

Injektionsolarzellen auf Basis von metallorganischen Gerüstverbindungen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –
genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Jana Sophie Panke
geboren am 20. April 1985 in Berlin-Spandau

Referent: Prof. Dr. Michael Wark
Korreferent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 05. Juli 2012

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die optoelektronischen und elektrochemischen Eigenschaften von metallorganischen Gerüstverbindungen, in Hinblick auf den Einsatz dieser neuartigen Materialien in Injektions-solarzellen, eingehend charakterisiert.

Hierzu wurden drei isoretikuläre metallorganische Gerüstverbindungen untersucht. MOF-5, IRMOF-3 sowie IRMOF-8 weisen die gleiche Struktur bei unterschiedlichen Linkermolekülen auf. Gerade diese Flexibilität des modularen Aufbaus macht die metallorganischen Gerüstverbindungen besonders interessant.

Die optischen und optoelektronischen Eigenschaften wurden über die Reflexionsspektroskopie sowie durch die Fluoreszenzspektroskopie untersucht. So konnte von den metallorganischen Gerüstverbindungen beispielsweise die Größe der optischen Bandlücke bestimmt werden. Unter Zuhilfenahme der Cyclovoltammetrie konnten in den Materialien ablaufende Redoxreaktionen sowie Reaktionsarten festgestellt werden, sowie auch deren Stromantwort unter Belichtung mit simuliertem Sonnenlicht analysiert werden.

Weiterhin fand die Mott-Schottky-Analyse Anwendung. Aus den resultierenden Messdaten ließ sich jeweils die Lage der unteren Leitungsbandkante der betreffenden metallorganischen Gerüstverbindungen berechnen. Somit konnte, unter Einbeziehung der optischen Bandlückenenergie, die Lage des Valenzbandes der MOFs bestimmt werden.

Zusätzlich wurden die MOFs als Photoanodenmaterial in Injektions-solarzellen eingesetzt, womit Möglichkeiten zur zukünftigen Anwendung aufgezeigt wurden.

Schlagworte: Metallorganische Gerüstverbindungen, MOFs, Injektions-solarzelle, farbstoffsensibilisierte Solarzelle

Abstract

The present work focuses on a detailed characterization of optoelectronic as well as electrochemical properties of metal-organic frameworks. The analysis took place with regard to the application of MOFs in injection solar cells.

Therefore, three different MOFs have been investigated. Namely MOF-5, IRMOF-3 as well as IRMOF-8. All these MOFs exhibit the same structure but own different linker molecules. This flexibility concerning a modular design of those materials make them interesting for future applications.

For investigation of optoelectronic and optical properties, diffuse reflection spectroscopy as well as fluorescence spectroscopy were used. It was also possible to determine the size of the optical band gap of these materials. By use of cyclic voltammetry it was possible to gain knowledge about occurring redox reactions in the materials, as well as their current response under illumination of simulated sunlight was recorded.

Furthermore the Mott-Schottky analysis was applied to calculate the lower conduction band edge from the resulting Mott-Schottky plot of the measured data. The inclusion of the optical band gap size that was determined further, provides the opportunity to predict the highest edge of the valence band of a MOF by experimental results.

Of course the MOFs were also applied as photoanode materials in injection solar cells. So it was possible to show that the usage of MOF materials in solar cells are a conceivable option for tasks regarding future applications.

Keywords: metal-organic frameworks, MOFs, injection solar cell, dye-sensitized solar cell

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1	Eigenschaften von metallorganischen Gerüstverbindungen	6
2.2	Halbleiter	13
2.2.1	Halbleitende Eigenschaften der MOFs	16
2.3	Funktionsweise einer konventionellen Solarzelle	20
2.4	Injektionssolarzelle	22
2.5	Parameter zur Beschreibung einer Solarzelle	25
2.5.1	Probleme der industriellen Anwendung von Injektions- solarzellen	27
2.6	Cyclovoltammetrie	28
2.7	Einführung in die Impedanzspektroskopie	31
2.7.1	Mott-Schottky-Analyse	31
2.7.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	34
3	Experimentelles	39
3.1	Solvothermale Synthesen der metallorganischen Gerüst- verbindungen	40
3.1.1	MOF-5 (IRMOF-1)	40
3.1.2	MOF-5 (IRMOF-1) mit Farbstoffen	40
3.1.3	IRMOF-3	41
3.1.4	IRMOF-8	41
3.1.5	Die Inkonsistenz von MOF-Synthesen	41
3.2	Synthese von MOF-5 Filmen durch Mikrowellenheizen	42
3.2.1	Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid	44
3.2.2	Synthese der MOF-5 Filme	46
3.3	Herstellung der SURMOF-Filme	47

Inhaltsverzeichnis

3.4	Herstellung der MOF-Filme aus Pulvern	49
3.4.1	Herstellung der Elektroden	51
3.5	Herstellung der Solarzellen	52
3.6	Charakterisierung der metallorganischen Gerüstverbindungen	54
3.6.1	UV-Vis Spektroskopie	54
3.6.2	Fluoreszenzspektroskopie	57
3.6.3	Cyclovoltammetrie	59
3.6.4	Mott-Schottky-Analyse	60
3.6.5	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	60
3.6.6	Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie	61
3.6.7	Röntgendiffraktometrie	65
4	MOF-5	67
4.1	MOF-5	68
4.1.1	Optische Eigenschaften	68
4.1.2	Cyclovoltammetrie	86
4.1.3	Impedanzmethoden	94
4.2	MOF-5 mit Farbstoffen	99
4.2.1	Optische Eigenschaften	99
4.2.2	Cyclovoltammetrie	104
4.2.3	Impedanzmethoden	106
4.3	MOF-5 Filme aus der Mikrowellensynthese	111
4.3.1	Optische Eigenschaften	112
4.3.2	Cyclovoltammetrie	114
4.3.3	Impedanzmethoden	116
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse für MOF-5	119
5	IRMOF-3	121
5.1	Optische Eigenschaften	122
5.2	Cyclovoltammetrie	126
5.3	Impedanzmethoden	131
5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse für IRMOF-3	135

6	IRMOF-8	137
6.1	Optische Eigenschaften	138
6.2	Cyclovoltammetrie	142
6.3	Impedanzmethoden	145
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse für IRMOF-8	149
7	SURMOFs	151
7.1	Optische Eigenschaften	152
7.2	Cyclovoltammetrie	156
7.3	Impedanzmethoden	160
7.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der SURMOFs	164
8	Zusammenfassung	165
9	Anhang	175

Abbildungsverzeichnis

2.1	Elementarzelle eines MOF-5	6
2.2	Reihe der IRMOFs	7
2.3	Modularer Aufbau von MOFs	9
2.4	MOF-5 zur Gasspeicherung	10
2.5	Interweaving von MOFs	11
2.6	Breathing Effect bei MOFs	11
2.7	Aufbau Energiebänder	14
2.8	Lage Bandlücken	16
2.9	Photophysikalische Abläufe bei Lichtanregung von MOFs	18
2.10	p-n-Kontakt	21
2.11	Schematische Prozesse in einer Solarzelle	23
2.12	I-U-Kurve zur Beschreibung von Solarzellen	26
2.13	Dreielektrodenaufbau	29
2.14	Mott-Schottky-Diagramm	33
2.15	Grundlegende Ersatzschaltbilder	35
2.16	Nyquist-Diagramm	36
2.17	Bode-Diagramme	38
3.1	Entstehung von MOF-5 Filmen in der Mikrowelle	43
3.2	SURMOF-Wachstum	49
3.3	Doctor-Blading-Technik	50
3.4	MOF-Elektroden	51
3.5	Solarzelle schematisch	53
3.6	Aufbau REM	62
4.1	UV-Vis MOF-5	69
4.2	Tauc-Diagramm MOF-5	69
4.3	UV-Vis Spektren von MOF-5 und Zinkoxid im Vergleich	72

4.4	UV-Vis Spektren von MOF-5 verunreinigt mit definierten Masseanteilen von ZnO	75
4.5	Bandstruktur MOF-5	77
4.6	Fluoreszenzspektrum von MOF-5	79
4.7	Fluoreszenzspektrum von Terephthalsäure	81
4.8	Fluoreszenzspektrum MOF-5 nach ¹	82
4.9	Fluoreszenzspektrum MOF-5 nach ¹	83
4.10	Fluoreszenzemissionsverschiebung von MOF-5 in Abhängigkeit der Syntheseparameter	84
4.11	CV reiner MOF-5	87
4.12	CV MOF-5 mit ZnO-Verunreinigungen	88
4.13	CV MOF-5 100 mV · s ⁻¹	90
4.14	CV MOF-5 50 mV · s ⁻¹	91
4.15	CV MOF-5 20 mV · s ⁻¹	91
4.16	CV MOF-5 10 mV · s ⁻¹	92
4.17	CV ZnO	93
4.18	Mott-Schottky-Diagramm MOF-5 1kHz	95
4.19	Mott-Schottky-Diagramme MOF-5 verschiedene Frequenzen	96
4.20	Nyquist-Diagramm MOF-5	98
4.21	Ersatzschaltbild für MOF-5 Solarzellen	98
4.22	UV-Vis MOF-5 EY	100
4.23	UV-Vis MOF-5 C343	101
4.24	Fluoreszenzspektrum MOF-5 EY	102
4.25	Fluoreszenzspektrum MOF-5 C343	103
4.26	CV MOF-5 EY	104
4.27	CV MOF-5 C343	105
4.28	Mott-Schottky-Diagramm MOF-5 EY 1 kHz	106
4.29	Mott-Schottky-Diagramme MOF-5 EY verschiedene Frequenzen	107
4.30	Mott-Schottky-Diagramme MOF-5 C343 verschiedene Frequenzen	108
4.31	Nyquist-Diagramm MOF-5 EY	109
4.32	Ersatzschaltbild für MOF-5 C 343 Solarzellen	110
4.33	Nyquist-Diagramm MOF-5 C343	110

4.34	EDXS MOF-5 Mikrowelle	113
4.35	UV-Vis MOF-5 Mikrowelle	114
4.36	CV MOF-5 Mikrowelle	115
4.37	CV ehem. abgesch. ZnO	116
4.38	Mott-Schottky-Diagramm MOF-5 MW	117
4.39	Nyquist-Diagramm MOF-5 MW	118
5.1	UV-Vis IRMOF-3	123
5.2	UV-Vis IRMOF-3 nach Luftkontakt	124
5.3	Fluoreszenzspektrum IRMOF-3	125
5.4	CV IRMOF-3	127
5.5	CV IRMOF-3 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	128
5.6	CV IRMOF-3 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	129
5.7	CV IRMOF-3 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	130
5.8	CV IRMOF-3 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	131
5.9	Mott-Schottky-Diagramm IRMOF-3 1kHz	132
5.10	Mott-Schottky-Diagramme IRMOF-3 verschiedene Frequenzen	133
5.11	Nyquist-Diagramm IRMOF-3 Solarzelle	134
6.1	UV-Vis IRMOF-8	138
6.2	Fluoreszenzspektrum IRMOF-8	140
6.3	Fluoreszenzspektrum NDC	141
6.4	CV IRMOF-8	143
6.5	CV IRMOF-8 verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten unbelichtet	144
6.6	CV IRMOF-8 verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten belichtet	145
6.7	Mott-Schottky-Diagramm IRMOF-8 1 kHz	146
6.8	Mott-Schottky-Diagramme IRMOF-8 verschiedene Frequenzen	146
6.9	Nyquist-Diagramm IRMOF-8	148
7.1	UV-Vis Cu-SURMOFs	153
7.2	UV-Vis des OPE-Linkers	154
7.3	UV-Vis Zn-SURMOFs	155

7.4	CV Cu-SURMOF ndc	156
7.5	CV Cu-SURMOF OPE	157
7.6	CV Zn-SURMOF ndc	158
7.7	CV Zn-SURMOF OPE Amino	159
7.8	CV Zn-SURMOF OPE Sulfonat	160
7.9	Mott-Schottky-Diagramm Cu-SURMOF ndc 1 kHz	161
7.10	Mott-Schottky-Diagramm Cu-SURMOF OPE 1 kHz	162
7.11	MS-Diagramm Zn-SURMOF OPE 1 kHz Amino	162
7.12	MS-Diagramm Zn-SURMOF OPE 1 kHz Sulfonat	163
9.1	Linker und Farbstoffe	176
9.2	Bandlagen MOFs und Farbstoffe	177
9.3	MW-Mapping	177
9.4	Tauc-Diagramm MOF-5 ZnO	178
9.5	Tauc-Diagramm IRMOF-3	178
9.6	Tauc-Diagramm IRMOF-8	179
9.7	XRDs MOF-5	180
9.8	CV MOF-5 versch. Vorschubgeschwindigkeiten dunkel	181
9.9	CV MOF-5 versch. Vorschubgeschwindigkeiten hell	181
9.10	CV IRMOF-3 versch. Vorschubgeschwindigkeiten dunkel	182
9.11	CV IRMOF-3 versch. Vorschubgeschwindigkeiten hell	182
9.12	Nyquist-Diagramme MOF-5 Solarzelle	183
9.13	Nyquist-Diagramme MOF-5 EY Solarzelle	184
9.14	Nyquist-Diagramme MOF-5 C 343 Solarzelle	184
9.15	Nyquist-Diagramme IRMOF-3 Solarzelle	185
9.16	Nyquist-Diagramme IRMOF-8 Solarzelle	185

Symbole und Abkürzungen

Symbole

A	Amplitude
c	Stoffmengenkonzentration alternative Bedetung: Lichtgeschwindigkeit ($2.998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)
C	Kapazität
C_{SC}	Kapazität der Raumladungszone
d	Durchmesser
E	Energie
E_g	Bandlückenenergie
e	Elementarladung
E_F	Fermienergie
F	Faraday-Konstante ($96485.3365 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
f	Frequenz
Gew-%	Gewichtsprozent, auch: Massenanteil
h	Plancksches-Wirkungsquantum ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)
I	Stromstärke; Alternative: Lichtintensität
I_{MPP}	flächenbezogene Photostromdichte am Punkt maximaler Leistung engl. m aximum p ower p oint
I_{SC}	flächenbezogene Kurzschlussphotostromdichte engl. s hort c ircuit c urrent d ensity
i	(Photo-) Stromdichte
i_0	Austauschstromdichte
m	Masse
M	molare Masse
n	Stoffmenge

P	Leistungsdichte
P_{max}	maximale Leistungsdichte
Q	Ladungsmenge
t	Zeit
T	absolute Temperatur
U	Spannung bzw. Potentialdifferenz
U_{MPP}	Spannung am Punkt maximaler Leistung engl. m aximum p ower p oint
U_{OC}	Leerlaufspannung; engl. o pen c ircuit v oltage
V	Volumen
Z	Ordnungszahl
η	Wirkungsgrad (bzw. Effektivität) der Energieumwandlung
λ	Wellenlänge
ν	Strahlungsfrequenz

Abkürzungen

Abb.	A bbildung
AC	A lternating C urrent; Wechselstrom
C 343	Coumarin 343
ca.	circa
CE	counter electrode; Gegenelektrode
DC	D irect C urrent; Gleichstrom
DMF	<i>N,N</i> - D imethylformamid
EY	Eosin Y
FF	F üllfaktor
H ₂ BDC	Terephtalsäure
IMPS	I ntensity M odulated P hotocurrent S pectroscopy, Intensitätsmodulierte Photostromspektroskopie
IMVS	I ntensity M odulated P hotovoltage S pectroscopy, Intensitätsmodulierte Photospannungsspektroskopie
ITO	I ndium T in O xide; Indiumzinnoxid
LCCT	L igand to C luster C harge T ransfer
LED	L ichtemittierende D iode
LMCT	L igand to M etal C harge T ransfer
MOF	engl. M etal- O rganic F ramework; metallorganische Gerüstverbindung
MPP	M aximum p ower p oint
NDC	2,6- N aphthalendicarbonsäure
NH ₂ BDC	Aminoterephtalsäure
PTFE	P olytetrafluorethylen
PVDF	P olyvinylidenfluoride
RE	reference electrode; Referenzelektrode
SEM	S canning E lectron M icroscope; Rasterelektronenmikroskop(ie)
SI	Internationales Einheitensystem; franz. S ystème international d'unités
u. a.	u nter a nderem
UV	U ltraviolette s L icht
WE	w orking electrode, Arbeitselektrode
TEAM	T oll ein A nderer m achts
Vis	sichtbares L icht; engl. v isible light

Einheiten

Å	Ångström
C	Celsius; alternativ: Coulomb
d	Tag; engl. day
h	Stunde; engl. hour
Hz	Hertz
J	Joule
K	Kelvin
L	Liter
m	Meter
min	Minute
Pa	Pascal
s	Sekunde
V	Volt
W	Watt
Wh	Wattstunde; engl. watt hour
Ω	Ohm

Einheitenvorsätze

n	Nano (10^{-9})
μ	Mikro (10^{-6})
m	Milli (10^{-3})
c	Centi (10^{-2})
k	Kilo (10^3)
M	Mega (10^6)
G	Giga (10^9)
T	Tera (10^{12})

Einleitung

Die Verknappung an Energiereserven, insbesondere von Erdöl, ist ein Thema, das inzwischen die Medien beherrscht und ins Bewusstsein vieler Menschen vorgedrungen ist. Das globale Ölfördermaximum, auch Peak Oil genannt, soll der ASPO (Association for the Study of Peak Oil and Gas)² zufolge in kurzer Zeit erreicht sein. Nach Erreichen dieses wird die weltweite Nachfrage nach Öl nicht mehr zu decken sein, da die Ölproduktion zurückgehen wird. Hierbei wird ein enormer Preisanstieg dieser Energieressource die Folge sein.

Daher liegt es in den Händen der Wissenschaft, neue Technologien zu entwickeln, um die weitere Energieversorgung zu gewährleisten. Als Schlagwort wird diesbezüglich gerne regenerative Energien verwendet. Dies bezeichnet die Wertschöpfung von Energie aus Quellen, die aus der heutigen Sicht entweder unerschöpflich sind oder aber sich nachhaltig nutzen lassen. Hierzu zählen u.a. Biomasse, Wasserkraft, Windkraft, Erdwärme und die Sonnenenergie. Sonnenenergie wird in Form von Wärme (Solarthermie) bzw. durch Umwandlung in elektrische Energie (Photovoltaik) genutzt.

Aus dem Bericht „Erneuerbare Energien in Deutschland“³ des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit geht hervor, dass sich der Anteil von erneuerbaren Energien in den vergangenen Jahren von 1.9% (1990) auf 12.2% (2011) im Endenergieverbrauch ge-

1 Einleitung

steigert hat. Für die Endenergiebereitstellung aus erneuerbaren Energien stellt die Photovoltaik mit 4.1% neben der Biomasse mit 7.1% sowie der Wind- und Wasserenergie den Hauptenergieträger dar. Die Photovoltaik ist hierbei mit 11,2% in der Stromerzeugung vertreten³.

Bei Betrachtung des Gesamtweltmarktes in Bezug auf die Fokussierung auf photovoltaische Anlagen liegt die EU mit der Installation und dem Betrieb weit vorne (13 244 MWh). Weit abgeschlagen auf Platz zwei befindet sich Japan mit knapp 990 MWh. Wird der EU-Anteil nach Mitgliedsstaaten aufgeschlüsselt, erweist sich Deutschland als ein Vorreiter für die Anwendung von Photovoltaik³.

Die z.Z. kommerziell erhältlichen Pannels aus Silicium bergen allerdings verschiedene Nachteile, daher führen Kritiker den teuren und giftigen Herstellungsprozess, der notwendig ist, um hochreines Silicium herzustellen, zurecht auf. Daher wird an neuen, vielversprechenden Materialien, die als Photoanode in Injektionssolarzellen dienen können, geforscht. Vor zwanzig Jahren war die von Grätzel entwickelte farbstoffsensibilisierte Solarzelle⁴ eine bahnbrechende Anwendung, angelehnt an einen natürlichen Prozesses - die Photosynthese. Die Zellen wurden beständig weiterentwickelt und für verschiedenste Anwendungsaussichten optimiert.

1999 entdeckte der amerikanische Chemiker Yaghi⁵ eine neue Materialklasse, die sogenannten metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs, engl. **metal-organic frameworks**). Aufgrund ihrer herausragenden Eigenschaften wie z.B. der hohen inneren Oberfläche aufgrund ihrer sehr kleinen Poren oder der Möglichkeit, sie modular mit verschiedenen Molekülen aufzubauen und zu funktionalisieren^{6, 7}, stellen sie ein vielversprechendes Material für Photoanoden in Solarzellen dar. Durch den Aufbau der zinkbasierten metallorganischen Gerüstverbindungen kann eine Nähe zu dem optoelektronischen und elektrochemischen Verhalten von Zinkoxid angenommen werden. Daher liegt dieser Forschungsarbeit die Idee zugrunde, aus verschiedenen vielversprechenden metallorganischen Gerüstverbindungen Injektionssolarzellen herzustellen, diese zu charakterisieren und, wenn möglich, Wege zur Optimierung dieser aufzuzeigen.

Nach dieser kurzen Einführung in **Kapitel 1**, in der die Motivation die-

ser Arbeit erläutert wurde, wird in **Kapitel 2** auf die besonderen Eigenschaften von metallorganischen Gerüstverbindungen eingegangen, sowie der aktuelle Stand der Forschung und theoretische Grundlagen zum weiteren Verständnis beschrieben. Im anschließenden experimentellen Teil in **Kapitel 3** wird auf die Synthesebedingungen der metallorganischen Gerüstverbindungen eingegangen. Des Weiteren wird die Herstellung der für die elektrochemischen Messungen benötigten Filme erläutert, wie auch die verschiedenen speziellen Messaufbauten. Ebenfalls werden die zur weiteren Charakterisierung benötigten analytischen Verfahren vorgestellt.

Der Ergebnisteil, der die **Kapitel 4 bis 7** umschließt, wurde in vier Teile gegliedert. Jeder untersuchten metallorganischen Gerüstverbindung wurde ein Kapitel gewidmet. Hierbei liegt der Fokus auf dem MOF-5 in **Kapitel 4**. In **Kapitel 5 und 6** werden isoretikuläre MOFs zu dem MOF-5 betrachtet, der IRMOF-3 sowie der IRMOF-8. Diese MOFs unterscheiden sich durch ihre Linkermoleküle voneinander. Abschließend wird in **Kapitel 7** auf Messungen an sogenannten SURMOF-Filmen eingegangen. Diese Filme besitzen eine spezielle Struktur, die in dem entsprechenden Kapitel näher behandelt wird. Hierbei handelt es sich um eine Kooperation mit dem Arbeitskreis Fischer vom Institut für Anorganische Chemie der Ruhr-Universität Bochum. Diese Messungen zeigen besonders das Potential von MOF-basierten Photoanoden in Solarzellen unter Einbringung geeigneter organischer Linkermoleküle auf.

In **Kapitel 8** werden die wichtigsten der erzielten Ergebnisse zusammengefasst, sowie ein Ausblick auf weitere Möglichkeiten im Bereich der Injektionsolarzellen basierend auf metallorganischen Gerüstverbindungen dargelegt.

Grundlagen und Stand der Forschung

In diesem Kapitel soll zunächst ein Überblick über die herausragenden Eigenschaften der metallorganischen Gerüstverbindungen gegeben werden. Im Anschluss wird, vereinfacht dargestellt, auf die Grundlagen der Halbleiterphysik eingegangen, um anschließend spezielle halbleitende Eigenschaften und postulierte Mechanismen in den metallorganischen Gerüstverbindungen zu erläutern.

Nach weiterer Grundlagenvermittlung bezüglich der Funktionsweise von konventionellen wie Injektionsolarzellen werden ebenfalls die Grundlagen der Cyclovoltammetrie sowie der elektrochemischen Impedanzspektroskopie behandelt.

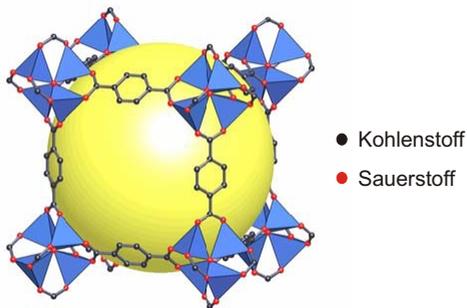


Abbildung 2.1:

Eine kubische Elementarzelle des MOF-5. Die oktaedrischen $Zn_4(O)O_{12}C_6$ -Cluster sind gut zu erkennen. Das Porenvolumen des MOFs ist durch die innen liegende Kugel gekennzeichnet⁵.

2.1 Eigenschaften von metallorganischen Gerüstverbindungen

Im nachfolgenden Abschnitt wird zunächst der Begriff des MOF eingeführt sowie die verschiedenen Einheiten, aus denen ein solcher bestehen kann, aufgeführt. Anschließend soll ein Überblick über verschiedene MOFs und ihre bereits bekannten und interessanten Anwendungen gegeben werden.

Die Bezeichnung „MOF“ ist eine Abkürzung für metallorganische Gerüstverbindung (engl. **metal-organic framework**) und wurde von Prof. Yaghi, der als erster die Strukturen derartiger Verbindungen publizierte, geprägt. MOFs sind anorganisch-organische Hybridverbindungen, die sich aus zwei Einheiten aufbauen. Bei einer dieser Einheiten handelt es sich um anorganische Metallkomplexe, die als SBUs (engl. **secondary building units**) bezeichnet werden und unterschiedliche Geometrien besitzen können.

Beim MOF-5 findet sich eine oktaedrische Geometrie. Die SBUs werden

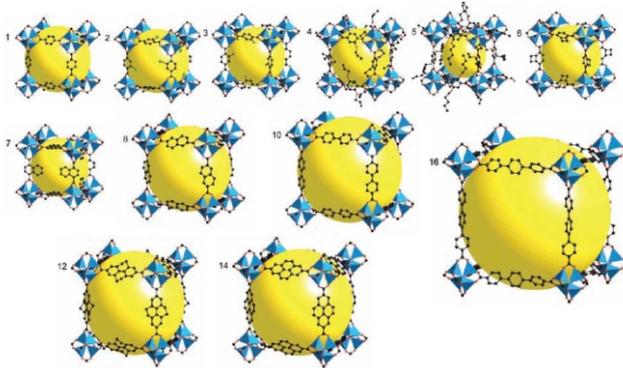


Abbildung 2.2:

Übersicht über die IRMOF-Reihe. Alle IRMOFs besitzen die gleiche kubische Elementarzelle wie MOF-5, nur die Linkermoleküle und somit die Größe der Elementarzelle unterscheiden sich. Die Zahlen neben den IRMOFs bezeichnen die IRMOF-Laufnummer innerhalb der IRMOF-Reihe⁸.

über organische Moleküle, die Linker, miteinander verbunden. Diese sind meist bifunktional, besitzen also z.B. zwei Carboxylgruppen, über die sich die Linker an die SBUs anlagern können. Das entstehende Netzwerk ist abhängig von der Art, Länge und Funktionalisierung der Linker, sowie von der Koordinationsgeometrie der Metallatome in den SBUs. Wie in Abbildung 2.1 zu erkennen ist, besitzt MOF-5 eine kubische Struktur, bei der die SBUs jeweils auf den Ecken eines Würfels sitzen und die Linker jeweils die Kanten darstellen. Die innenliegende Kugel soll in dieser Darstellung das zur Verfügung stehende Porenvolumen verdeutlichen. Im Jahr 1999 veröffentlichten Yaghi et al. den ersten Artikel bezüglich des MOF-5, der den ersten MOF in der IRMOF-Reihe⁸ darstellt. Diese wurde ebenfalls zuerst durch die Yaghi-Arbeitsgruppe publiziert. Die Abkürzung IRMOF steht für *isoretikulärer MOF* (engl. *iso-reticular*), dies bedeutet, dass alle MOFs aus dieser Reihe strukturell analog zum MOF-5 aufgebaut sind, allerdings unterschiedliche Linker besitzen.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Die IRMOF-Reihe wird unter solvothermalen Bedingungen synthetisiert. Huang et al.⁹ publizierten 2003 eine MOF-5 Synthese bei Raumtemperatur. Auf diesem Weg konnte jedoch noch nicht die komplette IRMOF-Serie synthetisiert werden.

Als großen Vorteil der MOFs lässt sich ansehen, dass wohldefinierte Baueinheiten, d.h. die SBUs sowie die Linker, in periodischen Netzwerken angeordnet werden können. Der Produktcharakter des MOF ist jedoch von vielen Parametern, wie z.B. von der Löslichkeit des Linkers und des eingesetzten Metallsalzes, wie auch von der Polarität des Lösungsmittels und natürlich vom herrschenden Druck und Temperatur während der Synthese abhängig¹⁰. Es gibt also kein strukturvorhersagendes Syntheschema, allerdings beruht die gezielte Synthese von MOFs auf empirischen Erfahrungen. Der Wunsch der MOF-Synthetiker ist es, nach dem in Abbildung 2.3 abgebildeten „Baukastenprinzip“ neuartige poröse Verbindungen herzustellen. Die Parameter der Synthese der MOFs bergen allerdings häufig noch viele Rätsel. So ist beispielsweise noch nicht geklärt, unter welchen Bedingungen welche Art von SBUs entstehen. Sicher ist jedoch, dass bei Zugabe von Dicarboxylatlinkern zu Metallionen Metallcarboxylat-Cluster (M-O-C) entstehen. Dies sind die SBUs, die die Position des Metallions fixieren und einen wichtigen Beitrag zur strukturellen Stabilität des Gerüsts leisten.

Ein weiterer wichtiger Punkt bezüglich der Eigenschaften der MOFs ist ihre Porosität. Da die Verbindungen in Lösung synthetisiert werden, befinden sich zunächst Lösungsmittelmoleküle in ihren Poren. Bereits bei niedrigen Temperaturen verflüchtigen sich die Lösungsmittelmoleküle und es bleibt ein stabiles Netzwerk zurück, welches eine erhöhte Porosität und Oberfläche aufweist¹¹. Bei den zumeist verwendeten höher siedenden Lösungsmitteln wird zuvor meist ein Lösungsmittelaustausch gegen ein niedrig siedendes Lösungsmittel durchgeführt. Wegen ihrer Porosität werden die MOFs häufig mit den Zeolithen verglichen. Allerdings kann bei Zeolithen oder ähnlichen porösen Verbindungen bei Entfernen der Lösungsmittelmoleküle auch die Struktur zusammenbrechen, da meistens starke elektrostatische Wirt-Gast-Wechselwirkungen vorhanden sind.

Bei den MOFs hingegen lässt sich wie bereits beschreiben eine leicht zu-

2.1 Eigenschaften von metallorganischen Gerüstverbindungen

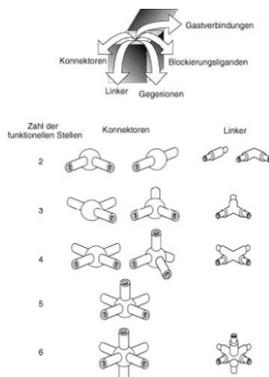


Abbildung 2.3:

Modularer Aufbau von MOFs nach dem „Baukastenprinzip“⁶.

gängliche Porosität erzeugen. Wegen ihrer besonderen Verknüpfung des Netzwerks besitzen MOFs meistens auch sehr hohe Oberflächen und ein großes Porenvolumen.

Dies findet Anwendung in der Katalyse, da hier eine vergleichsweise einfache Diffusion möglich ist. Auch zur Gasspeicherung von z.B. Wasserstoff, Methan oder Propan eignen sich MOFs. Zu Pellets gepresste MOF-5 Kristalle (BasocubeTM) erhöhen bei Befüllung die Aufnahmekapazität von Propangasflaschen im Vergleich zu leeren Druckgasflaschen bei gleichem Druck¹². Dies wird in Abbildung 2.4 verdeutlicht.

Meistens negativ belegt ist der Begriff der Katenation (Durchdringung) bei der Synthese der hochporösen Materialien. Bei relativ langen Linkern sind die Poren der MOFs so groß, dass sich hier bereits eine SBU eines zweiten MOFs einlagern kann. Hieraus resultieren natürlich verkleinerte Poren und somit eine verringerte Porosität von teilweise unter 20 % des undurchdrungenen Ausgangsmaterials. Dies wird als Interpenetration bezeichnet und verringert die Porengröße der MOFs. Grund hierfür ist der maximale Abstand der Gitter voneinander. Beim sogenannten Interweaving, also bei verflochtenen Netzwerken wie in Abbildung 2.5 dargestellt, stehen diese in engem Kontakt miteinander und können eine

2 Grundlagen und Stand der Forschung

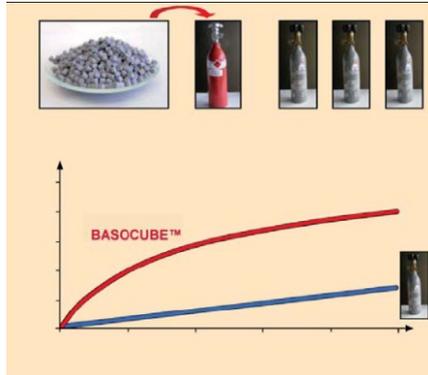


Abbildung 2.4:

Erhöhte Aufnahmekapazität von Propangasflaschen durch Verwendung von MOF-5 Pellets, durch die obere Kurve dargestellt¹².

erhöhte Stabilität bei kaum verringerter Porosität aufweisen¹³.

Die Vertreter der MIL-53 Verbindungen (Matériaux de l'Institut Lavoisier), bei denen entweder Chrom(III), Eisen(III) oder Aluminium(III) als Metallatom dienen, können ein besonders flexibles Gerüst besitzen, das sich seinen Gästen anpassen kann. Dieser Effekt wird „Breathing Effekt“ genannt. Der Cr-MIL-53 besitzt beispielsweise eine Oberfläche von $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und ist bis 500°C stabil, was die höchste Temperaturstabilität bei den bisher bekannten MOFs darstellt. Abbildung 2.6 zeigt den Vergleich der Gitterparameter beim MIL-53 bei verschiedenen Gästen. Der mit a gekennzeichnete MIL-53 stellt das Netzwerk direkt nach der Synthese mit noch ungeordneten Terephthalsäure-Molekülen in den Poren dar. Eine offene Struktur des MIL-53 wird in b gezeigt. Sie liegt bei hohen Temperaturen vor. Mit c wurde eine bei Raumtemperatur vorliegende, hydratisierte MIL-53 Struktur gekennzeichnet. Es fällt auf, dass sich die Poren des MIL-53 von a nach c in horizontaler Achse vergrößern, jedoch in vertikaler Achse kleiner werden. Ein weiterer Vertreter aus der MIL-Reihe, der MIL-101 wird zur gezielten Abgabe von pharmazeutischen Wirkstoffen erforscht¹².

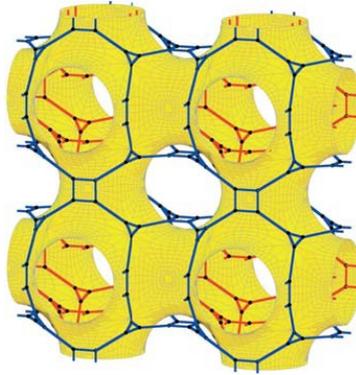


Abbildung 2.5: Zwei miteinander verflochtene MOF-Netzwerke¹³.

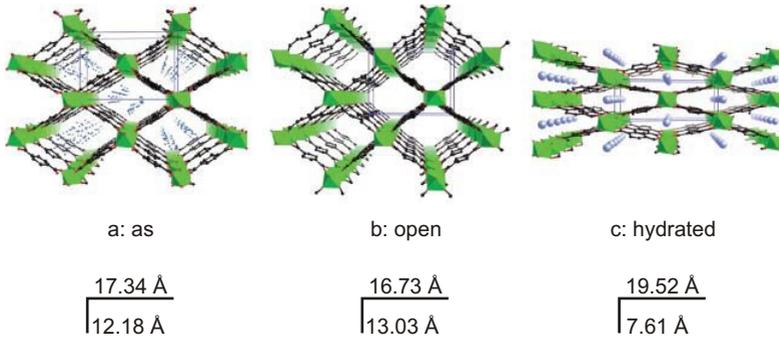


Abbildung 2.6: Ausprägung des „Breathing“ Effektes bei MIL-53¹¹.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Der Aufbau des MIL-101 besteht aus trimeren Einheiten, die aus dreieckenverknüpften CrO_6 -Oktaedern bestehen. Jeweils vier dieser Einheiten sind über die Terephthalat-Linker zu Supertetraedern verknüpft. Diese wiederum sind über gemeinsame Ecken zu einem Netzwerk verknüpft. Diese Art von Verknüpfung wird auch bei Zeolithen des MTN-Typs gefunden. Der MIL-101 zeichnet sich durch eine sehr hohe spezifische Oberfläche von $6000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aus und besitzt Poren mit durchschnittlich 15 bzw. 30 Å Durchmesser. Somit schließt er die Lücke zwischen den mikro- und mesoporösen Verbindungen¹². Auch das Oberflächen-Volumen-Verhältnis poröser Festkörper wird hier deutlich. Je kleiner die Poren eines porösen Festkörpers sind, desto größer ist dessen Oberfläche. Eine weitere interessante Anwendung von MOFs sind die Gasreinigung und -trennung. Hierzu müssen die MOFs frei zugängliche Koordinationsstellen besitzen. Ein kupferbasierter MOF, der HKUST-1 (**H**ong **K**ong **U**niversity of **S**cience and **T**echnology) stellt dabei einen Vorreiter dar. Er ist aus sogenannten Schaufelrad-Einheiten (engl. paddle wheel) aufgebaut, die über Trimesinsäureanionen zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft sind. Besonders wichtig für die Gasreinigung sind die axialen Wassermoleküle, die durch Erhitzen oder auch im Vakuum entfernbar sind. So ist es möglich, mithilfe von HKUST-1 Schwefelverbindungen, eine polare Komponente im unpolaren Erdgas, abzutrennen. Der MOF adsorbiert die zehnfache Menge als die herkömmlich verwendete Aktivkohle und zeige auch anhand einer Verfärbung von blau zu grün an, wann seine Aufnahmekapazität erschöpft ist¹². Die Schwefelmoleküle aus dem Erdgas lagern sich an die axialen Koordinationsstellen, an denen sonst Wassermoleküle koordiniert sind, an. Hierdurch entsteht auch die deutlich hervortretende Farbänderung abhängig von der Menge der angelagerten Schwefelmoleküle.

Bei katalytischen Anwendungen werden die MOFs hauptsächlich für Spezialanwendungen, wie z.B. die enantioselektive Katalyse eingesetzt, da sie nur eine begrenzte thermische Stabilität bis durchschnittlich 300°C besitzen. Da sich die Poreneigenschaften durch geeignete Linkerwahl gezielt einstellen lassen, können die Wirt-Gast-Wechselwirkungen bei den in der Katalyse eingesetzten MOFs beeinflusst und vorhergesagt werden¹².

2.2 Halbleiter

Zur näheren Erläuterung bezüglich Halbleitern soll zunächst anhand einer vereinfachten quantenmechanischen Theorie beschrieben werden, warum diese besonderen Eigenschaften besitzen. Zur Beschreibung von Effekten in kristallinen Festkörpern eignet sich das sogenannte Energiebändermodell besonders gut.

Dieses Energiebändermodell resultiert aus den Vorstellungen des sogenannten Orbitalbändermodells. Zur Entwicklung dieser Theorie wird sich zunächst ein Wasserstoffmolekül vorgestellt. Das zu dem Molekül dazugehörige Molekülorbital, ist aus der Kombination der beiden $1s$ -Atomorbitale der einzelnen Wasserstoffatome entstanden. Bei der Kombination von Atomorbitalen sind, abhängig ob diese in gleicher oder entgegengerichteter Phase geschieht, zwei Energiezustände möglich. Geschieht die Kombination additiv, wird ein bindendes Orbital geringerer Energie bezüglich des Atomorbitals erhalten. Bei subtraktiver Kombination ist die Energie des resultierenden antibindenden Orbitals höher als zuvor des Atomorbitals. Somit werden zwei Molekülorbitale mit voneinander unterschiedlicher Energie erhalten.

Wenn nun weitere Wasserstoffmoleküle sich an das betrachtete Molekül anlagern, entsteht eine Kette von Wasserstoffmolekülen, wie durch die Energieniveaus dieser in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt ist. Bei jeder weiteren Anlagerung entstehen neue Molekülorbitale mit verschiedenen Energien. Die Aufspaltung läuft, wenn die Anlagerung bis zur Unendlichkeit fortgesetzt wird, auf einen Grenzwert zu. Wird diese Vorstellung nun auf einen Kristall übertragen, werden schmale Energiebereiche erhalten. Das Besondere an diesen Bereichen ist, dass in ihnen viele quantenphysikalisch erlaubte Energiezustände existieren, sodass sie ein Energie-Kontinuum darstellen und daher als Energieband bezeichnet werden. Die Vorstellung einer Wasserstoffmolekülkette ist anschaulich, jedoch sehr vereinfacht, da nur die $1s$ -Orbitale zur Betrachtung herangezogen werden. Je nach betrachteten Verbindungen stehen diesen natürlich auch mehr bzw. weitere Orbitale zur Ausbildung solcher Energiebänder zur Verfügung. Abhängig von den Reaktionspartnern und den gebildeten Verbindungen können die Orbitale vollständig, teilweise oder

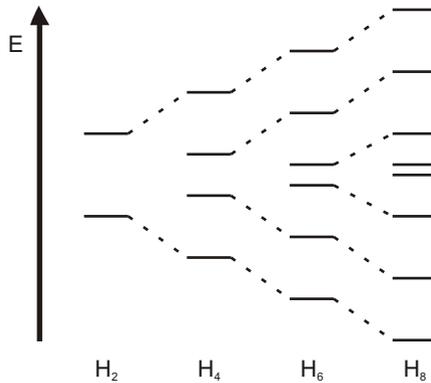


Abbildung 2.7:

Kettenlängenabhängige Aufspaltung von Energieniveaus in einer Wasserstoffatomkette. Nach^{14, 15}.

auch gar nicht miteinander überlappen. Auch die Besetzung der Orbitale mit Elektronen ist von Verbindung zu Verbindung unterschiedlich. Grundsätzlich werden jedoch die energetisch am tiefsten liegenden Molekülorbitale zuerst mit Elektronen besetzt¹⁵.

Zur Betrachtung der elektronischen Eigenschaften eines kristallinen Festkörpers sind das Valenzband und Leitungsband von größter Bedeutung. Hierbei wird als Valenzband das vollständig oder teilweise mit Elektronen besetzte energetisch höchste Energieband bezeichnet. Das energetisch höher liegende, teilweise oder nicht mit Elektronen besetzte Energieband wird als Leitungsband bezeichnet. Die Besetzung der Energiebänder mit Elektronen wird durch eine Fermi-Dirac-Statistik beschrieben.

Bei Leitern überlappen Valenz- und Leitungsband. Somit lässt sich die elektrische Leitfähigkeit auf Basis des entwickelten Energiebändermodells als Möglichkeit der Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das freie Leitungsband beschreiben. Auch bei einer Teilbesetzung des Valenzbandes wird elektrische Leitfähigkeit detektiert. Diese resultiert aus der Besetzung der sonst freien, höchsten Energiezustände des Valenz-

bandes. Bei Halbleitern wie auch Isolatoren sind Valenz- und Leitungsband durch einen Bereich verbotener Energiezustände, der sogenannten Bandlücke, voneinander getrennt. Die Größe der Bandlücke entscheidet darüber, ob ein Material sich wie ein Halbleiter oder ein Isolator verhält. Dies ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt. Bei Bandlücken mit Bandlückenenergien von $E_g > 4$ eV wird von einem Isolator gesprochen, bei Bandlücken mit Bandlückenenergien zwischen $E_g = 0.3 - 4$ eV von einem Halbleiter¹⁵.

Ein wichtiges Charakteristikum ist das Fermi-niveau. Es besitzt die Energie E_F , die sogenannte Fermienergie und entspricht genau der Energie, bei der die Wahrscheinlichkeit einer Besetzung genau $\frac{1}{2}$ ist. Halbleiter beginnen leitfähig zu werden, sobald Elektronen aus dem Valenzband durch Energie, die mindestens der Energie der Bandlücke entspricht, ins Leitungsband angeregt werden.

Nach allgemeiner Definition sind Halbleiter Materialien, deren spezifische Leitfähigkeit zwischen 10^{-7} und $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ liegt. Bei thermischer Anregung, d.h. der Erwärmung eines Halbleiters, erhöht sich dessen Leitfähigkeit. Dieser Effekt lässt sich ebenfalls durch das Bändermodell erklären. Wie bereits festgestellt, werden Leitungs- und Valenzband durch die Bandlücke getrennt. Unter den o.g. Bedingungen, dass diese zwischen 0.3 eV bis 4 eV liegt, können Elektronen durch Absorption von Energie in das Leitungsband angeregt werden.

Neben den intrinsischen Halbleitern liegen auch dotierte Halbleiter vor. Als Dotierung lässt sich die gezielte Verunreinigung mit Fremdatomen verstehen. Die Energieniveaus dieser Fremdatome liegen nahe der Valenz- oder Leitungsbandkante. Somit entsteht durch die Dotierung ein Donor- bzw. Akzeptorniveau innerhalb der Bandlücke.

Wird ein Donorniveau unterhalb der Leitungsbandkante erschaffen, spricht man von einem n-Halbleiter. Die Anregung von Elektronen in das Leitungsband ist bereits durch thermische Anregung möglich. Bei n-Halbleitern beruht die Leitfähigkeit auf dem Transport freier Elektronen im Kristallgitter. Entsteht ein Akzeptorniveau nahe der Valenzbandkante, werden die Elektronen aus dem Valenzband in das Akzeptorniveau angeregt. Somit entstehen im Valenzband positiv geladene Fehlstellen, die sogenannten Löcher, auch Defektelektronen genannt, die nun für die

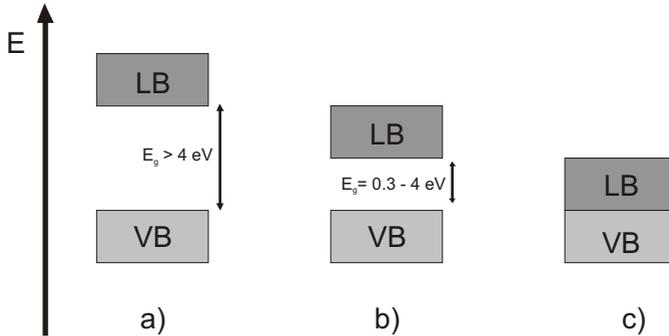


Abbildung 2.8:

a) Bei Isolatoren ist die Bandlücke größer als 4 eV. **b)** Eine Bandlücke zwischen 0.3 bis 4 eV findet sich bei Halbleitern. **c)** Schematische Darstellung eines Leiters, bei dem Valenz- und Leitungsband überlappen. Nach^{14, 15}.

elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind. Daher wird ein Halbleiter, der durch Dotierung ein Akzeptorniveau erhalten hat, p-Halbleiter genannt^{14, 15}.

2.2.1 Halbleitende Eigenschaften der MOFs

Nach dem Überblick über die verschiedenen Arten von MOFs und deren breit gefächerten Anwendungsspektrum soll nun näher auf die elektronischen Eigenschaften der MOFs und auf deren Erforschung eingegangen werden.

MOFs sind Halbleiter mit Bandlücken zwischen 1 - 5.5 eV, deren Lage hauptsächlich durch die HOMOs (engl. **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) und LUMOs (engl. **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) der organischen Linker beeinflusst werden¹⁶. Die elektronischen Eigenschaften des MOF-5 hingegen werden durch die Zn_4O -Cluster bestimmt. Daher liegt der Vergleich mit Zinkoxid, einem bekannten Halbleiter, nahe.

Allerdings wird wegen der Wechselwirkungen der Linker mit den SBUs die Bandlücke im Vergleich zum Zinkoxid verändert. Die HOMOs werden durch die Beteiligung der 2p-Atomorbitale der Kohlenstoffatome in den aromatischen Ringen in den Linkern mit einer geringen Beteiligung der Carboxylat-Atome bestimmt. Hierdurch ändert sich der Grad der Konjugation der Linker und somit die Bandlücke.

Bei Lichtanregung des MOF-5 findet auch ein Ladungstransfer entlang der Grenzflächen statt. Dieser ist jedoch bis jetzt noch nicht vollständig verstanden. Außerdem konnte bisher noch nicht eindeutig geklärt werden, wie die durch Lichtanregung entstehenden Ladungsträger im MOF-5 generiert werden. Zudem sind ihre Wanderung an die MOF-5 Oberfläche, sowie der Mechanismus der Oxidation bzw. Reduktion von Adsorbaten an der Oberfläche ebenfalls nicht vollständig verstanden¹⁷. Das Verhalten eines MOF-5 als Halbleiter in wässriger Lösung wurde von Alvaro et al. erforscht¹⁸. Bei Anregung eines MOF-5 mit Licht wird dieser wegen der auftretenden Ladungstrennung zum Halbleiter. Hierfür wird der Linker als organischer Part im MOF verantwortlich gemacht, da beispielsweise Zeolithe, die keine organische Komponente besitzen, nicht auf äußere Anregung mit Licht reagieren. So wird die Entwicklung „intelligenter“ Materialien vorgeschlagen, die auf äußere Stimulation, wie beispielsweise durch Licht, reagieren.

In Abbildung 2.9 sind die vermutlich ablaufenden photophysikalischen Prozesse bei der Anregung von Terephthalsäure in wässriger Lösung, Zn^{2+} -Ionen mit Terephthalsäure in wässriger Lösung sowie MOF-5 in wässriger Lösung dargestellt. Bei der Kombination von Terephthalsäure mit Zn^{2+} -Ionen in wässriger Lösung bildet sich ein LMCT-Komplex (engl. **L**igand to **M**etal **C**harge **T**ransfer) aus, der den angeregten Zustand der Terephthalsäure auslöscht.

Im MOF-5 hingegen hat sich zwischen den Zn_4O -SBUs und den Linkern ein LCCT-Komplex (**L**igand to **C**luster **C**harge **T**ransfer) ausgebildet. Die Linker fungieren hier als Elektronendonatoren¹⁹.

Ein durchgeführtes Experiment zum Nachweis der halbleitenden Eigenschaften des MOF-5 wird im Folgenden vorgestellt.

Eine Suspension von MOF-5 und Methylviologendichlorid (MV^{2+}) wurde mit einem simulierten Sonnenlichtspektrum angeregt. Da Viologene

2 Grundlagen und Stand der Forschung

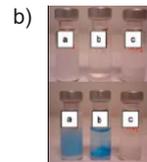
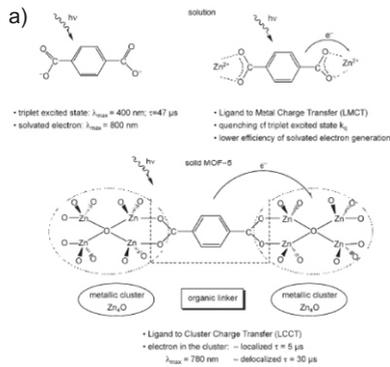


Abbildung 2.9:

a) Ablaufende photophysikalische Prozesse bei der Anregung von Terephthalsäure in Wasser. **b)** Test zur photokatalytischen Aktivität des MOF-5 in Wasser mithilfe der Umsetzung von Methylviologen. Ergebnisse der Reduktion von Viologen durch Elektronenübertragung durch MOF-5; oberes Bild: vor der Anregung mit Licht; unteres Bild: nach 10-minütiger Anregung mit Licht¹⁹.

Elektronenakzeptoren sind, entstehen bei Aufnahme eines Elektrons Radikalkationen ($MV^{\cdot+}$), die der Lösung eine blaue Farbe verleihen. Zur Erklärung dieses Mechanismus wurde angenommen, dass die Viologenkationen (MV^{2+}) in die Mikroporen des MOF-5 diffundieren und dort teilweise adsorbiert werden. Aus der Anregung von MOF-5 mit Licht resultiert die bereits beschriebene Ladungstrennung. Die gebildeten Elektronen gehen auf die adsorbierten Viologene über und reduzieren diese zu den Viologenradikalkationen nach der Reaktion¹⁹ $MV^{2+} \rightarrow MV^{\cdot+}$.

In Abbildung 2.9 ist das Ergebnis dieser Untersuchungen dargestellt. Zum Vergleich mit der wässrigen MOF-5 Suspension „b“ wurden noch eine wässrige Titandioxid (P25)–Suspension „a“ sowie eine wässrige SiO_2 (Aerosil)–Suspension „c“, die beide ebenfalls das Viologen enthalten, hergestellt. Das obere Foto zeigt die Proben vor der Anregung mit Licht, das untere Foto zeigt die Proben nach der Lichtanregung mit dem Sonnenlichtspektrum für 10 Minuten.

Besonders auffällig ist die ähnliche Reaktion des MOF-5 und des TiO_2 in diesem Versuch. Daher wurden rudimentäre Solarzellen von MOF-5 und TiO_2 konstruiert und vermessen. Die gemessene Leerlauf-Spannung U_{OC} betrug beim TiO_2 - 0.1 V, beim MOF-5 war diese um 0.3 V niedriger, beträgt also - 0.4 V. Daher wurde die Lage der unteren Leitungsbandkante des MOF-5 auf 0.2 V angenommen. Somit wurde eine Bandlücke von 3.4 eV bestimmt, allerdings lässt sich die Lage des Leitungs- und Valenzbandes hierdurch nicht berechnen. Das Bezugspotential dieser Messungen wurde nicht näher erläutert. Über Anwendung von Kraftfeldmethoden konnte von Kuc et al.¹⁶ eine Bandlücke in Höhe von 3.73 eV für MOF-5 vorhergesagt werden.

Durch die Kombination von anregungsselektiver Ramanspektroskopie mit UV/Vis- und Photolumineszenzspektroskopie lassen sich die optischen und vibronischen Eigenschaften des MOF-5 aufdecken¹⁷. Hierbei fanden Bordiga et al. heraus, dass sich die Zn_4O -Komplexe im MOF-5 wie ein Zinkoxid-Quantenpunkt verhalten. Die organischen Linker fungieren hierbei als Photonen-Antennen, die die Energie der absorbierten Photonen zum Quantenpunkt leiten¹⁹.

Zur Erklärung des Begriffs eines Quantenpunkts muss zunächst ein Quasiteilchen, das Exziton, erläutert werden. Ähnlich, wie das Photon die

Energie der Strahlung transportiert, transportiert ein Exziton eine Anregungsenergie (z.B. durch Licht) durch den Kristall hindurch. Bei Photohalbleitern entstehen beispielsweise bei der Ladungstrennung durch Lichtanregung Exzitone. Als Quantenpunkt wird ein Halbleiter verstanden, bei dem die Ausdehnung der Exzitone in alle drei Raumrichtungen aufgrund der Kristallgröße eingeschränkt ist. Durch diese Einschränkung besitzen Quantenpunkte Eigenschaften, die zwischen denen eines bulk-Halbleiters und denen diskreter Moleküle liegen¹⁹. Hieraus ergeben sich mögliche Anwendungen als photokatalytisch aktive Substanz sowie als Halbleiter in photovoltaischen sowie Elektrolumineszenzzellen.

2.3 Funktionsweise einer konventionellen Solarzelle

Eine Solarzelle wandelt das einfallende Licht, welches elektromagnetische Strahlung ist, direkt in elektrische Energie um.

Bei den klassischen Solarzellen auf Siliciumbasis muss hierzu ein n-dotierter Halbleiter mit einem p-dotierten Halbleiter in Kontakt gebracht werden wie in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt ist. In dieser Kontaktzone herrscht ein Ungleichgewicht an Majoritätsladungsträgern. In Nähe des n-dotierten Halbleiters mit Elektronen als Majoritätsladungsträger, herrscht ein Elektronenüberschuss. In der Nähe des p-dotierten Halbleiters herrscht ein Löcher- bzw. Defektelektronenüberschuss. Somit diffundieren die Elektronen zum p-Halbleiter und die Löcher zum n-Halbleiter, um ein Ladungsgleichgewicht herzustellen. Hierdurch wird ein elektrisches Feld aufgebaut, welches dem Diffusionsvorgang entgegenwirkt. Daher stellt sich ein Ladungsgleichgewicht, die sogenannte Raumladungszone, zwischen den Halbleitern ein. In dieser Raumladungszone verbiegen sich Valenz- und Leitungsband des n-Halbleiters zu höheren Energien, das Valenz- und Leitungsband des p-Halbleiters zu niedrigeren Energien. D.h. es findet ein Angleich der unterschiedlichen Lagen der Valenz- und Leitungsbander der beiden miteinander in Kontakt gebrachten Halbleiter statt. Auch die Fermi-niveaus gleichen sich bei Kontakt an.

Fällt nun Licht auf den so entstandenen p-n-Übergang, dessen Ener-

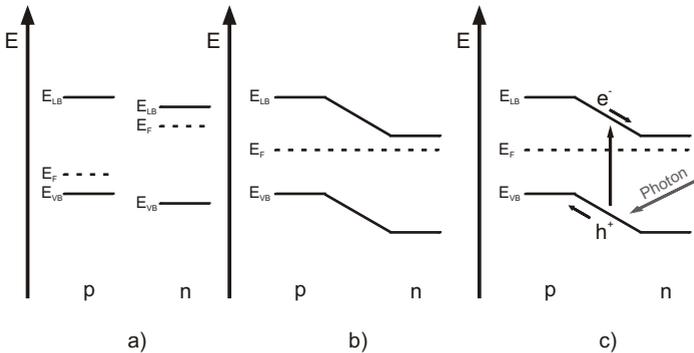


Abbildung 2.10:

Schematische Darstellung eines n-Si/ p-Si-Kontaktes. **a)** Lage der Energiebandkanten und der Fermi-niveaus vor dem p-n-Kontakt. **b)** Stattfindene Energiebandverbiegung bei einem hergestellten p-n-Kontakt. **c)** Ladungstrennung als Folge von Lichteinfall auf den p-n-Kontakt.

gie größer als die Bandlücke des Materials ist, werden Elektronen in das Leitungsband angeregt und wandern zu dem positiv geladenen n-Halbleiterteil. Die Löcher bewegen sich in den p-halbleitenden Teil. Somit werden die Elektronen und Löcher voneinander getrennt und eine Rekombination wird verhindert. Setzt man die Solarzelle nun als Bauteil in einem geschlossenen Stromkreis ein, können die generierten, beweglichen Elektronen über diesen zu dem p-halbleitenden Teil wandern. Ein belichteter p-n-Übergang wirkt also als Stromquelle.

Die monokristallinen n-Si/ p-Si Solarzellen erreichen unter Laborbedingungen eine Effizienz von 24,7%; bei industrieller Produktion aber nur 17% wegen vermehrter Rekombinationsprozesse aufgrund von Kristallfehlern. Der sehr teure Herstellungsprozess für monokristallines Silicium hat auch polykristalline Si-Solarzellen auf den Markt gebracht. Deren Effizienz liegt im Labormaßstab bei 20% und bei industrieller Anwendung bei 13%^{20, 14}.

2.4 Injektionsolarzelle

In dieser Arbeit wurden sogenannte Injektionsolarzellen untersucht. Diese Beschreibung dient als Oberbegriff für Solarzellen, in denen ein lichtabsorbierendes Molekül (z.B. ein Farbstoff) in einen angeregten Zustand überführt wird und die Elektronen aus seinem LUMO in das Leitungsband einer halbleitenden anorganischen Verbindung injiziert.

Daher besitzen Injektionsolarzellen einen anderen Aufbau und funktionieren nach einem anderen Prinzip als die in Abschnitt 2.3 beschriebenen siliciumbasierten Solarzellen. Die in dieser Arbeit hergestellten Injektionsolarzellen nehmen sich die farbstoffsensibilisierten Solarzellen zum Vorbild, die eine Klasse der Injektionsolarzellen darstellen.

Die klassische farbstoffsensibilisierte Solarzelle besteht aus einem anorganischen Halbleiter, an dessen Oberfläche Farbstoffmoleküle adsorbiert sind. Am bekanntesten ist die Grätzel-Zelle, die nach ihrem Erfinder, M. Grätzel benannt ist. In dieser Zelle wurden Titandioxidnanopartikel als anorganische, halbleitende Komponente über das Doctor-Blading Verfahren auf ein leitfähiges Glassubstrat aufgebracht. Im Anschluss wird die so hergestellte Elektrode calciniert, was in einer stabilen, hochporösen TiO_2 Schicht endet. Durch die Porosität wird die Oberfläche der Elektrode enorm erhöht, sodass sie im anschließenden Schritt mehr Farbstoff adsorbieren kann als eine entsprechende flache, nichtporöse Elektrode der gleichen Schichtdicke. Als Gegenelektrode wird ebenfalls ein leitfähiges Glassubstrat, das mit einer Platinschicht besputtert ist, verwendet. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich ein Redoxelektrolyt. Hier wird klassischerweise das Iodid-Triiodid-Redoxpaar eingesetzt.

Bei Injektionsolarzellen sind die Erzeugung sowie der Transport der Ladungsträger räumlich voneinander getrennt. Bei Lichteinfall auf die Zelle absorbiert der Farbstoff Photonen und es werden Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Im Farbstoffmolekül werden die Elektronen vom HOMO in das LUMO angeregt. Wenn nun die Leitungsbandkante des anorganischen Halbleiters unterhalb des LUMOs liegt, können die Elektronen in dieses injiziert werden. Passiert dies, diffundieren sie zur Anode und wandern über den äußeren Stromkreis zur Kathode. Dort wird das Trijodid zum Iodid reduziert. Das Trijodid ist bei der Anregung entstanden, da der

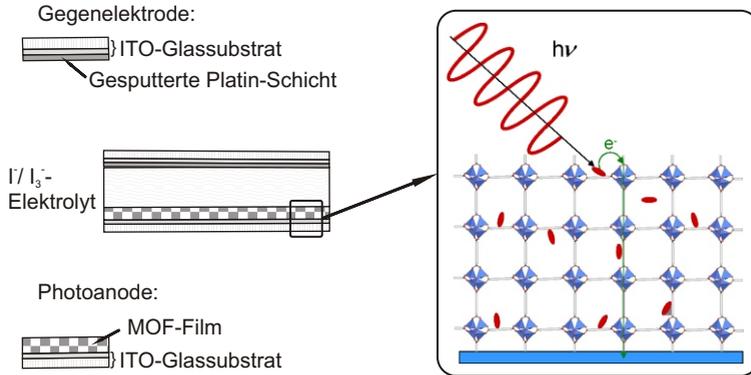


Abbildung 2.11:

Schematische Darstellung einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle mit einem MOF-Film als Photoanode. In dem vergrößerten Ausschnitt wird die Anregung eines Elektrons vom Farbstoff auf den MOF mit anschließender Diffusion durch das Anodenmaterial gezeigt.

Farbstoff mit Hilfe des vorliegenden Redoxpaares regeneriert wird. Die treibende Kraft der stattfindenden Ladungstrennung liegt im Energiegewinn durch den Übergang der Ladungsträger in ein energetisch tiefer liegendes Niveau.

Die in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzten Farbstoffe müssen viele Kriterien erfüllen, damit sie zum Einsatz kommen können. Zunächst sollten sie die Fähigkeit besitzen, Licht über einen breiten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts zu absorbieren. Das HOMO des eingesetzten Farbstoffes muss niedrig genug liegen, damit eine Reduktion durch das zugesetzte Redoxpaar nach der Elektroneninjektion möglich ist. Dies gewährleistet eine hohe Lebensdauer der Solarzelle. Des Weiteren sollten die Farbstoffmoleküle funktionelle Gruppen wie Carbonsäuregruppen oder aber Sulfonsäuregruppen besitzen, damit sie sich an das anorganische Halbleitermaterial binden können.

Der 1993 entdeckte N3-Farbstoff erfüllt die oben genannten Bedingungen und galt acht Jahre lang als der beste Farbstoff für farbstoffsens-

2 Grundlagen und Stand der Forschung

sibilisierte Solarzellen. Erst 2001 wurde ein gesteigerter Wirkungsgrad von 10.4% berichtet²¹, der mit dem Einsatz des sogenannten black dye erreicht wurde. Dieser Farbstoff weist eine noch breitere Absorptionsfähigkeit von Licht auf und besitzt zudem eine Absorptionsbande in Nähe des IR-Bereichs. Die bislang höchsten Wirkungsgrade der Grätzel-Zellen von 11.2% wurden durch ein vom N3 abgeleiteten Farbstoff erreicht, mit dem sogenannten N149- Farbstoff erzielt²¹.

Um die Wirkungsgrade von Injektionsolarzellen und insbesondere von farbstoffsensibilisierten Solarzellen zu erhöhen, ist es besonders wichtig, die in der Zelle ablaufenden Reaktionen, Mechanismen und Prozesse genau zu analysieren. Bei einem idealen Elektronentransportprozess wird das Elektron in das LUMO des Farbstoffmoleküls angeregt und von dort innerhalb weniger Pikosekunden in das Leitungsband des halbleitenden Materials injiziert²¹. Des Weiteren erfährt das Elektron einen Energiegewinn, da es in einen energetisch tiefer liegenden Zustand injiziert wird. Daher ist eine Rekombination sehr unwahrscheinlich. Anschließend diffundiert es durch das halbleitende Material zum leitfähigen Rückkontakt der Zelle und steht dem Stromkreis zur Verfügung. Die Diffusion durch den Halbleiter dauert einige Millisekunden. Die Regeneration des Farbstoffes erfolgt durch die Übertragung eines Elektrons vom Redoxelektrolyten auf ebendiesen. Der angeregte Zustand im Farbstoffmolekül besitzt eine Dauer von einigen Nanosekunden, die Regeneration des Farbstoffes liegt hingegen in einer Spanne von Mikrosekunden.

Als unerwünschte Prozesse spielen hauptsächlich Rekombinationen eine wichtige Rolle. Hierbei kann das Elektron vom Farbstoff-LUMO wieder in das Farbstoff-HOMO zurückfallen. Auch eine Rückreaktion des Elektrons aus dem Leitungsband hinaus mit dem oxidierten Farbstoff oder aber mit dem Redoxelektrolyten ist möglich. Auch im halbleitenden Material kann es möglich sein, dass das Elektron in Elektronenfallen, die sich an der Oberfläche befinden, gerät oder aber dass es mit Löchern aus dem halbleitenden Material rekombiniert.

Es habe sich allerdings gezeigt, dass die beschriebenen unerwünschten Reaktionen bei farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Titandioxid oder Zinkoxid als eingesetztem Halbleiteroxid, vernachlässigbar seien, da die Elektronentransportzeiten geringer seien als die Dauer der möglichen

Rekombinationsprozesse²¹.

In den in dieser Arbeit untersuchten Zellen wurde die nanoporöse Titandioxidschicht durch einen MOF-Film ersetzt. An diesen wurden Farbstoffe, die aus kleinen Molekülen bestehen, adsorbiert. Die Farbstoffmoleküle konnten nicht die Größe eines N3-Farbstoffes aufweisen, da hierfür die MOF-Poren zu klein sind und somit nur eine Adsorption an der Oberfläche stattfinden würde. Bei Injektionssolarzellen auf MOF-Basis muss ebenfalls beachtet werden, dass die Linker auch als Donatoren, analog zu den Farbstoffen, fungieren können.

Somit lässt sich festhalten, dass die Größe der Bandlücke des halbleitenden Materials eine sehr wichtige Rolle spielt, sobald das Material als intrinsischer Halbleiter eingesetzt werden soll. Bei Halbleitermaterialien mit relativ großen Bandlücken wird daher eine Sensibilisierung mithilfe eines Farbstoffes vorgenommen. Dieser wird in einen angeregten Zustand überführt und soll die Elektronen aus seinem LUMO an das Leitungsband des halbleitenden Materials abgeben. Hierbei spielt die tatsächliche Größe der Bandlücke nur eine untergeordnete Rolle, viel wichtiger erscheint die Lage des Leitungsbandes. Es muss zwischen dem HOMO und dem LUMO des sensibilisierenden Moleküls liegen, ansonsten kann keine Elektroneninjektion erfolgen.

2.5 Parameter zur Beschreibung einer Solarzelle

Zur Beschreibung der Leistung von Solarzellen werden verschiedene Parameter verwendet, die durch die Strom-Spannungs-Kennlinie, wie in Abbildung 2.12 dargestellt, einer belichteten Solarzelle bei bekannter Lichtintensität gewonnen werden.

Da der erzeugte Photostrom einer Zelle proportional zu der bestrahlten Fläche ist, wird die Photostromdichte einer Zelle angegeben. Hierbei wird sich üblicherweise auf die designierte Fläche, also die Fläche, die tatsächlich zur Bestrahlung vorgesehen ist, bezogen²². Der Kurzschlussstrom I_{SC} (engl. short-circuit current) ist der Strom, der sich ohne angeschlossenen Verbraucher bzw. ohne äußere Spannung ergibt. Er stellt

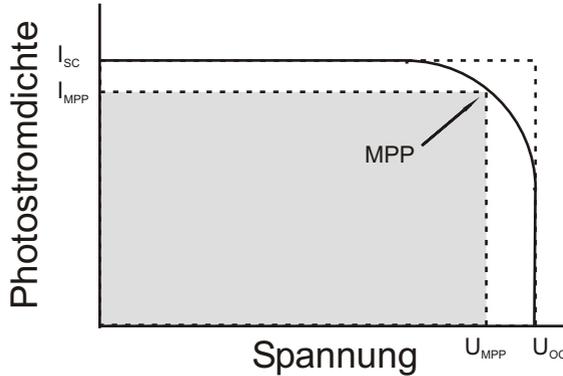


Abbildung 2.12:

Idealisierte Strom-Spannungskurve einer Solarzelle mit den charakteristischen Kenndaten für diese.

bei einer Spannung $U = 0 \text{ V}$ die maximal erreichbare Photoströmdichte der Solarzelle dar. Die Kurzschlussspannung U_{OC} (engl. **o**pen-**c**ircuit voltage) ist die maximal erreichbare Spannung. Hierbei ist der Stromkreis offen und die Photoströmdichte beträgt nun $0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Durch den Flächenbezug beim erzeugten Photostrom, wird auch die Leistung einer Solarzelle als Leistungsdichte P angegeben. Diese wird über das Produkt der Photoströmdichte und der Spannung an einem bestimmten Punkt berechnet.

$$P = U \cdot I \quad (2.1)$$

Die maximal mögliche Leistungsdichte einer Solarzelle liegt am Punkt der größtmöglichen Leistung, dem sogenannten **m**aximum **p**ower **p**oint.

$$P_{max} = U_{MPP} \cdot I_{MPP} \quad (2.2)$$

Das Verhältnis der Leistungsdichte am MPP sowie der theoretischen Leistungsdichte der vermessenen Solarzelle wird als Füllfaktor bezeichnet. Die theoretische Leistungsdichte ergibt sich aus dem Produkt von

U_{OC} und I_{SC} , die jeweils die größtmögliche Photostromdichte bzw. -spannung darstellen. Der Füllfaktor stellt somit ein Maß für die Qualität der Zelle dar und liegt für Injektionsolarzellen meist zwischen 20 - 80%.

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC} \cdot U_{OC}} \quad (2.3)$$

Bei einem Füllfaktor von 1 wird eine ideale Rechteckform der Strom-Spannungskennlinie erhalten. Niedrige Füllfaktoren lassen sich häufig auf einen hohen Serienwiderstand oder aber auf Verlustströme durch Rekombinationsreaktionen zurückführen.

Unter Berücksichtigung der auf die Zelle einfallenden Lichtleistung lässt sich der Wirkungsgrad bestimmen. Dieser ist die wichtigste Kenngröße bei der Beschreibung von Solarzellen und gibt an, wie viel von der eingestrahlteten Lichtenergie von der Zelle in nutzbare elektrische Energie umgewandelt werden kann. Der Wirkungsgrad ist das Verhältnis der Leistungsdichte am Punkt maximaler Leistung (P_{max}) zur Bestrahlungsstärke Φ ^{23, 22}.

$$\eta = \frac{P_{max}}{\Phi} \quad (2.4)$$

2.5.1 Probleme der industriellen Anwendung von Injektionsolarzellen

Im Vergleich zu herkömmlichen auf Silicium basierenden Solarzellen besitzen farbstoffsensibilisierte Solarzellen den Vorteil einer günstigeren und weniger giftigen sowie weniger energieintensiven Herstellungsweise. Bis diese Solarzellen jedoch auch erfolgreich industriell vertrieben werden können, sind noch einige Optimierungsschritte nötig, da das System sehr vielschichtig ist.

Ein besonderes Problem stellt die Langzeitstabilität der farbstoffsensibilisierten Solarzellen dar. Der verwendete flüssige Elektrolyt kann entweder eintrocknen oder aber auslaufen. Als Lösungsansätze neben der Versiegelung der Zellen mit Epoxid- bzw. Polymerklebstoffen, wird auch der Einsatz von festen oder gelartigen Elektrolyten untersucht. Hierzu zählen z.B. ionische Flüssigkeiten, die nur Ionen enthalten, aber kein

Lösungsmittel, oder aber der Einsatz leitfähiger Polymere als Elektrolyt. Ein weiterer Ansatz stellt den Ersatz des Elektrolyten durch p-typische Halbleiter wie z.B. CuI oder CuSCN dar. Diese werden elektrochemisch oder auf nasschemischem Wege in den Poren des n-halbleitenden Materials abgeschieden²¹.

2.6 Cyclovoltammetrie

Mit Hilfe von cyclovoltammetrischen Messungen lassen sich unter anderem Ladungstransferreaktionen an halbleiterartigen Elektroden bestimmen. Eine klassische Anwendung der Cyclovoltammetrie besteht in der Bestimmung von Redoxpotentialen des untersuchten Systems.

Als Messaufbau wird typischerweise der Dreielektrodenaufbau, wie in Abbildung 2.13 skizziert, verwendet. Hierbei wird ein zeitlich veränderbares Potential zwischