text{Bi}^{3+}$ -Kationen dotierte  $\text{MAPbBr}_3$ -Einkristalle gezeigt, dass unabhängig vom Dotandengehalt in der Wachstumslösung im Bereich zwischen 1 und 10 % die Photolumineszenz im Vergleich zum undotierten Einkristall schneller abklingt, welches gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt. Der negative Effekt der  $\text{Bi}^{3+}$ -Dotierung auf die Lebensdauer der Photolumineszenz wurde von NAYAK *et al.*<sup>63</sup> auf das Entstehen von Defekten durch die Dotierung zurückgeführt, welches eine erleichterte nicht strahlende Rekombination zur Folge hat. Diese Defekte wurden von NAYAK *et al.*<sup>63</sup> auf Intra-Band-Zustände zurückgeführt, die als Rekombinationszentren dienen. Für das Dotieren der  $\text{Pb}^{2+}$ -Position mit  $\text{Ag}^+$ -Kationen, werden  $\text{Ag}$ -Zustände nur innerhalb des Valenzbands erzeugt, wodurch die geringere Lebensdauer der Photolumineszenz des dotierten Einkristalls damit nicht erklärt werden kann. Da allerdings die Bildung von  $\text{Br}^-$ -Leerstellen erwartet werden kann, wie es aus den Photolumineszenz-Spektren zu erkennen ist, ist zu vermuten, dass deren Zustände, die innerhalb der Bandlücke liegen können,<sup>168</sup> als Rekombinationszentren fungieren und eine geringere Lebensdauer der Photolumineszenz zur Folge haben.

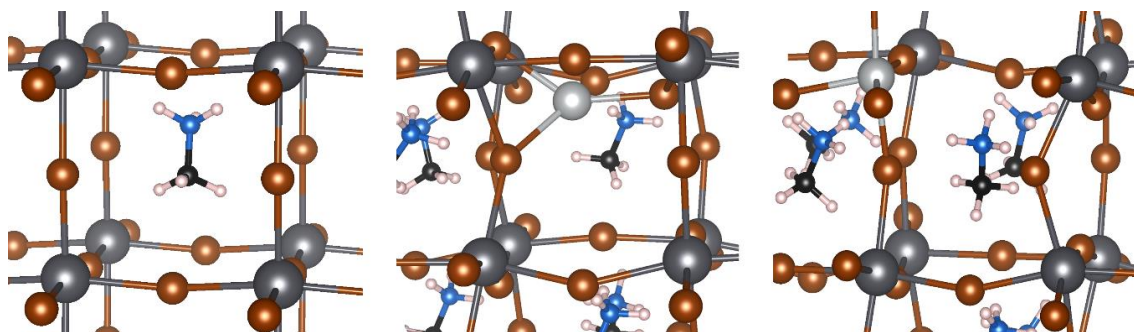
Die Computermodellierungen zeigen, dass die  $\text{Ag}^+$ -Kationen bevorzugt die  $\text{Pb}^{2+}$ -Position im Vergleich zur  $\text{MA}^+$ -Position besetzen (siehe Kapitel 4.2.2). Ein weiteres Argument für das bevorzugte Besetzen der  $\text{Pb}^{2+}$ -Position wird über den GOLDSCHMIDT'schen Toleranzfaktor  $t_G$  (Gleichung (44)), der vom Radius des A-Kations  $r_A$  ( $\text{MA}^+$  oder  $\text{Ag}^+$ ), vom Radius des B-Kations  $r_B$  ( $\text{Pb}^{2+}$  oder  $\text{Ag}^+$ ) und vom Radius des X-Anions  $r_X$  ( $\text{Br}^-$ ) abhängt, erhalten, wobei dieser im Bereich zwischen 0,8 und 1,0 liegen soll.<sup>169</sup>

$$t_G = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_B + r_X)} \quad (44)$$

Unter der Berücksichtigung der jeweiligen Ionenradien,<sup>165</sup> wird für  $\text{Ag}^+$ -Kationen in der  $\text{MA}^+$ -Position ein Wert von 0,7 erhalten, während dieser für  $\text{Ag}^+$ -Kationen in der  $\text{Pb}^{2+}$ -Position 0,94 beträgt (siehe Abbildung 53). Somit führt ausschließlich das Dotieren der  $\text{Pb}^{2+}$ -Position zu einem Wert der innerhalb des Toleranzbereichs liegt. Das bevorzugte Besetzen der  $\text{Pb}^{2+}$ -Position ist von zentraler Bedeutung, da beim Dotieren der  $\text{MA}^+$ -Position keine Bildung von  $\text{Br}^-$ -Leerstellen erwartet werden würde. Somit entspricht die

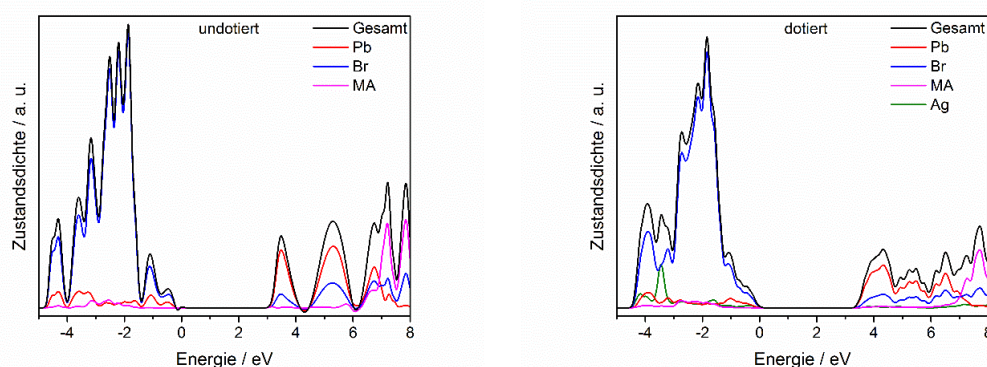


über die Photolumineszenz-Spektren erhaltene erhöhte Anzahl von Br<sup>-</sup>-Leerstellen beim dotierten Einkristall den Erwartungen.



**Abbildung 53:** Optimierte Geometrien von MAPbBr<sub>3</sub> (links), MA<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>PbBr<sub>3</sub> (Mitte) und MAAg<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>Br<sub>3-x</sub> (rechts). Die farbigen Kugeln stellen folgende Elemente dar: grau: Pb, blau: N, weiß: H, schwarz: C, braun: Br, silber: Ag. Einige MA<sup>+</sup>-Kationen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Zusätzlich zeigen die Computermodellierungen, dass sowohl für die undotierte als auch für die dotierte Struktur das Valenzband hauptsächlich aus Br-Zuständen besteht, während das Leitungsband hauptsächlich aus Pb-Zuständen (unterer Teil) und MA-Zuständen (oberer Teil) gebildet wird (siehe Abbildung 54), welches gut mit den Angaben von BUTLER *et al.*<sup>62</sup> übereinstimmt. Bereits vorher konnte von BRIVIO *et al.*<sup>170</sup> festgestellt werden, dass die MA-Zustände weder zum oberen Teil des Valenzbands noch zum unteren des Leitungsbands beitragen, welches den Resultaten dieser Arbeit entspricht. Die Ag-Zustände tragen hauptsächlich zum unteren Valenzband bei (siehe Abbildung 54), wodurch sich kein Einfluss auf die Bandlücke der Einkristalle erwarten lässt.



**Abbildung 54:** Zustandsdichten der undotierten MAPbBr<sub>3</sub>-Struktur (links) und von MAAg<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>Br<sub>3-x</sub> (rechts).

ABDELHADY *et al.*<sup>99</sup> konnten für das Dotieren von MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristallen zeigen, dass In<sup>3+</sup>- und Au<sup>3+</sup>-Kationen tiefe und lokalisierte Zustände innerhalb der Bandlücke bilden, die nicht interagieren können, wodurch kein Effekt auf die Größe der Bandlücke verursacht

werden kann. Das Dotieren mit  $\text{Bi}^{3+}$ -Kationen hat hingegen zur Folge, dass Zustände in der Nähe der Leitungsbandkante gebildet werden, wodurch eine Interaktion möglich ist.<sup>99</sup> ABDELHADY *et al.*<sup>99</sup> haben daraus geschlussfolgert, dass die interagierenden Zustände zu einer Verringerung der Bandlücke führen, wobei NAYAK *et al.*<sup>63</sup> gezeigt haben, dass dieses eine Fehlinterpretation ist. Da die  $\text{Ag}^+$ -Kationen Zustände bilden, die nicht interagieren können, lässt sich ein ähnliches Verhalten wie beim Dotieren mit  $\text{In}^{3+}$ - und  $\text{Au}^{3+}$ -Kationen beobachten.

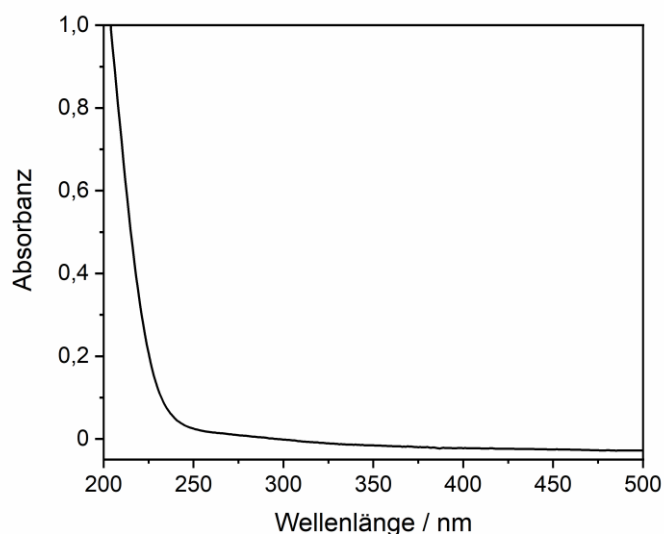
Basierend auf den Zustandsdichten (siehe Abbildung 54) beträgt die Bandlücke für das undotierte Material 3,1 eV, wobei für die dotierte Struktur ein Wert von 3,4 eV (Dotierung 12,5 %) erhalten wird (siehe Kapitel 4.2.2). Der geringfügig höhere Wert nach der Dotierung ist möglicherweise auf die veränderten Pb–Br–Pb-Bindungswinkel durch den Einbau des Dotanden zurückzuführen. AMAT *et al.*<sup>171</sup> konnten unter anderem zeigen, dass durch die Neigung der  $\text{PbBr}_6$ -Oktaeder die Bandlücke beeinflusst werden kann. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der Dotierung von 12,5 %, die deutlich größer als die maximale zu erwartende Dotierung der synthetisierten Einkristalle (*ca.* 1 % basierend auf der für die Synthese verwendeten  $\text{AgBr}$ -Menge) ist, der Effekt der veränderten Bindungswinkel verstärkt zu erkennen ist. Dieses wird durch eine Einzelpunktberechnung, bei der sich ein Wert für die Bandlücke von 3,2 eV ergibt, bestätigt (siehe Kapitel 4.2.2). Wie die über TAUC-Auftragungen bestimmten Bandlücken so sind auch die Werte mit und ohne Dotierung nahezu identisch. Der Vergleich der Werte zeigt allerdings, dass die über die Computermodellierungen erhaltenen Werte deutlich größer sind (Tabelle 6), wobei der Unterschied beim undotierten Einkristall beispielsweise 0,83 eV beträgt. Trotz der großen Abweichungen zwischen den experimentell und theoretisch bestimmten Werten, entspricht eine Bandlücke von *ca.* 3,1 eV basierend auf Hybrid-DFT-Berechnungen den Erwartungen.<sup>172</sup> Die Abweichungen zu den experimentellen Werten sind im Allgemeinen darauf zurückzuführen, dass unter anderem keine Spin-Orbit-Kopplungen berücksichtigt wurden, welche zu niedrigeren Werten für die Bandlücken führen würden.<sup>173</sup>

**Tabelle 6:** Experimentell bestimmte und berechnete Bandlücken der undotierten und dotierten  $\text{MAPbBr}_3$ -Einkristalle.

$\text{MAPbBr}_3$ -Einkristall	$E_g$ (experimentell) / eV	$E_g$ (berechnet) / eV
undotiert	2,27	3,10
dotiert	2,29	3,20

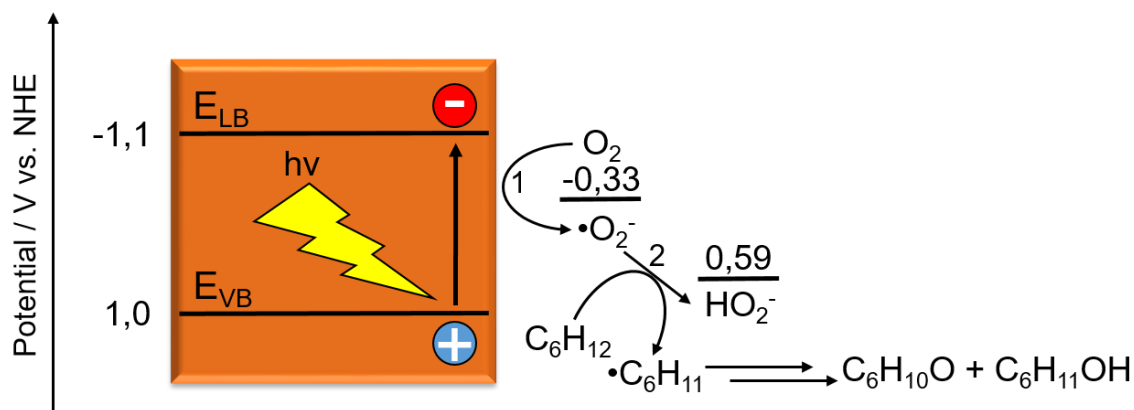
Der Effekt des Dotierens wurde ebenfalls auf die photokatalytische Cyclohexanoxidation untersucht. Die detektierten Hauptprodukte sind Cyclohexanon und Cyclohexanol (siehe Abbildung 55), welches bereits vorher für die Verwendung von  $\text{TiO}_2$  als Photokatalysator in der Anwesenheit von Sauerstoff neben  $\text{CO}_2$  beobachtet wurde.<sup>82,84,174</sup> Die detektierte Cyclohexanonmenge ist größer im Vergleich zur Cyclohexanolmenge bei den betrachteten Systemen (siehe Abbildung 56), welches gut damit übereinstimmt, dass Cyclohexanon als Hauptprodukt zu erwarten ist.<sup>82,109</sup> Beim Vergleich mit der Bestrahlung ohne Katalysator ist lediglich für den undotierten Einkristall eine signifikant höhere Aktivität für die Cyclohexanolproduktion vorhanden (siehe Abbildung 56). Für die Cyclohexanolproduktion des undotierten Einkristalls und die Cyclohexanonproduktion beider Einkristalle liegen identische Aktivitäten im Vergleich zur Bestrahlung ohne Katalysator vor. Dadurch zeigt sich, dass durch das Dotieren die Aktivität verringert wird.

Die bereits bei der Bestrahlung ohne Katalysator gebildeten Cyclohexanon- und Cyclohexanolmengen (siehe Abbildung 56) können wahrscheinlich nicht auf eine Photolyse zurückgeführt werden, da als Lichtquelle eine 450 nm LED verwendet wurde und Cyclohexan bei dieser Wellenlänge keine signifikante Absorption zeigt (Abbildung 78). Eine Möglichkeit zur Erklärung der beobachteten Produktbildungen besteht darin, dass aufgrund der Reaktionsdauer von 51 Stunden eine geringe Menge des Cyclohexans verdampft, wodurch ein Aufkonzentrieren der geringen Cyclohexanon- und Cyclohexanolmengen, die bereits vorab der Bestrahlung vorlagen, auftreten würde. Da die Reaktion in der Anwesenheit von Luftsauerstoff durchgeführt wurde, ist es ebenfalls möglich, dass Cyclohexan mit dem Sauerstoff ohne einen Katalysator reagiert. Es ist beispielsweise bekannt, dass bei einer Temperatur von 130 °C in der Anwesenheit von Sauerstoff die Oxidation von Cyclohexan bereits nach kurzer Zeit auch ohne Anwesenheit eines Katalysators auftritt.<sup>175</sup>

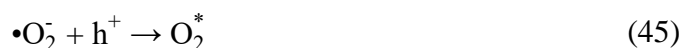


**Abbildung 78:** Absorptionsspektrum von Cyclohexan.

Für die Erklärung der produzierten Cyclohexanon- und Cyclohexanolmengen in der Anwesenheit der MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle ist der Mechanismus der photokatalytischen Cyclohexan-Oxidation von zentraler Bedeutung. Das Valenzband von MAPbBr<sub>3</sub> liegt bei einem Potential von 1,0 V<sub>NHE</sub> (pH 7)<sup>24</sup> und somit haben photogenerierte Löcher nur ein geringes Oxidationsvermögen, wodurch die Initiierung der Cyclohexanoxidation nicht durch Löcher erfolgen kann. Aufgrund der Position des Leitungsbands von -1,1 V<sub>NHE</sub> (pH 7)<sup>24</sup> ist MAPbBr<sub>3</sub> hingegen in der Lage mit elementarem Sauerstoff unter der Bildung von •O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Radikalen zu reagieren (Abbildung 79, 1). Die gebildeten •O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Radikale sind ebenfalls in der Lage Cyclohexan zum •C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-Radikal zu oxidieren,<sup>85,86,176</sup> wodurch dieses als erster Schritt der photokatalytischen Cyclohexanoxidation zu erwarten ist (Abbildung 79, 2). Für Halogenide, wie beispielsweise KBr, ist es bekannt, dass adsorbierte •O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Radikale durch eine Reaktion mit Löchern in elektronisch angeregte Sauerstoffspezies (O<sub>2</sub><sup>\*</sup>) überführt werden können (Gleichung (45)), welche sehr wahrscheinlich ein Zwischenprodukt in der Photooxidation von H<sub>2</sub> und CO in der Anwesenheit von O<sub>2</sub> darstellen.<sup>177</sup> Für MAPbBr<sub>3</sub> ist bei der Cyclohexanoxidation ein ähnlicher Schritt möglich, wobei dieser neben den photogenerierten Elektronen ebenfalls die photogenerierten Löcher involvieren würde.



**Abbildung 79:** Schematische Darstellung des Mechanismus der photokatalytischen Cyclohexanoxidation in der Anwesenheit von MAPbBr<sub>3</sub> inklusive der Positionen von Leitungsband und Valenzband und der Potentiale der Sauerstoffreduktion und der Superoxidreduktion bei pH 7.<sup>24,54</sup> Photogenerierte Elektronen reagieren mit Sauerstoff unter Bildung von •O<sub>2</sub>-Radikalen (1), die in der Lage sind ein Proton der Cyclohexanmoleküle (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) zu abstrahieren, wobei ein •C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-Radikal entsteht (2). Nach weiteren Reaktionsschritten, die in Kapitel 2.7 dargestellt sind, werden Cyclohexanon und Cyclohexanol erhalten.



Bei der Verwendung von TiO<sub>2</sub> als Photokatalysator konnte festgestellt werden, dass das Dotieren sowohl zu einer Steigerung als auch zu einer Verringerung der photokatalytischen Aktivität führen kann.<sup>33</sup> Für die photokatalytische Cyclohexanoxidation in der Anwesenheit von Sauerstoff und TiO<sub>2</sub> konnten MU *et al.*<sup>82</sup> zeigen, dass das Dotieren mit trivalenten (Ga<sup>3+</sup> und Cr<sup>3+</sup>) und pentavalenten (Sb<sup>5+</sup> und V<sup>5+</sup>) Kationen zur Folge hat, dass der Photokatalysator eine geringere Aktivität aufweist. Der negative Effekt der trivalenten und pentavalenten Kationen wurde von MU *et al.*<sup>82</sup> darüber erklärt, dass aufgrund der abweichenden Valenzen Akzeptor- oder Donorzentren gebildet werden, wodurch diese als Rekombinationszentren agieren können. Da die Ag<sup>+</sup>-Dotierung der MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle dazu führt, dass Ag-Zustände innerhalb des Valenzbands vorliegen (siehe Abbildung 54), können keine Rekombinationszentren, die direkt auf das Ag<sup>+</sup>-Kation zurückzuführen sind, auftreten. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass die aus der Dotierung resultierenden Br<sup>-</sup>-Leerstellen ebenfalls einen Effekt auf die Aktivität haben können. Für TiO<sub>2</sub> haben O<sup>2-</sup>-Leerstellen im Regelfall einen positiven Effekt auf die Aktivität,<sup>178–180</sup> während beispielsweise N<sup>3-</sup>-Leerstellen in Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> die photokatalytische Aktivität herabsetzen.<sup>181</sup> Da die Dotierung der MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle eine geringe photokatalytische Aktivität zur Folge hat, ist ein ähnlicher Effekt wie bei den N<sup>3-</sup>-Leerstellen zu erwarten. Die Erklärung für den negativen Einfluss der N<sup>3-</sup>-Leerstellen ist über das Verhalten als Rekombinationszentrum

zu erklären,<sup>181</sup> wodurch sich ebenfalls vermuten lässt, dass Br<sup>-</sup>-Leerstellen als Rekombinationszentren fungieren können.

YANG *et al.*<sup>109</sup> haben gezeigt, dass bei der Verwendung von TiO<sub>2</sub> als Photokatalysator nach einer Bestrahlungszeit von 4 Stunden das Cyclohexanon/Cyclohexanol-Verhältnis 2,7 beträgt. Durch das Abscheiden von verschiedenen Metallen und Metalloxiden auf der Oberfläche des Katalysators kann das Verhältnis auf Werte zwischen 3,4 und 5,5 gesteigert werden, wobei lediglich das Abscheiden von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu einem niedrigeren Verhältnis (1,8) führt.<sup>109</sup> Nach einer Bestrahlungszeit von 51 Stunden beträgt das Cyclohexanon/Cyclohexanol-Verhältnis für den undotierten Einkristall 1,7 und für den dotierten 2,0. Es ist zu berücksichtigen, dass der größere Wert für den dotierten Einkristall nicht auf eine höhere photokatalytische Aktivität zurückgeführt werden kann, da eine ähnliche Aktivität im Vergleich zur Bestrahlung ohne Katalysator vorliegt. Beim undotierten Einkristall wird hingegen mehr Cyclohexanol im Vergleich zur Bestrahlung ohne Katalysator und zum dotierten Einkristall produziert, woraus ein niedrigerer Wert für das Verhältnis resultiert. Im Vergleich zu den Resultaten von YANG *et al.*<sup>109</sup> zeigen die Einkristalle eine niedrigere Aktivität, basierend auf der Annahme, dass Cyclohexanon als Hauptprodukt zu erwarten ist.<sup>82,109</sup> BOARINI *et al.*<sup>84</sup> haben gezeigt, dass das Produktverhältnis bei der photokatalytischen Cyclohexanoxidation durch den Sauerstoffpartialdruck beeinflusst werden kann. Bei niedrigen Partialdrücken ist es ebenfalls möglich, dass Cyclohexanol anstatt von Cyclohexanon das Hauptprodukt darstellt.<sup>84</sup> Da die photokatalytische Cyclohexanoxidation in dieser Arbeit in der Anwesenheit von Luft durchgeführt wurde und unter diesen Bedingungen die Bildung von Cyclohexanon als Hauptprodukt zu erwarten ist,<sup>82</sup> sind aber dennoch die Aktivitäten der Einkristalle als niedrig zu bewerten.

Um die Aktivitätsunterschiede im Vergleich zwischen MAPbBr<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> erklären zu können, sind die Unterschiede im Mechanismus der photokatalytischen Cyclohexanoxidation von zentraler Bedeutung. Bei TiO<sub>2</sub> ist der erste Oxidationsschritt die Reaktion von Cyclohexan mit photogenerierten Löchern oder Hydroxylradikalen zum •C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-Radikal.<sup>83</sup> Zusätzlich kann TiO<sub>2</sub> mit einer Position des Leitungsbands von -0,5 V<sub>NHE</sub> (pH 7)<sup>28</sup> elementaren Sauerstoff zu •O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Radikalen reduzieren (-0,33 V<sub>NHE</sub><sup>54</sup>), wodurch ebenfalls •C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-Radikale generiert werden können.<sup>85,86,176</sup> Ein möglicher Grund für die Aktivitätsunterschiede zwischen TiO<sub>2</sub> und MAPbBr<sub>3</sub> besteht somit darin, dass bei

MAPbBr<sub>3</sub> die photokatalytische Cyclohexanoxidation lediglich durch photogenerierte Elektronen initiiert werden kann, während dieses bei TiO<sub>2</sub> sowohl durch photogenerierte Elektronen als auch durch Löcher möglich ist.

SCHÜNEMANN *et al.*<sup>98</sup> haben bei der photokatalytischen Benzylalkoholoxidation beobachtet, dass die Anwesenheit von CsPbBr<sub>3</sub> dazu führt, dass ein Umsatz von 3,3 % erzielt wird, während dieser für die Photolyse 1,6 % beträgt. Somit ist eine allgemein niedrige photokatalytische Aktivität von Halogenid-Perowskiten zu erwarten. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass in dieser Arbeit Einkristalle verwendet wurden und kein Photokatalysatorpulver, wie in den Untersuchungen von SCHÜNEMANN *et al.*<sup>98</sup>. Werden die photokatalytischen Aktivitäten von Pulvern und Einkristallen miteinander verglichen, lässt sich im Regelfall eine höhere Aktivität des Pulvers erkennen. Für Anatas ist beispielsweise die erhaltene Formaldehydkonzentration bei der photokatalytischen Methanoloxidation nach 60 Minuten *ca.* 121-mal höher für das Pulver im Vergleich zum Einkristall.<sup>46,48</sup> Darauf basierend lässt sich erklären, dass SCHÜNEMANN *et al.*<sup>98</sup> eine *ca.* 2,1-mal höhere Aktivität im Vergleich zur Photolyse beobachten, während der undotierte Einkristall nach 51 Stunden nur *ca.* 1,5-mal aktiver ist als die Bestrahlung ohne Katalysator in Bezug auf die Produktion von Cyclohexanol.





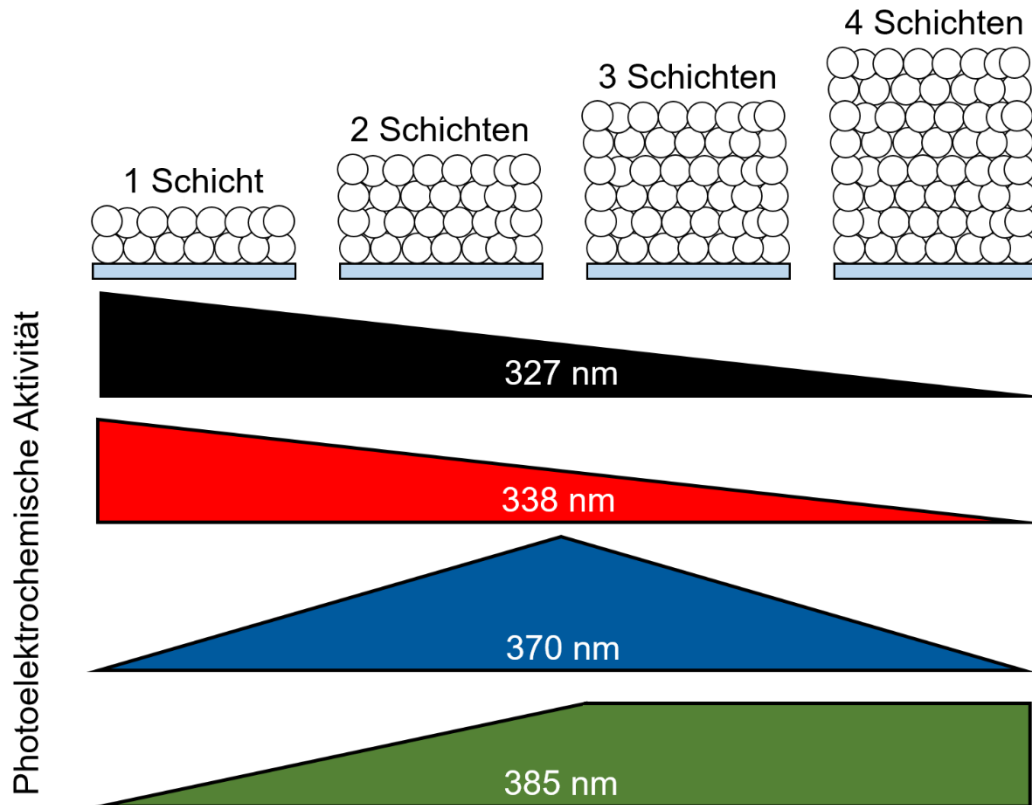
## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, zu untersuchen, wie die photokatalytischen Eigenschaften eines Materials über die Filmdicke und über Dotieren modifiziert werden können. Für die Untersuchung des Effekts der Filmdicke wurden TiO<sub>2</sub>-Elektroden über das Siebdruckverfahren basierend auf der Methode von ITO *et al.*<sup>91</sup> auf leitfähigem FTO-Glas hergestellt. Dafür wurde unter der Verwendung von UV100, als kommerziell erhältliches TiO<sub>2</sub>-Pulver in der Anatas-Modifikation, eine Siebdruckpaste angefertigt und Elektroden mit einer variierenden Siebdruckschichtenanzahl zwischen eins und vier erstellt. Als Modellsystem wurde die photoelektrochemische Methanoxidation untersucht. Um die Auswirkungen des Dotiervorgangs zu betrachten, wurden undotierte und mit Ag<sup>+</sup>-Kationen dotierte MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle über die inverse-Temperatur-Kristallisationsmethode<sup>27</sup> synthetisiert. Als Modellreaktion wurde die photokatalytische Cyclohexanoxidation in der Anwesenheit von Luftsauerstoff betrachtet.

Für die TiO<sub>2</sub>-Elektroden besteht zwischen der Schichtenanzahl und der Filmdicke bzw. den abgeschiedenen Massen auf den Substraten ein linearer Zusammenhang, wobei eine Erhöhung der Schichtenanzahl ebenfalls an der Reflektanz von sichtbarem Licht und an den Intensitäten in den Röntgendiffraktogrammen zu erkennen ist. Die Positionen von Leitungsband und Valenzband werden wie zu erwarten durch eine Erhöhung der Schichtenanzahl nicht verändert, gleiches gilt für die Größe der Bandlücke. Lediglich im Wellenlängenbereich zwischen *ca.* 360 und 400 nm liegt ein Unterschied im Absorptionsverhalten der Elektroden vor.

Mittels Transienten-Absorptionsspektroskopie-Messungen wurde gezeigt, dass nach der Anregung mit einer Wellenlänge von 355 nm in inerter Atmosphäre die detektierte Ladungsträgermenge der Elektrode mit einer Schicht, trotz ähnlicher Absorption sämtlicher Elektroden, geringer ist, welches über eine schnellere Rekombination der freien und getrapten Ladungsträger erklärt werden kann. Durch die zusätzliche Präsenz von Methanol in der Atmosphäre wird bewirkt, dass bei sämtlichen Elektroden eine ähnliche Ladungsträgermenge vorliegt, wie es aufgrund der ähnlichen Absorption bei 355 nm zu erwarten ist. Methanol ist somit als Modellsubstanz für photoelektrochemische Untersuchungen geeignet, da dann das Konzept anwendbar ist, dass die gleiche Absorption von Licht zu der gleichen Anzahl von photogenerierten Ladungsträgern führt.

Die Aktivitätsreihenfolge der Elektroden mit einer Schichtenanzahl zwischen eins und vier ist bei der photoelektrochemischen Oxidation von Methanol bei monochromatischer Bestrahlung (327, 338, 370 und 385 nm) durch den Elektrolyten abhängig von der Anregungswellenlänge (Abbildung 80), was von den unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten der Wellenlängen verursacht wird. Die experimentell bestimmten Daten wurden mit dem Modell von SÖDERGREN *et al.*<sup>96</sup> gefittet, wobei sich eine gute Übereinstimmung erkennen lässt und ebenfalls ein Wert für die Diffusionslänge der Elektronen erhalten wurde. Die Filmdicke muss bezogen auf die Anregungswellenlänge so gewählt werden, dass die Elektrode dick genug ist, um möglichst viel Licht zu absorbieren, aber gleichermaßen dünn genug ist, um den Weg der photogenerierten Ladungsträger zum Rückkontakt möglichst kurz zu halten, damit die Rekombinationswahrscheinlichkeit niedrig ist. Zusätzlich liegt bei monochromatischer Bestrahlung eine Abhängigkeit vom angelegten Potential vor. Trotz der Betrachtung einer photoelektrochemischen Oxidation sind die Aktivitäten bei einem Potential von  $0,2 V_{\text{NHE}}$  höher im Vergleich zu  $0,5 V_{\text{NHE}}$ . Dieses Verhalten kann über eine größere Anzahl von freien und tieferen Traps für Elektronen erklärt werden, die bei einem anodischeren Potential vorliegen, welches zu einer verlangsamten Elektronenextraktion führt. Dies kann über das Modell von SÖDERGREN *et al.*<sup>96</sup> bestätigt werden, da bei einem angelegten Potential von  $0,5 V_{\text{NHE}}$  eine Diffusionslänge der Elektronen von  $5,7 \mu\text{m}$  vorliegt, wobei diese für ein Potential von  $0,2 V_{\text{NHE}}$   $9,1 \mu\text{m}$  beträgt. Unter monochromatischer Bestrahlung ist es somit erforderlich die Filmdicke zu optimieren und ebenfalls das angelegte Potential um die Effizienz zu maximieren.



**Abbildung 80:** Schematische Darstellung der photoelektrochemischen Aktivität der siebgedruckten TiO<sub>2</sub>-Elektroden bei Anregung mit 327, 338, 370 und 385 nm. Die Anregung mit 327 und 338 nm führt dazu, dass die Aktivität mit zunehmender Schichtenanzahl abnimmt, während bei 370 nm ein Maximum bei der Aktivität erreicht wird, das im Bereich zwischen den Elektroden mit zwei und drei Schichten liegt. Durch die Bestrahlung mit 385 nm kann die Aktivität bis auf eine Schichtenanzahl von drei gesteigert werden und bleibt bei einer Erhöhung auf vier Schichten konstant.

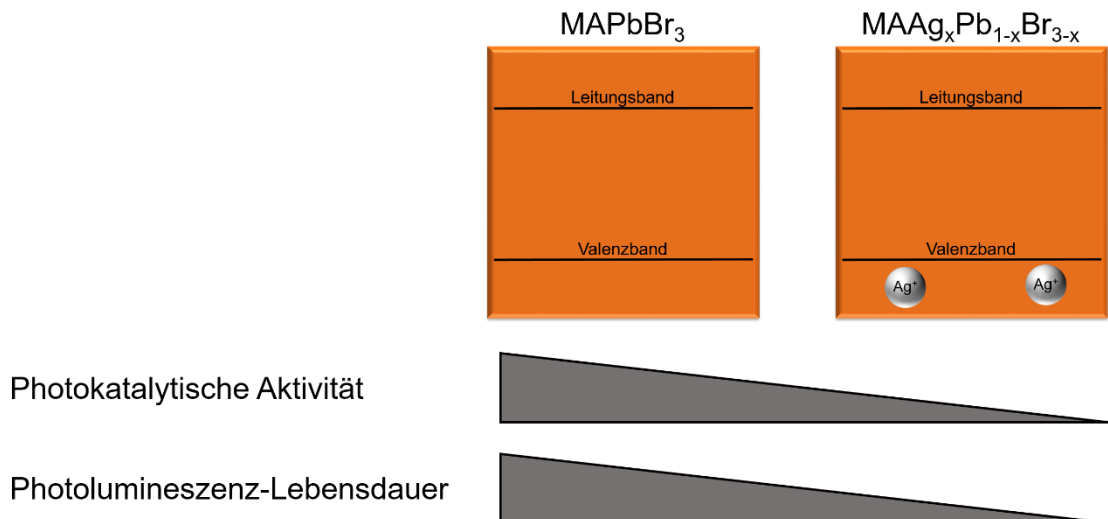
Interessanterweise führt die Bestrahlung mit einem polychromatischen Solarsimulator dazu, dass ab einem angelegten Potential von 0,3 V<sub>NHE</sub> alle Mehrschichtelektroden einen ähnlichen Photostrom generieren, der höher als bei der Elektrode mit einer Schicht ist. Dieses Verhalten kann über den Beitrag der verschiedenen Wellenlängen zum Spektrum erklärt werden, wobei der Beitrag der Wellenlängen, bei den eine höhere Aktivität der Elektrode mit einer Schicht zu erwarten ist, geringer ist. Um das Sonnenlicht zum Erzeugen eines Photostroms ideal nutzen zu können, weist somit die Elektrode mit zwei Schichten die optimale Filmdicke auf.

Die geflossenen Ströme können auf die Photooxidation von Methanol zurückgeführt werden, da bei einem angelegten Potential im Dunkeln ein zu vernachlässigender Strom fließt und nur unter Bestrahlung die Bildung von Formaldehyd stattfindet. Formaldehyd hat sich als Hauptprodukt der photoelektrochemischen Oxidation herausgestellt, wobei unter monochromatischer Bestrahlung eine FARADAYSche Effizienz von 100 % im

Rahmen des Fehlerbereichs vorliegt. Polychromatische Bestrahlung führt zu einer geringeren FARADAYschen Effizienz, wobei die geringeren Werte über eine Weiteroxidation des Formaldehyds zu beispielsweise Ameisensäure erklärt werden können.

Für die Synthese der MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle wurden verschiedene Ansätze basierend auf der inverse-Temperatur-Kristallisationsmethode<sup>27</sup> miteinander verglichen, wobei für sämtliche Ansätze die Bildung phasenreiner Einkristalle zu beobachten ist. Bei der Verwendung von DMSO/DMF (3:2) als Lösungsmittel mit einer Konzentration der Edukte von 0,84 mol L<sup>-1</sup> und einem zusätzlichen Verzicht auf die Filtration der Wachstumslösung werden große Einkristalle mit einer breiten Größenverteilung erhalten, die aufgrund einer niedrigen Anzahl von Defekten eine hohe Qualität aufweisen.

Über den gleichen Syntheseansatz wurden ebenfalls mit Ag<sup>+</sup>-Kationen dotierte Einkristalle synthetisiert, wobei die Konzentration von PbBr<sub>2</sub> in der Wachstumslösung verringert wurde, um ein Dotieren der Pb<sup>2+</sup>-Position zu erwirken. Sowohl über Computermodellierungen als auch über Photolumineszenz-Messungen kann bestätigt werden, dass beim Dotieren Br<sup>-</sup>-Leerstellen entstehen, die aufgrund der geringeren Valenz der Ag<sup>+</sup>-Kationen und der daraus folgenden Ladungskompensation zu erwarten sind. Auch in der Anwesenheit des Dotanden werden phasenreine und große Einkristalle mit einer breiten Größenverteilung erhalten. Im Einklang mit den Computermodellierungen findet kein signifikanter Einfluss des Dotanden auf die Bandlücke der Einkristalle statt. Als Folge des Dotierens wird hingegen die Lebensdauer der Photolumineszenz und die photokatalytische Aktivität bezüglich der Oxidation von Cyclohexan verringert (Abbildung 81). Eine allgemein niedrige photokatalytische Aktivität von MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristallen kann darauf zurückgeführt werden, dass lediglich die photogenerierten Elektronen über eine Reaktion mit elementarem Sauerstoff die Reaktion initiieren können und die photogenerierten Löcher aufgrund eines zu geringeren Potentials nicht in der Lage sind, direkt mit Cyclohexanmolekülen zu reagieren. Die geringere Photolumineszenz-Lebensdauer kann über eine zusätzliche Möglichkeit der Rekombination erklärt werden, die Defekte (Br<sup>-</sup>-Leerstellen) involviert. Aus der verringerten photokatalytischen Aktivität kann geschlussfolgert werden, dass das Dotieren die Bildung von Rekombinationszentren zur Folge hat. Durch das Dotieren konnte somit keine Steigerung der photokatalytischen Aktivität der MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristalle erzielt werden.



**Abbildung 81:** Schematische Darstellung der Verringerung der photokatalytischen Aktivität und der Photolumineszenz-Lebensdauer von MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristallen durch das Dotieren der Pb<sup>2+</sup>-Position mit Ag<sup>+</sup>-Kationen.

Für zukünftige Forschungsarbeiten könnten für die Bestimmung der photoelektrochemischen Aktivität siebgedruckter TiO<sub>2</sub>-Elektroden weitere Modellsubstanzen, wie beispielsweise Ethanol, untersucht werden. Dabei würde sich zeigen, ob die Abhängigkeit der photoelektrochemischen Aktivität von der Wellenlänge zusätzlich von der Modellsubstanz beeinflusst werden kann. Ebenfalls wäre es interessant die Experimente unter direkter Sonneneinstrahlung durchzuführen, um zu bewerten wie effizient ein System unter diesen Umständen wäre. Neben TiO<sub>2</sub> könnten aus weiteren Photokatalysatoren siebgedruckte Elektroden mit verschiedenen Schichtenanzahlen angefertigt werden, um die Wellenlängenabhängigkeit dieser zu untersuchen und mit den Ergebnissen dieser Arbeit zu vergleichen.

Da sich gezeigt hat, dass die Dotierung von MAPbBr<sub>3</sub>-Einkristallen mit Ag<sup>+</sup>-Kationen weder die Photolumineszenz-Lebensdauer noch die photokatalytische Aktivität positiv beeinflussen konnte, wäre es interessant ebenfalls andere Dotanden zu untersuchen. Während beispielsweise bereits gezeigt werden konnte, dass Bi<sup>3+</sup>-Kationen ebenfalls die Photolumineszenz-Lebensdauer verringern,<sup>63</sup> ist der Effekt auf die photokatalytische Aktivität noch nicht untersucht worden. Bei der Auswahl des Dotanden ist es wichtig zu überprüfen, dass der Radius des Kations in einer ähnlichen Größenordnung wie der des Pb<sup>2+</sup>-Kations liegt, damit ein GOLDSCHMIDTscher Toleranzfaktor im Bereich zwischen 0,8 und 1,0 erhalten wird.<sup>169</sup> Eine weitere Möglichkeit besteht in der Untersuchung der Aktivität von mit Ag<sup>+</sup>-Kationen dotierten Einkristallen mit weiteren Modellsubstanzen, um zu überprüfen, ob unabhängig vom System eine niedrige Aktivität zu erwarten ist. Anstatt

von Einkristallen könnten ebenfalls Pulver der gleichen Materialien verwendet werden, um die Oberfläche zu vergrößern, welches zu einer erhöhten Aktivität führen kann.

## 7 Literaturverzeichnis

- (1) Moriarty, P.; Honnery, D. Can Renewable Energy Power the Future? *Energy Policy* **2016**, *93*, 3–7. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2016.02.051>.
- (2) Abas, N.; Kalair, A.; Khan, N. Review of Fossil Fuels and Future Energy Technologies. *Futures* **2015**, *69*, 31–49. <https://doi.org/10.1016/j.futures.2015.03.003>.
- (3) Höök, M.; Tang, X. Depletion of Fossil Fuels and Anthropogenic Climate Change—A Review. *Energy Policy* **2013**, *52*, 797–809. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.10.046>.
- (4) Anderson, T. R.; Hawkins, E.; Jones, P. D. CO<sub>2</sub>, the Greenhouse Effect and Global Warming: From the Pioneering Work of Arrhenius and Callendar to Today's Earth System Models. *Endeavour* **2016**, *40*, 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>.
- (5) Kampa, M.; Castanas, E. Human Health Effects of Air Pollution. *Environ. Pollut.* **2008**, *151*, 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>.
- (6) Schwarzenbach, R. P.; Egli, T.; Hofstetter, T. B.; von Gunten, U.; Wehrli, B. Global Water Pollution and Human Health. *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2010**, *35*, 109–136. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>.
- (7) WHO/UNICEF. *Progress on Sanitation and Drinking Water – 2015 Update and MDG Assessment*; UNICEF and World Health Organization: Geneva, Schweiz, 2015.
- (8) Wang, X.; Zhang, J.; Shahid, S.; Guan, E.; Wu, Y.; Gao, J.; He, R. Adaptation to Climate Change Impacts on Water Demand. *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Chang.* **2016**, *21*, 81–99. <https://doi.org/10.1007/s11027-014-9571-6>.
- (9) Li, X.; Wen, J.; Low, J.; Fang, Y.; Yu, J. Design and Fabrication of Semiconductor Photocatalyst for Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to Solar Fuel. *Sci. China Mater.* **2014**, *57*, 70–100. <https://doi.org/10.1007/s40843-014-0003-1>.
- (10) Yao, Y.; Gao, X.; Li, Z.; Meng, X. Photocatalytic Reforming for Hydrogen Evolution: A Review. *Catalysts* **2020**, *10*, 335. <https://doi.org/10.3390/catal10030335>.
- (11) Boonen, E.; Beeldens, A. Recent Photocatalytic Applications for Air Purification in Belgium. *Coatings* **2014**, *4*, 553–573. <https://doi.org/10.3390/coatings4030553>.
- (12) Bahnemann, D. Solare Abwasserentgiftung. *Nachrichten aus Chemie, Tech. und*

- Lab.* **1994**, *42*, 378–388. <https://doi.org/10.1002/nadc.19940420413>.
- (13) Bahnemann, D. Photocatalytic Water Treatment: Solar Energy Applications. *Sol. Energy* **2004**, *77*, 445–459. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.031>.
- (14) Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.
- (15) Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
- (16) Jungclaus, G.; Avila, V.; Hites, R. Organic Compounds in an Industrial Wastewater: A Case Study of Their Environmental Impact. *Environ. Sci. Technol.* **1978**, *12*, 88–96. <https://doi.org/10.1021/es60137a015>.
- (17) Ahmed, A. Y.; Kandiel, T. A.; Ivanova, I.; Bahnemann, D. Photocatalytic and Photoelectrochemical Oxidation Mechanisms of Methanol on TiO<sub>2</sub> in Aqueous Solution. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *319*, 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.134>.
- (18) Haisch, C.; Schneider, J.; Fleisch, M.; Gutzmann, H.; Klassen, T.; Bahnemann, D. W. 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*, 12811–12823. <https://doi.org/10.1039/C7DT02063E>.
- (19) Hagfeldt, A.; Björkstén, U.; Lindquist, S.-E. Photoelectrochemical Studies of Colloidal TiO<sub>2</sub>-Films: The Charge Separation Process Studied by Means of Action Spectra in the UV Region. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1992**, *27*, 293–304. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(92\)90091-3](https://doi.org/10.1016/0927-0248(92)90091-3).
- (20) Schoonen, M. A. A.; Xu, Y.; Strongin, D. R. An Introduction to Geocatalysis. *J. Geochemical Explor.* **1998**, *62*, 201–215. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00069-1](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00069-1).
- (21) Banerjee, S.; Pillai, S. C.; Falaras, P.; O’Shea, K. E.; Byrne, J. A.; Dionysiou, D. D. New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2543–2554. <https://doi.org/10.1021/jz501030x>.
- (22) Mishra, M.; Chun, D.-M.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Photocatalytic Material: A Review. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *498*, 126–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.023>.
- (23) A., M.; J., M.; Ashokkumar, M.; Arunachalam, P. A Review on BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst: Activity Enhancement Methods for Solar Photocatalytic



- Applications. *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, 555, 47–74.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.010>.
- (24) Chen, J.; Dong, C.; Idriss, H.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M. Metal Halide Perovskites for Solar-to-Chemical Fuel Conversion. *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10, 1902433. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902433>.
- (25) Park, S.; Chang, W. J.; Lee, C. W.; Park, S.; Ahn, H.-Y.; Nam, K. T. Photocatalytic Hydrogen Generation from Hydriodic Acid Using Methylammonium Lead Iodide in Dynamic Equilibrium with Aqueous Solution. *Nat. Energy* **2017**, 2, 16185. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.185>.
- (26) Dong, Y.; Zhao, Y.; Zhang, S.; Dai, Y.; Liu, L.; Li, Y.; Chen, Q. Recent Advances toward Practical Use of Halide Perovskite Nanocrystals. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 21729–21746. <https://doi.org/10.1039/C8TA06376A>.
- (27) Saidaminov, M. I.; Abdelhady, A. L.; Murali, B.; Alarousu, E.; Burlakov, V. M.; Peng, W.; Dursun, I.; Wang, L.; He, Y.; Maculan, G.; et al. High-Quality Bulk Hybrid Perovskite Single Crystals within Minutes by Inverse Temperature Crystallization. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7586.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms8586>.
- (28) Kisch, H. *Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014.  
<https://doi.org/10.1002/9783527673315>.
- (29) Meissner, D.; Reineke, R. Photoelektrochemische Solarenergienutzung. *Nachrichten aus Chemie, Tech. und Lab.* **1990**, 38, 1490–1498.  
<https://doi.org/10.1002/nadc.19900381205>.
- (30) Gelderman, K.; Lee, L.; Donne, S. W. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott–Schottky Equation. *J. Chem. Educ.* **2007**, 84, 685.  
<https://doi.org/10.1021/ed084p685>.
- (31) Braslavsky, S. E.; Braun, A. M.; Cassano, A. E.; Emeline, A. V.; Litter, M. I.; Palmisano, L.; Parmon, V. N.; Serpone, N. Glossary of Terms Used in Photocatalysis and Radiation Catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 931–1014. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-09-09-36>.
- (32) Mills, A.; Le Hunte, S. An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, 108, 1–35. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4).
- (33) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental

- Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96.  
<https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- (34) Banerjee, S.; Dionysiou, D. D.; Pillai, S. C. Self-Cleaning Applications of TiO<sub>2</sub> by Photo-Induced Hydrophilicity and Photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *176–177*, 396–428. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>.
- (35) Cai, R.; Hashimoto, K.; Kubota, Y.; Fujishima, A. Increment of Photocatalytic Killing of Cancer Cells Using TiO<sub>2</sub> with the Aid of Superoxide Dismutase. *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 427–430. <https://doi.org/10.1246/cl.1992.427>.
- (36) Bekbölet, M.; Araz, C. V. Inactivation of Escherichia Coli by Photocatalytic Oxidation. *Chemosphere* **1996**, *32*, 959–965. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00359-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00359-2).
- (37) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- (38) Memming, R. *Semiconductor Electrochemistry*, 1. Auflage.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000.
- (39) Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49–68. <https://doi.org/10.1021/cr00033a003>.
- (40) Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177.  
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
- (41) Müller, U. *Anorganische Strukturchemie*; Vieweg+Teubner: Wiesbaden, 2008.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-8348-9545-5>.
- (42) Hanaor, D. A. H.; Sorrell, C. C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- (43) Dambournet, D.; Belharouak, I.; Amine, K. Tailored Preparation Methods of TiO<sub>2</sub> Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1173–1179.  
<https://doi.org/10.1021/cm902613h>.
- (44) Zhu, T.; Gao, S.-P. The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO<sub>2</sub> Polymorphs. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 11385–11396.  
<https://doi.org/10.1021/jp412462m>.
- (45) Grätzel, M.; Rotzinger, F. P. The Influence of the Crystal Lattice Structure on the Conduction Band Energy of Oxides of Titanium(IV). *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *118*,

- 474–477. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85335-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85335-5).
- (46) Kandiel, T. A.; Robben, L.; Alkaim, A.; Bahnemann, D. Brookite versus Anatase TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: Phase Transformations and Photocatalytic Activities. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 602–609. <https://doi.org/10.1039/C2PP25217A>.
- (47) Kandiel, T. A.; Feldhoff, A.; Robben, L.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2050–2060. <https://doi.org/10.1021/cm903472p>.
- (48) Günnemann, C.; Haisch, C.; Fleisch, M.; Schneider, J.; Emeline, A. V.; Bahnemann, D. W. Insights into Different Photocatalytic Oxidation Activities of Anatase, Brookite, and Rutile Single-Crystal Facets. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1001–1012. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04115>.
- (49) Zhang, J.; Zhou, P.; Liu, J.; Yu, J. New Understanding of the Difference of Photocatalytic Activity among Anatase, Rutile and Brookite TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20382–20386. <https://doi.org/10.1039/C4CP02201G>.
- (50) 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*, 17038–17043. <https://doi.org/10.1021/jp074451i>.
- (51) Serpone, N.; Lawless, D.; Khairutdinov, R.; Pelizzetti, E. Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO<sub>2</sub> Colloidal Sols (Particle Sizes R<sub>p</sub> = 1.0–13.4 Nm). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16655–16661. <https://doi.org/10.1021/j100045a027>.
- (52) Bahnemann, D. W.; 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*, 4265–4275. <https://doi.org/10.1021/jp9639915>.
- (53) Zhu, M.; Mi, Y.; Zhu, G.; Li, D.; Wang, Y.; Weng, Y. Determination of Midgap State Energy Levels of an Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystal Film by Nanosecond Transient Infrared Absorption – Excitation Energy Scanning Spectra. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18863–18869. <https://doi.org/10.1021/jp405968f>.
- (54) Ilan, Y. A.; Czapski, G.; Meisel, D. The One-Electron Transfer Redox Potentials of Free Radicals. I. The Oxygen/Superoxide System. *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* **1976**, *430*, 209–224. [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(76\)90080-3](https://doi.org/10.1016/0005-2728(76)90080-3).

- (55) Knorr, F. J.; Mercado, C. C.; McHale, J. L. Trap-State Distributions and Carrier Transport in Pure and Mixed-Phase TiO<sub>2</sub>: Influence of Contacting Solvent and Interphasial Electron Transfer. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12786–12794. <https://doi.org/10.1021/jp8039934>.
- (56) Wang, C.; Pagel, R.; Bahnemann, D. W.; Dohrmann, J. K. 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*, 14082–14092. <https://doi.org/10.1021/JP048046S>.
- (57) Nord, G.; Pedersen, B.; Farver, O. Outer-Sphere Oxidation of Iodide and Thiocyanate by Tris(2,2'-Bipyridyl)- and Tris(1,10-Phenanthroline)Osmium(III) in Aqueous Solutions. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2233–2238. <https://doi.org/10.1021/ic50186a043>.
- (58) Chandler, J. D.; Day, B. J. Biochemical Mechanisms and Therapeutic Potential of Pseudohalide Thiocyanate in Human Health. *Free Radic. Res.* **2015**, *49*, 695–710. <https://doi.org/10.3109/10715762.2014.1003372>.
- (59) Gamliel, S.; Etgar, L. Organo-Metal Perovskite Based Solar Cells: Sensitized versus Planar Architecture. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 29012–29021. <https://doi.org/10.1039/C4RA03981E>.
- (60) Ha, S.-T.; Su, R.; Xing, J.; Zhang, Q.; Xiong, Q. Metal Halide Perovskite Nanomaterials: Synthesis and Applications. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2522–2536. <https://doi.org/10.1039/C6SC04474C>.
- (61) Stranks, S. D.; Snaith, H. J. Metal-Halide Perovskites for Photovoltaic and Light-Emitting Devices. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 391–402. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.90>.
- (62) Butler, K. T.; Frost, J. M.; Walsh, A. Band Alignment of the Hybrid Halide Perovskites CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Mater. Horizons* **2015**, *2*, 228–231. <https://doi.org/10.1039/C4MH00174E>.
- (63) Nayak, P. K.; Sendner, M.; Wenger, B.; Wang, Z.; Sharma, K.; Ramadan, A. J.; Lovrinčić, R.; Pucci, A.; Madhu, P. K.; Snaith, H. J. Impact of Bi<sup>3+</sup> Heterovalent Doping in Organic–Inorganic Metal Halide Perovskite Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 574–577. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11125>.
- (64) Song, J.; Li, J.; Li, X.; Xu, L.; Dong, Y.; Zeng, H. Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX<sub>3</sub>). *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7162–7167. <https://doi.org/10.1002/adma.201502567>.

- (65) Yu, D.; Cao, F.; Gao, Y.; Xiong, Y.; Zeng, H. Room-Temperature Ion-Exchange-Mediated Self-Assembly toward Formamidinium Perovskite Nanoplates with Finely Tunable, Ultrapure Green Emissions for Achieving Rec. 2020 Displays. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1800248. <https://doi.org/10.1002/adfm.201800248>.
- (66) Liu, P.; He, X.; Ren, J.; Liao, Q.; Yao, J.; Fu, H. Organic–Inorganic Hybrid Perovskite Nanowire Laser Arrays. *ACS Nano* **2017**, *11*, 5766–5773. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01351>.
- (67) Xing, G.; Mathews, N.; Lim, S. S.; Yantara, N.; Liu, X.; Sabba, D.; Grätzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T. C. Low-Temperature Solution-Processed Wavelength-Tunable Perovskites for Lasing. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 476–480. <https://doi.org/10.1038/nmat3911>.
- (68) Murzin, A. O.; Stroganov, B. V.; Günnemann, C.; Ben Hammouda, S.; Shurukhina, A. V.; Lozhkin, M. S.; Emeline, A. V.; Kapitonov, Y. V. Amplified Spontaneous Emission and Random Lasing in MAPbBr<sub>3</sub> Halide Perovskite Single Crystals. *Adv. Opt. Mater.* **2020**, 2000690. <https://doi.org/10.1002/adom.202000690>.
- (69) Saidaminov, M. I.; Adinolfi, V.; Comin, R.; Abdelhady, A. L.; Peng, W.; Dursun, I.; Yuan, M.; Hoogland, S.; Sargent, E. H.; Bakr, O. M. Planar-Integrated Single-Crystalline Perovskite Photodetectors. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8724. <https://doi.org/10.1038/ncomms9724>.
- (70) Zhou, H.; Zeng, J.; Song, Z.; Grice, C. R.; Chen, C.; Song, Z.; Zhao, D.; Wang, H.; Yan, Y. Self-Powered All-Inorganic Perovskite Microcrystal Photodetectors with High Detectivity. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 2043–2048. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00700>.
- (71) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- (72) Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T. -b.; Duan, H.-S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang, Y. Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Science*. **2014**, *345*, 542–546. <https://doi.org/10.1126/science.1254050>.
- (73) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science*. **2012**, *338*, 643–647. <https://doi.org/10.1126/science.1228604>.

- (74) Kim, H.-S.; Lee, C.-R.; Im, J.-H.; Lee, K.-B.; Moehl, T.; Marchioro, A.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Yum, J.-H.; Moser, J. E.; et al. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 591. <https://doi.org/10.1038/srep00591>.
- (75) National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- (76) Cardenas-Morcoso, D.; Gualdrón-Reyes, A. F.; Ferreira Vitoreti, A. B.; García-Tecedor, M.; Yoon, S. J.; Solis de la Fuente, M.; Mora-Seró, I.; Gimenez, S. Photocatalytic and Photoelectrochemical Degradation of Organic Compounds with All-Inorganic Metal Halide Perovskite Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 630–636. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b03849>.
- (77) Huang, H.; Pradhan, B.; Hofkens, J.; Roeffaers, M. B. J.; Steele, J. A. Solar-Driven Metal Halide Perovskite Photocatalysis: Design, Stability, and Performance. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 1107–1123. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.0c00058>.
- (78) Konstantakou, M.; Perganti, D.; Falaras, P.; Stergiopoulos, T. Anti-Solvent Crystallization Strategies for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Crystals* **2017**, *7*, 291. <https://doi.org/10.3390/cryst7100291>.
- (79) Villarreal, T. L.; Gómez, R.; González, M.; Salvador, P. A Kinetic Model for Distinguishing between Direct and Indirect Interfacial Hole Transfer in the Heterogeneous Photooxidation of Dissolved Organics on TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Suspensions. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20278–20290. <https://doi.org/10.1021/jp046539r>.
- (80) Wang, C.; Groenzin, H.; Shultz, M. J. 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*, 8094–8095. <https://doi.org/10.1021/ja048165l>.
- (81) Mandelbaum, P. A.; Regazzoni, A. E.; Blesa, M. A.; Bilmes, S. A. Photo-Electro-Oxidation of Alcohols on Titanium Dioxide Thin Film Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5505–5511. <https://doi.org/10.1021/jp984812h>.
- (82) Mu, W.; Herrmann, J.-M.; Pichat, P. Room Temperature Photocatalytic Oxidation of Liquid Cyclohexane into Cyclohexanone over Neat and Modified TiO<sub>2</sub>. *Catal. Letters* **1989**, *3*, 73–84. <https://doi.org/10.1007/BF00765057>.
- (83) Brusa, M. A.; Grella, M. A. Photon Flux and Wavelength Effects on the Selectivity

- and Product Yields of the Photocatalytic Air Oxidation of Neat Cyclohexane on TiO<sub>2</sub> Particles. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1914–1918.  
<https://doi.org/10.1021/jp045602+>.
- (84) Boarini, P.; Carassiti, V.; Maldotti, A.; Amadelli, R. Photocatalytic Oxygenation of Cyclohexane on Titanium Dioxide Suspensions: Effect of the Solvent and of Oxygen. *Langmuir* **1998**, *14*, 2080–2085. <https://doi.org/10.1021/la970384f>.
- (85) Conte, M.; Liu, X.; Murphy, D. M.; Whiston, K.; Hutchings, G. J. Cyclohexane Oxidation Using Au/MgO: An Investigation of the Reaction Mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16279. <https://doi.org/10.1039/c2cp43363j>.
- (86) Conte, M.; Chechik, V. Spin Trapping of Radical Intermediates in Gas Phase Catalysis: Cyclohexane Oxidation over Metal Oxides. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3991. <https://doi.org/10.1039/c0cc00157k>.
- (87) Waldner, G.; Pourmodjib, M.; Bauer, R.; Neumann-Spallart, M. Photoelectrocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol and Oxalic Acid on Titanium Dioxide Electrodes. *Chemosphere* **2003**, *50*, 989–998.  
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00612-4).
- (88) Freitag, J.; Bahnemann, D. W. Influence of the Metal Work Function on the Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Layers on Metals. *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 2670–2679. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500281>.
- (89) Krebs, F. C.; Jørgensen, M.; Norrman, K.; Hagemann, O.; Alstrup, J.; Nielsen, T. D.; Fyenbo, J.; Larsen, K.; Kristensen, J. A Complete Process for Production of Flexible Large Area Polymer Solar Cells Entirely Using Screen Printing—First Public Demonstration. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 422–441.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.12.001>.
- (90) Shaheen, S. E.; Radspinner, R.; Peyghambarian, N.; Jabbour, G. E. Fabrication of Bulk Heterojunction Plastic Solar Cells by Screen Printing. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2996–2998. <https://doi.org/10.1063/1.1413501>.
- (91) Ito, S.; Chen, P.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Péchy, P.; Grätzel, M. Fabrication of Screen-Printing Pastes from TiO<sub>2</sub> Powders for Dye-Sensitised Solar Cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2007**, *15*, 603–612.  
<https://doi.org/10.1002/pip.768>.
- (92) Zhao, W.; Bala, H.; Chen, J.; Zhao, Y.; Sun, G.; Cao, J.; Zhang, Z. Thickness-Dependent Electron Transport Performance of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Film for Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* **2013**, *114*, 318–324.

- <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.165>.
- (93) Xie, D.; Feng, S.; Lin, Y.; Dong, G.; Xiao, X.; Li, X.; Zhou, X. Preparation of Porous Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrode by Screen-Printing Technique. *Chinese Sci. Bull.* **2007**, *52*, 2481–2485. <https://doi.org/10.1007/s11434-007-0372-0>.
- (94) Zhang, H.; Wang, W.; Liu, H.; Wang, R.; Chen, Y.; Wang, Z. Effects of TiO<sub>2</sub> Film Thickness on Photovoltaic Properties of Dye-Sensitized Solar Cell and Its Enhanced Performance by Graphene Combination. *Mater. Res. Bull.* **2014**, *49*, 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.058>.
- (95) Gimenez, S.; Dunn, H. K.; Rodenas, P.; Fabregat-Santiago, F.; Miralles, S. G.; Barea, E. M.; Trevisan, R.; Guerrero, A.; Bisquert, J. Carrier Density and Interfacial Kinetics of Mesoporous TiO<sub>2</sub> in Aqueous Electrolyte Determined by Impedance Spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *668*, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.12.019>.
- (96) Södergren, S.; Hagfeldt, A.; Olsson, J.; Lindquist, S.-E. Theoretical Models for the Action Spectrum and the Current-Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor Films in Photoelectrochemical Cells. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5552–5556. <https://doi.org/10.1021/j100072a023>.
- (97) Xu, Y.-F.; Yang, M.-Z.; Chen, B.-X.; Wang, X.-D.; Chen, H.-Y.; Kuang, D.-B.; Su, C.-Y. A CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Quantum Dot/Graphene Oxide Composite for Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5660–5663. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00489>.
- (98) Schünemann, S.; van Gastel, M.; Tüysüz, H. A CsPbBr<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite for Visible-Light-Driven Photocatalytic Benzyl Alcohol Oxidation. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 2057–2061. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800679>.
- (99) Abdelhady, A. L.; Saidaminov, M. I.; Murali, B.; Adinolfi, V.; Voznyy, O.; Katsiev, K.; Alarousu, E.; Comin, R.; Dursun, I.; Sinatra, L.; et al. Heterovalent Dopant Incorporation for Bandgap and Type Engineering of Perovskite Crystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 295–301. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02681>.
- (100) Ju, D.; Zheng, X.; Liu, J.; Chen, Y.; Zhang, J.; Cao, B.; Xiao, H.; Mohammed, O. F.; Bakr, O. M.; Tao, X. Reversible Band Gap Narrowing of Sn-Based Hybrid Perovskite Single Crystal with Excellent Phase Stability. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 14868–14872. <https://doi.org/10.1002/anie.201810481>.
- (101) Bragg, W. H.; Bragg, W. L. The Reflection of X-Rays by Crystals. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **1913**, *88*, 428–438.



- <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>.
- (102) Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. status solidi* **1966**, *15*, 627–637.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- (103) Viezbicke, B. D.; Patel, S.; Davis, B. E.; Birnie III, D. P. Evaluation of the Tauc Method for Optical Absorption Edge Determination: ZnO Thin Films as a Model System. *Phys. status solidi* **2015**, *252*, 1700–1710.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>.
- (104) Scaife, D. E. Oxide Semiconductors in Photoelectrochemical Conversion of Solar Energy. *Sol. Energy* **1980**, *25*, 41–54. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(80\)90405-3](https://doi.org/10.1016/0038-092X(80)90405-3).
- (105) Chen, Z.; Dinh, H. N.; Miller, E. *Photoelectrochemical Water Splitting*; Springer, 2013.
- (106) Nash, T. The Colorimetric Estimation of Formaldehyde by Means of the Hantzsch Reaction. *Biochem. J.* **1953**, *55*, 416–421. <https://doi.org/10.1042/bj0550416>.
- (107) Jones, S. B.; Terry, C. M.; Lister, T. E.; Johnson, D. C. Determination of Submicromolar Concentrations of Formaldehyde by Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 4030–4033. <https://doi.org/10.1021/ac990266s>.
- (108) Belman, S. The Fluorimetric Determination of Formaldehyde. *Anal. Chim. Acta* **1963**, *29*, 120–126. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88591-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88591-8).
- (109) Yang, D.; Wu, T.; Chen, C.; Guo, W.; Liu, H.; Han, B. The Highly Selective Aerobic Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanone and Cyclohexanol over  $V_2O_5@TiO_2$  under Simulated Solar Light Irradiation. *Green Chem.* **2017**, *19*, 311–318. <https://doi.org/10.1039/C6GC02748B>.
- (110) Haisch, C.; Nunes, B. N.; Schneider, J.; Bahnemann, D.; Patrocinio, A. O. T. Transient Absorption Studies on Nanostructured Materials and Composites: Towards the Development of New Photocatalytic Systems. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2018**, *232*, 1469–1493. <https://doi.org/10.1515/zpch-2018-1137>.
- (111) Günnemann, C.; Curti, M.; Schneider, J.; Bahnemann, D. W. Dynamics of Photoinduced Bulk and Surface Reactions Involving Semiconductors Characterized by Time Resolved Spectroscopy Techniques (2015–2018). In *Photochemistry: Volume 47*; Albini, A., Pratti, S., Eds.; The Royal Society of Chemistry, 2020; pp 122–158.
- (112) Kessler, R. W.; Krabichler, G.; Uhl, S.; Oelkrug, D.; Hagan, W. P.; Hyslop, J.;

- Wilkinson, F. Transient Decay Following Pulse Excitation of Diffuse Scattering Samples. *Opt. Acta Int. J. Opt.* **1983**, *30*, 1099–1111.  
<https://doi.org/10.1080/713821340>.
- (113) Kessler, R. W.; Wilkinson, F. Diffuse Reflectance Triplet–Triplet Absorption Spectroscopy of Aromatic Hydrocarbons Chemisorbed on  $\gamma$ -Alumina. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1981**, *77*, 309.  
<https://doi.org/10.1039/f19817700309>.
- (114) Wilkinson, F. Diffuse Reflectance Flash Photolysis. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1986**, *82*, 2073–2081. <https://doi.org/10.1039/f29868202073>.
- (115) Ahrenkiel, R. K. Measurement of Minority-Carrier Lifetime by Time-Resolved Photoluminescence. *Solid. State. Electron.* **1992**, *35*, 239–250.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1101\(92\)90228-5](https://doi.org/10.1016/0038-1101(92)90228-5).
- (116) Cooper, D. E.; Bajaj, J.; Newman, P. R. Photoluminescence Spectroscopy of Excitons for Evaluation of High-Quality CdTe Crystals. *J. Cryst. Growth* **1988**, *86*, 544–551. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90773-E](https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90773-E).
- (117) Dovesi, R.; Orlando, R.; Civalieri, B.; Roetti, C.; Saunders, V. R.; Zicovich-Wilson, C. M. CRYSTAL: A Computational Tool for the Ab Initio Study of the Electronic Properties of Crystals. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2005**, *220*, 571–573. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.571.65065>.
- (118) Bredow, T.; Gerson, A. R. Effect of Exchange and Correlation on Bulk Properties of MgO, NiO, and CoO. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 5194–5201.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.5194>.
- (119) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. Erratum: Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 4978–4978.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4978.2>.
- (120) Curti, M.; Murshed, M. M.; Bredow, T.; Bahnemann, D. W.; Gesing, T. M.; Mendive, C. B. Elastic, Phononic, Magnetic and Electronic Properties of Quasi-One-Dimensional PbFeBO<sub>4</sub>. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 13579–13593.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-03866-1>.
- (121) Curti, M.; Gesing, T. M.; Murshed, M. M.; Bredow, T.; Mendive, C. B. Liebau Density Vector: A New Approach to Characterize Lone Electron Pairs in Mullite-Type Materials. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2013**, *228*.

- <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1686>.
- (122) Elbaz, G. A.; Straus, D. B.; Semonin, O. E.; Hull, T. D.; Paley, D. W.; Kim, P.; Owen, J. S.; Kagan, C. R.; Roy, X. Unbalanced Hole and Electron Diffusion in Lead Bromide Perovskites. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 1727–1732.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05022>.
- (123) <http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>.
- (124) Anderson, D. G. Iterative Procedures for Nonlinear Integral Equations. *J. ACM* **1965**, *12*, 547–560. <https://doi.org/10.1145/321296.321305>.
- (125) Günnemann, C.; Curti, M.; Eckert, J. G.; Schneider, J.; Bahnemann, D. W. Tailoring the Photoelectrochemical Activity of TiO<sub>2</sub> Electrodes by Multilayer Screen-Printing. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 6439–6450.  
<https://doi.org/10.1002/cctc.201901872>.
- (126) Murakami, Y.; Nishino, J.; Mesaki, T.; Nosaka, Y. Femtosecond Diffuse-Reflectance Spectroscopy of Various Commercially Available TiO<sub>2</sub> Powders. *Spectrosc. Lett.* **2011**, *44*, 88–94. <https://doi.org/10.1080/00387011003699683>.
- (127) Yi, C.; Luo, J.; Meloni, S.; Boziki, A.; Ashari-Astani, N.; Grätzel, C.; Zakeeruddin, S. M.; Röthlisberger, U.; Grätzel, M. Entropic Stabilization of Mixed A-Cation ABX<sub>3</sub> Metal Halide Perovskites for High Performance Perovskite Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 656–662. <https://doi.org/10.1039/C5EE03255E>.
- (128) Fleisch, M. Entwicklung Eines Photovoltaik-Dachziegel-Moduls Auf Basis Der Farbstoffsolarzellentechnologie, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2016.
- (129) Behnajady, M. A.; Alamdari, M. E.; Modirshahla, N. Investigation of the Effect of Heat Treatment Process on Characteristics and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>-UV100 Nanoparticles. *Environ. Prot. Eng.* **2013**, *39*, 33–46.  
<https://doi.org/10.5277/EPE130103>.
- (130) Vinodgopal, K.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. Electrochemically Assisted Photocatalysis . TiO<sub>2</sub> Particulate Film Electrodes for Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9040–9044.  
<https://doi.org/10.1021/j100137a033>.
- (131) Chen, J.; Li, Y. F.; Sit, P.; Selloni, A. Chemical Dynamics of the First Proton-Coupled Electron Transfer of Water Oxidation on TiO<sub>2</sub> Anatase. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18774–18777. <https://doi.org/10.1021/ja410685m>.
- (132) Do, H. H.; Nguyen, D. L. T.; Nguyen, X. C.; Le, T.-H.; Nguyen, T. P.; Trinh, Q.

- T.; Ahn, S. H.; Vo, D.-V. N.; Kim, S. Y.; Le, Q. Van. Recent Progress in TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction: A Review. *Arab. J. Chem.* **2020**, *13*, 3653–3671. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.12.012>.
- (133) Kandiel, T. A.; Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W. Mesoporous TiO<sub>2</sub> Nanostructures: A Route to Minimize Pt Loading on Titania Photocatalysts for Hydrogen Production. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20155. <https://doi.org/10.1039/c1cp22612f>.
- (134) Siefke, T.; Kroker, S.; Pfeiffer, K.; Puffky, O.; Dietrich, K.; Franta, D.; Ohlídal, I.; Szeghalmi, A.; Kley, E. B.; Tünnermann, A. Materials Pushing the Application Limits of Wire Grid Polarizers Further into the Deep Ultraviolet Spectral Range. *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 1780–1786. <https://doi.org/10.1002/adom.201600250>.
- (135) Leng, W. H.; Barnes, P. R. F.; Juozapavicius, M.; O'Regan, B. C.; Durrant, J. R. Electron Diffusion Length in Mesoporous Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Photoelectrodes during Water Oxidation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 967–972. <https://doi.org/10.1021/jz100051q>.
- (136) Liu, B.; Zhao, X. A Kinetic Model for Evaluating the Dependence of the Quantum Yield of Nano-TiO<sub>2</sub> Based Photocatalysis on Light Intensity, Grain Size, Carrier Lifetime, and Minority Carrier Diffusion Coefficient: Indirect Interfacial Charge Transfer. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4062–4070. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.087>.
- (137) Sieland, F.; Schneider, J.; Bahnemann, D. W. Fractal Charge Carrier Kinetics in TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24282–24291. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07087>.
- (138) Furube, A.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Yamashita, H.; Anpo, M. Charge Carrier Dynamics of Standard TiO<sub>2</sub> Catalysts Revealed by Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3120–3127. <https://doi.org/10.1021/jp984162h>.
- (139) Schneider, J.; Bahnemann, D. Strong Transient Absorption of Trapped Holes in Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> at High Laser Intensities. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 13979–13985. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01109>.
- (140) Schneider, J.; Nikitin, K.; Wark, M.; Bahnemann, D. W.; Marschall, R. Improved Charge Carrier Separation in Barium Tantalate Composites Investigated by Laser Flash Photolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10719–10726. <https://doi.org/10.1039/c5cp07115a>.

- (141) Buchalska, M.; Pacia, M.; Kobielski, M.; Surówka, M.; Świętek, E.; Wlazlak, E.; Szaciłowski, K.; Macyk, W. Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Modified with Hexafluorometallates—Fine Tuning of Redox Properties by Redox-Innocent Anions. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 24915–24924. <https://doi.org/10.1021/jp505449n>.
- (142) Wang, C.; Pagel, R.; Dohrmann, J. K.; Bahnemann, D. W. Antenna Mechanism and Deaggregation Concept: Novel Mechanistic Principles for Photocatalysis. *Comptes Rendus Chim.* **2006**, *9*, 761–773. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.053>.
- (143) Kopelman, R. Fractal Reaction Kinetics. *Science*. **1988**, *241*, 1620–1626. <https://doi.org/10.1126/science.241.4873.1620>.
- (144) Günemann, C.; Curti, M.; Sieland, F.; Bahnemann, D. W. Charge Carriers in Commercial Photocatalysts: Fractal Kinetics and Effect of “Inert” Additives. *Top. Catal.* **2021**, *64*, 737–747. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01282-3>.
- (145) Bahnemann, D.; Henglein, A.; Lilie, J.; Spanhel, L. Flash Photolysis Observation of the Absorption Spectra of Trapped Positive Holes and Electrons in Colloidal Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 709–711. <https://doi.org/10.1021/j150648a018>.
- (146) Al-Madanat, O.; Curti, M.; Günemann, C.; AlSalka, Y.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Impact of the Platinum Loading Method on Reductive and Oxidative Half-Reactions. *Catal. Today* **2021**, *380*, 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.07.013>.
- (147) Mesa, C. A.; Kafizas, A.; Francàs, L.; Pendlebury, S. R.; Pastor, E.; Ma, Y.; Le Formal, F.; Mayer, M. T.; Grätzel, M.; Durrant, J. R. Kinetics of Photoelectrochemical Oxidation of Methanol on Hematite Photoanodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11537–11543. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05184>.
- (148) Ahmed, A. Y.; Kandiel, T. A.; Oekermann, T.; Bahnemann, D. Photocatalytic Activities of Different Well-Defined Single Crystal TiO<sub>2</sub> Surfaces: Anatase versus Rutile. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2461–2465. <https://doi.org/10.1021/jz201156b>.
- (149) Fàbrega, C.; Murcia-López, S.; Monllor-Satoca, D.; Prades, J. D.; Hernández-Alonso, M. D.; Penelas, G.; Morante, J. R.; Andreu, T. Efficient WO<sub>3</sub> Photoanodes Fabricated by Pulsed Laser Deposition for Photoelectrochemical Water Splitting with High Faradaic Efficiency. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *189*, 133–140.

- <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.047>.
- (150) Pendlebury, S. R.; Wang, X.; Le Formal, F.; Cornuz, M.; Kafizas, A.; Tilley, S. D.; Grätzel, M.; Durrant, J. R. Ultrafast Charge Carrier Recombination and Trapping in Hematite Photoanodes under Applied Bias. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9854–9857. <https://doi.org/10.1021/ja504473e>.
- (151) Corby, S.; Francàs, L.; Selim, S.; Sachs, M.; Blackman, C.; Kafizas, A.; Durrant, J. R. Water Oxidation and Electron Extraction Kinetics in Nanostructured Tungsten Trioxide Photoanodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16168–16177. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08852>.
- (152) Haisch, C. Photokatalytische Wasserreinigung an Elektroden von Wolframtrioxid, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2019.
- (153) Wahl, A.; Ulmann, M.; Carroy, A.; Jermann, B.; Dolata, M.; Kedzierzawski, P.; Chatelain, C.; Monnier, A.; Augustynski, J. Photoelectrochemical Studies Pertaining to the Activity of TiO<sub>2</sub> towards Photodegradation of Organic Compounds. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 41–51. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04023-H](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04023-H).
- (154) Kawai, T.; Sakata, T. Photocatalytic Hydrogen Production from Liquid Methanol and Water. *J.C.S. Chem. Comm.* **1980**, *384*, 694–695. <https://doi.org/10.1039/c39800000694>.
- (155) Chiarello, G. L.; Ferri, D.; Selli, E. Effect of the CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O Ratio on the Mechanism of the Gas-Phase Photocatalytic Reforming of Methanol on Noble Metal-Modified TiO<sub>2</sub>. *J. Catal.* **2011**, *280*, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.013>.
- (156) Dimitrijevic, N. M.; Shkrob, I. A.; Gosztola, D. J.; Rajh, T. Dynamics of Interfacial Charge Transfer to Formic Acid, Formaldehyde, and Methanol on the Surface of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Its Role in Methane Production. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 878–885. <https://doi.org/10.1021/jp2090473>.
- (157) Chiarello, G. L.; Aguirre, M. H.; Selli, E. Hydrogen Production by Photocatalytic Steam Reforming of Methanol on Noble Metal-Modified TiO<sub>2</sub>. *J. Catal.* **2010**, *273*, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.012>.
- (158) Kashchiev, D. On the Relation between Nucleation Work, Nucleus Size, and Nucleation Rate. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5098–5102. <https://doi.org/10.1063/1.442808>.
- (159) Lozhkina, O. A.; Yudin, V. I.; Murashkina, A. A.; Shilovskikh, V. V.; Davydov,

- V. G.; Kevorkyants, R.; Emeline, A. V.; Kapitonov, Y. V.; Bahnemann, D. W. Low Inhomogeneous Broadening of Excitonic Resonance in MAPbBr<sub>3</sub> Single Crystals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 302–305.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02979>.
- (160) Bloh, J. Z.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. Zinc Oxide Photocatalysis: Influence of Iron and Titanium Doping and Origin of the Optimal Doping Ratio. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 774–778. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200558>.
- (161) Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. R. 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*, 13669–13679.  
<https://doi.org/10.1021/j100102a038>.
- (162) Bloh, J. Z.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. Designing Optimal Metal-Doped Photocatalysts: Correlation between Photocatalytic Activity, Doping Ratio, and Particle Size. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25558–25562.  
<https://doi.org/10.1021/jp307313z>.
- (163) Rengaraj, S.; Li, X. Z. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> by Doping with Ag for Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol in Aqueous Suspension. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *243*, 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.010>.
- (164) Li, R.; Chen, S.; Li, X.; Yin, G.; Gong, Y.; Yu, J.; Pang, G.; Liu, J.; Liu, Y.; Ni, Z.; et al. Zn Doped MAPbBr<sub>3</sub> Single Crystal with Advanced Structural and Optical Stability Achieved by Strain Compensation. *Nanoscale* **2020**, *12*, 3692–3700.  
<https://doi.org/10.1039/C9NR09657D>.
- (165) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (166) Kahmann, S.; Tekelenburg, E. K.; Duim, H.; Kamminga, M. E.; Loi, M. A. Extrinsic Nature of the Broad Photoluminescence in Lead Iodide-Based Ruddlesden–Popper Perovskites. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2344.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-15970-x>.
- (167) Wang, K.-H.; Li, L.-C.; Shellaiah, M.; Wen Sun, K. Structural and Photophysical Properties of Methylammonium Lead Tribromide (MAPbBr<sub>3</sub>) Single Crystals. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 13643. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13571-1>.
- (168) Motti, S. G.; Meggiolaro, D.; Martani, S.; Sorrentino, R.; Barker, A. J.; De Angelis, F.; Petrozza, A. Defect Activity in Lead Halide Perovskites. *Adv. Mater.*

- 2019**, *31*, 1901183. <https://doi.org/10.1002/adma.201901183>.
- (169) Saliba, M.; Matsui, T.; Domanski, K.; Seo, J.-Y.; Ummadisingu, A.; Zakeeruddin, S. M.; Correa-Baena, J.-P.; Tress, W. R.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; et al. Incorporation of Rubidium Cations into Perovskite Solar Cells Improves Photovoltaic Performance. *Science*. **2016**, *354*, 206–209. <https://doi.org/10.1126/science.aah5557>.
- (170) Brivio, F.; Walker, A. B.; Walsh, A. Structural and Electronic Properties of Hybrid Perovskites for High-Efficiency Thin-Film Photovoltaics from First-Principles. *APL Mater.* **2013**, *1*, 042111. <https://doi.org/10.1063/1.4824147>.
- (171) Amat, A.; Mosconi, E.; Ronca, E.; Quarti, C.; Umari, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; De Angelis, F. Cation-Induced Band-Gap Tuning in Organohalide Perovskites: Interplay of Spin-Orbit Coupling and Octahedra Tilting. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3608–3616. <https://doi.org/10.1021/nl5012992>.
- (172) Mahata, A.; Meggiolaro, D.; De Angelis, F. From Large to Small Polarons in Lead, Tin, and Mixed Lead-Tin Halide Perovskites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 1790–1798. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b00422>.
- (173) Even, J.; Pedesseau, L.; Jancu, J.-M.; Katan, C. Importance of Spin–Orbit Coupling in Hybrid Organic/Inorganic Perovskites for Photovoltaic Applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2999–3005. <https://doi.org/10.1021/jz401532q>.
- (174) Brusa, M. A.; Grela, M. A. Photon Flux and Wavelength Effects on the Selectivity and Product Yields of the Photocatalytic Air Oxidation of Neat Cyclohexane on TiO<sub>2</sub> Particles. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1914–1918. <https://doi.org/10.1021/jp045602+>.
- (175) Jevtic, R.; Ramachandran, P. A.; Dudukovic, M. P. Effect of Oxygen on Cyclohexane Oxidation: A Stirred Tank Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 7986–7993. <https://doi.org/10.1021/ie900093q>.
- (176) Xiao, Y.; Liu, J.; Xie, K.; Wang, W.; Fang, Y. Aerobic Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by Graphene Oxide: Effects of Surface Structure and Functionalization. *Mol. Catal.* **2017**, *431*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.01.020>.
- (177) Ryabchuk, V. Photoreactions of Small Molecules at the Surface of Alkali Metal Halides. *Catal. Today* **2000**, *58*, 89–102. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00244-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00244-3).
- (178) Jia, T.; Zhang, J.; Wu, J.; Wang, D.; Liu, Q.; Qi, Y.; Hu, B.; He, P.; Pan, W.; Qi, X. Synthesis Amorphous TiO<sub>2</sub> with Oxygen Vacancy as Carriers Transport



- Channels for Enhancing Photocatalytic Activity. *Mater. Lett.* **2020**, *265*, 127465.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127465>.
- (179) Cao, Y.; Huang, L.; Bai, Y.; Jermittiparsert, K.; Hosseinzadeh, R.; Rasoulnezhad, H.; Hosseinzadeh, G. Synergic Effect of Oxygen Vacancy Defect and Shape on the Photocatalytic Performance of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Coating. *Polyhedron* **2020**, *175*, 114214. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114214>.
- (180) Liu, H.; Ma, H. .; Li, X. .; Li, W. .; Wu, M.; Bao, X. . The Enhancement of TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Activity by Hydrogen Thermal Treatment. *Chemosphere* **2003**, *50*, 39–46. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00486-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00486-1).
- (181) Xie, Y.; Wang, Y.; Chen, Z.; Xu, X. Role of Oxygen Defects on the Photocatalytic Properties of Mg-Doped Mesoporous Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1403–1412. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600193>.



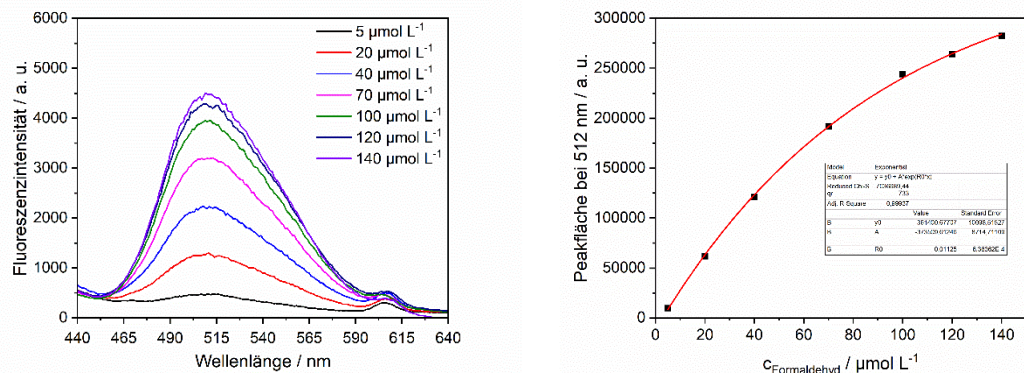
## 8 Anhang

### 8.1 Verwendete Chemikalien

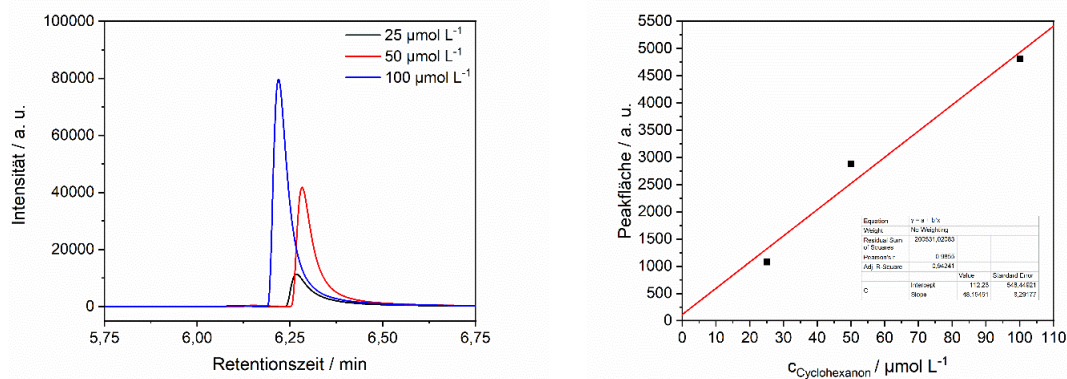
**Tabelle 7:** Übersicht der verwendeten Chemikalien inklusive der Reinheit und der Bezugsquelle.

<b>Chemikalie</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Bezugsquelle</b>
Acetylaceton	≥ 98 %	Carl Roth
Ammoniumacetat	≥ 97 %	Carl Roth
Blei(II)-bromid	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Bromwasserstoffsäure	46 %	Lenreactiv
Dimethylformamid (DMF)	99,9 %	Sigma-Aldrich
Dimethylsulfoxid (DMSO)	99,9 %	Sigma-Aldrich
Essigsäure	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Ethanol	≥ 99,8 %	Carl Roth
Ethylcellulose		Carl Roth
FTO-Glas		Sigma-Aldrich
Kalilauge	1 N	Carl Roth
Methanol	≥ 99,9 %	Carl Roth
Methylammoniumbromid	98 %	Sigma-Aldrich
Silber(I)-nitrat	98 %	Lenreactiv
Terpineol		Carl Roth
Titandioxid (UV 100)		Sachtleben Chemie GmbH

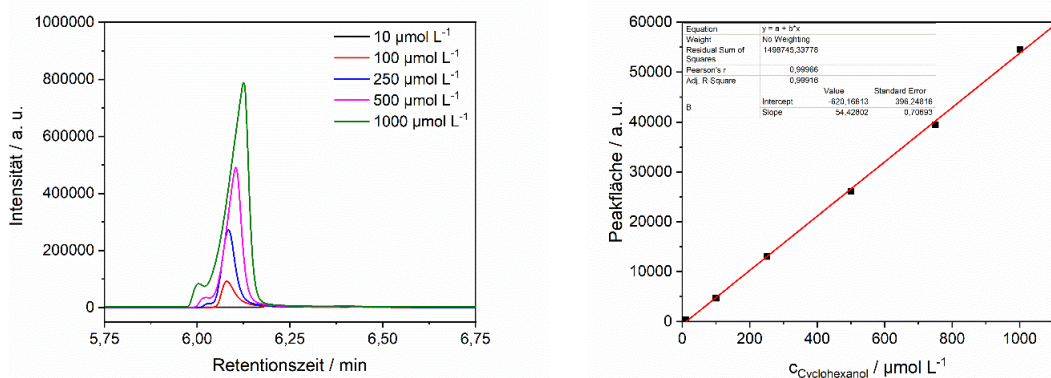
## 8.2 Kalibrationen



**Abbildung 82:** Fluoreszenzspektren von verschiedenen DDL-Konzentrationen zwischen 5 und 140 µmol L<sup>-1</sup> in Wasser nach Anregung mit 405 nm (links) und die über die Peakflächen bei 512 nm erhaltene Kalibrationskurve (rechts). Die DDL-Konzentration wurde dabei mit der Formaldehydkonzentration gleichgesetzt.

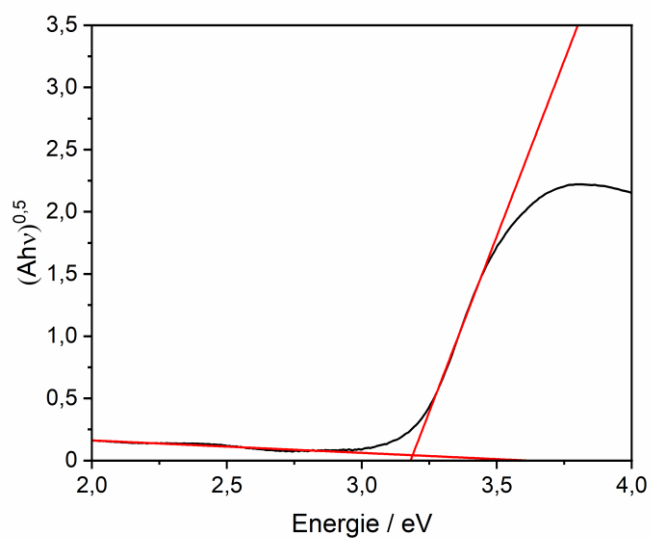


**Abbildung 83:** Chromatogramme von verschiedenen Cyclohexanonkonzentrationen zwischen 25 und 100 µmol L<sup>-1</sup> in Cyclohexan (links) und die über die Peakflächen erhaltene Kalibrationsgerade (rechts).

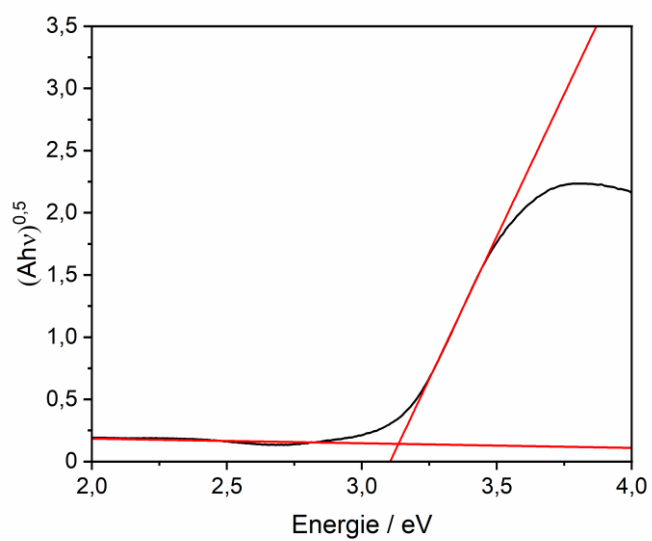


**Abbildung 84:** Chromatogramme von verschiedenen Cyclohexanolkonzentrationen zwischen 10 und 1000 µmol L<sup>-1</sup> in Cyclohexan (links) und die über die Peakflächen erhaltene Kalibrationsgerade (rechts).

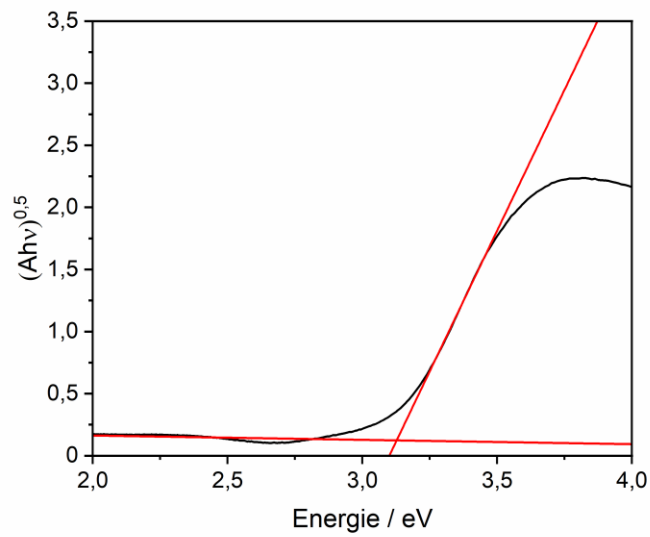
### 8.3 TAUC-Auftragungen



**Abbildung 85:** TAUC-Auftragung basierend auf dem Absorptionsspektrum der Elektrode mit einer siebgedruckten Schicht.

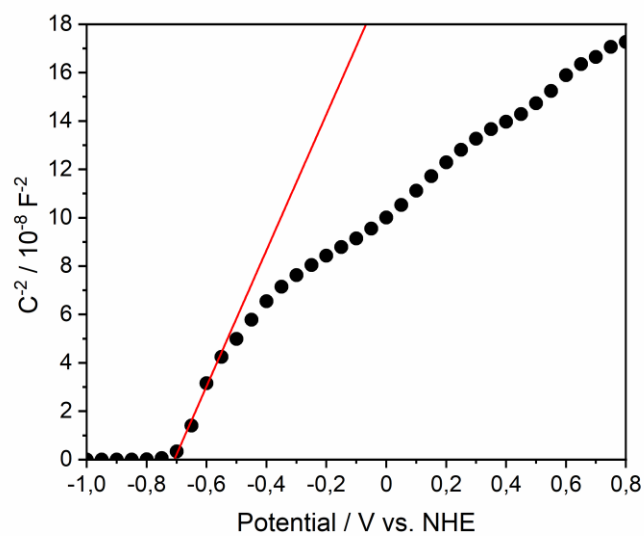


**Abbildung 86:** TAUC-Auftragung basierend auf dem Absorptionsspektrum der Elektrode mit drei siebgedruckten Schichten.

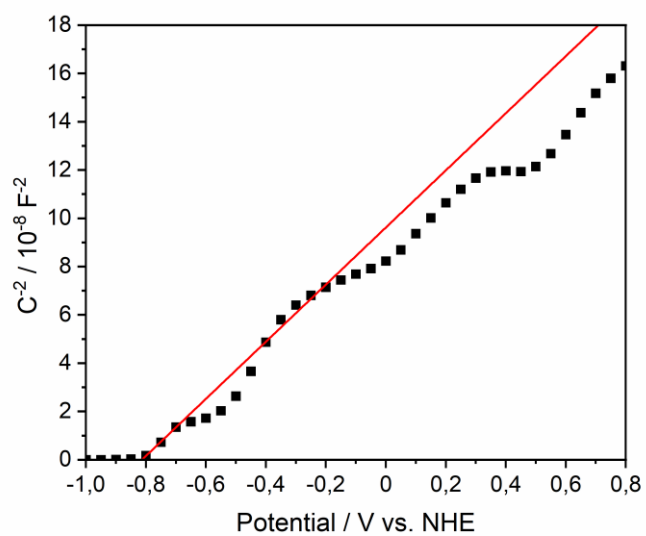


**Abbildung 87:** TAUC-Auftragung basierend auf dem Absorptionsspektrum der Elektrode mit vier siebgedruckten Schichten.

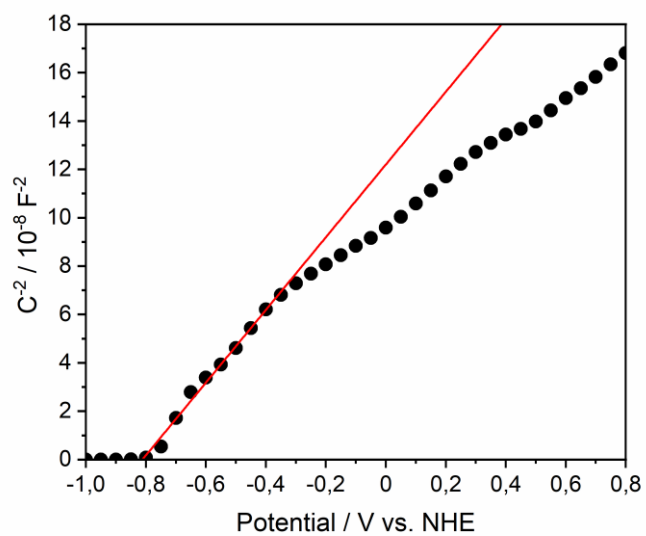
## 8.4 MOTT-SCHOTTKY-Auftragungen



**Abbildung 88:** MOTT-SCHOTTKY-Auftragung der Elektrode mit einer siebgedruckten Schicht gemessen in 0,1 M KOH bei einer Frequenz von 100 Hz.

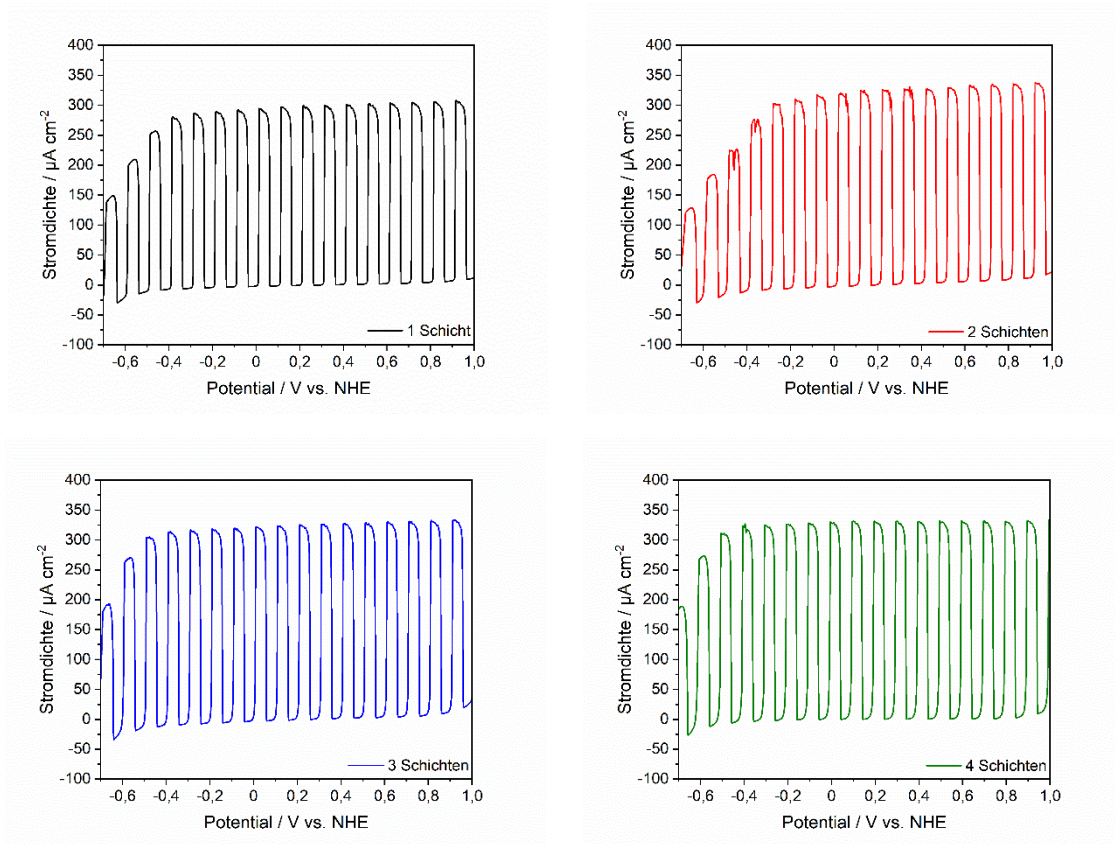


**Abbildung 89:** MOTT-SCHOTTKY-Auftragung der Elektrode mit drei siebgedruckten Schichten gemessen in 0,1 M KOH bei einer Frequenz von 100 Hz.



**Abbildung 90:** MOTT-SCHOTTKY-Auftragung der Elektrode mit vier siebgedruckten Schichten gemessen in 0,1 M KOH bei einer Frequenz von 100 Hz.

## 8.5 CLV-Messungen



**Abbildung 91:** Strom-Spannungs-Kurven des Rückwärtsscans (von 1,0 nach  $-0,7 V_{\text{NHE}}$ ) des fünften Zyklus einer cyclovoltammetrischen Messung in 0,1 M KOH mit 10 Vol.-% Methanol der Elektroden mit einer Schichtenanzahl von eins (oben links), zwei (oben rechts), drei (unten links) und vier (unten rechts). Das angelegte Potential wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $20 \text{ mV s}^{-1}$  variiert. Während der Messung wurden die Elektroden mit einem Solarsimulator bestrahlt, wobei die Bestrahlung mit einer Frequenz von 200 mHz zu- und abgeschaltet wurde (CLV).<sup>125</sup>



## 9 Publikationsliste

### wissenschaftliche Publikationen

Haisch, C.; Günnemann, C.; Melchers, S.; Fleisch, M.; Schneider, J.; Emeline, A. V.; Bahnemann, D.W. Irreversible Surface Changes Upon N-type Doping – A Photoelectrochemical Study on Rutile Single Crystals. *Electrochimica Acta* **2018**, *280*, 278–289, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.105>.

Freytag, A.; Günnemann, C.; Naskar, S.; Hamid, S.; Lübke

mann, F.; Bahnemann, D.; Bigall, N. C. Tailoring Composition and Material Distribution in Multicomponent Cryoaerogels for Application in Photocatalysis. *ACS Appl. Nano. Mater.* **2018**, *1*, 11, 6123–6130, <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01333>.

Günnemann, C.; Haisch, C.; Fleisch, M.; Schneider J.; Emeline, A. V.; Bahnemann, D. W. Insights into Different Photocatalytic Oxidation Activities of Anatase, Brookite, and Rutile Single-Crystal Facets. *ACS Catal.* **2018**, *9*, 2, 1001–1012, <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04115>.

Ahmed, A. Y.; Kandiel, T. A.; Oekermann, T.; Günnemann, C.; Bahnemann D. Mechanistic Investigations of Photoelectrochemical Water and Methanol Oxidation on Well-Defined TiO<sub>2</sub> Anatase (101) and Rutile (110) Surfaces. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 7, 5308–5318, <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01163>.

Arimi, A.; Günnemann, C.; Curti, M.; Bahnemann D. W. Regarding the Nature of Charge Carriers Formed by UV or Visible Light Excitation of Carbon-Modified Titanium Dioxide, *Catalysts* **2019**, *9*, 8, 697. <https://doi.org/10.3390/catal9080697>.

Günnemann, C.; Curti, M.; Schneider, J.; Bahnemann, D. W. Dynamics of Photoinduced Bulk and Surface Reactions Involving Semiconductors Characterized by Time Resolved Spectroscopy Techniques (2015–2018). In *Photochemistry: Volume 47*; Albini, A., Protti, S., Eds.; The Royal Society of Chemistry, 2020; pp 122–158.

Günnemann, C.; Curti, M.; Eckert, J. G.; Schneider, J.; Bahnemann, D. W. Tailoring the Photoelectrochemical Activity of TiO<sub>2</sub> Electrodes by Multilayer Screen-Printing. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 6439–6450, <https://doi.org/10.1002/cctc.201901872>.

Bresolin, B.-M.; Günnemann, C.; Bahnemann, D. W.; Sillanpää, M. Pb-Free Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> Perovskite as a Visible-Light-Active Photocatalyst for Organic Pollutant Degradation. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 4, 763. <https://doi.org/10.3390/nano10040763>.

Murzin, A. O.; Stroganov, B. V.; Günnemann, C.; Ben Hammouda, S.; Shurukhina A. V.; Lozhkin M. S.; Emeline, A. V.; Kapitonov, Y. V. Amplified Spontaneous Emission and Random Lasing in MAPbBr<sub>3</sub> Halide Perovskite Single Crystals. *Adv. Optical Mater.* **2020**, *8*, 2000690. <https://doi.org/10.1002/adom.202000690>.

Günnemann, C.; Curti, M.; Sieland, F.; Bahnemann, D. W. Charge Carriers in Commercial Photocatalysts: Fractal Kinetics and Effect of “Inert” Additives. *Top. Catal.* **2021**, *64*, 737–747 <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01282-3>.

Günnemann, C.; Bahnemann, D. W.; Robertson, P. K. J. Isotopic Effects in Photocatalysis: An Underexplored Issue, *ACS Omega*, **2021**, *6*, 17, 11113–11121. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00178>.

Khanal, V.; Balayeva, N.; Günnemann, C.; Mamiyev, Z.; Dillert, R.; Bahnemann, D., Subramanian, V. Photocatalytic NO<sub>x</sub> Removal using Tantalum Oxide Nanoparticles: A Benign Pathway, *Appl. Catal. B*, **2021**, *291*, 119974. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119974>.

Al-Madanat, O.; Curti, M.; Günnemann, C.; AlSalka, Y.; Dillert, R.; Bahnemann D. W. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Impact of the Platinum Loading Method on Reductive and Oxidative Half-Reactions, *Catal. Today*, **2021**, *380*, 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.07.013>.

### Vorträge

Günnemann, C.; Bahnemann, D. W. Transient Absorption Spectroscopy in a Photoelectrochemical Cell. *Sixth Russian-German Workshop*, **27.11.2018**, Hannover, Deutschland.

Günnemann, C.; Curti, M.; Kapitonov, Y. V.; Murzin, A.; Shurukhina, A.; Mikhaylova, A.; Emeline, A. V.; Bahnemann, D. W. Silver Doping of Methylammonium Lead Bromide Perovskite Single Crystals. *Seventh Russian-German Workshop*, **30.10.2019**, St. Petersburg, Russland.

**Posterpräsentationen**

Günnemann, C.; Curti, M.; Shurukhina, A. V.; Emeline, A. V.; Bahnemann, D. W. Optical and Photocatalytic Properties of MAPbBr<sub>3</sub> Single Crystals. *2nd Symposium on Chemical Bond Activation*, **09.03.2020**, Oldenburg, Deutschland.

Günnemann, C.; Curti, M.; Eckert, J. G.; Schneider, J.; Bahnemann, D. W. Photoelectrochemical Activity of Screen-printed Multilayer TiO<sub>2</sub> Electrodes under Monochromatic Illumination. *CataLight Young Scientist Symposium (CYSS)*, **24.11.2019**, Online-Konferenz.



---

## 10 Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Name: Carsten Günnemann  
Geburtsdatum: 03.04.1992  
Geburtsort: Bassum  
Familienstand: verheiratet  
Nationalität: deutsch

### Bildungsweg

---

seit 04.2018 Doktorand am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover zum Thema „Photoelektrochemische Untersuchungen von anodischen und kathodischen Prozessen in Perowskit-Einkristallen und TiO<sub>2</sub>-Elektroden“

04.2015 – 05.2017 Master of Science im Studienfach Material- und Nanochemie an der Leibniz Universität Hannover  
Masterarbeit: „Photokatalytische und photoelektrochemische Untersuchungen von Titandioxid Anatas-, Brookit- und Rutil-Einkristallsubstraten“

10.2011 – 06.2015 Bachelor of Science im Studienfach Chemie an der Leibniz Universität Hannover  
Bachelorarbeit: „Sol-Gel-Synthese unterschiedlich dotierter thermoelektrischer Oxide“

06.2011 Abitur Johann-Beckmann-Gymnasium Hoya

### Beruflicher Werdegang

---

seit 03.2018 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover

01.2018 – 02.2018 wissenschaftlicher Hilfsmitarbeiter am Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover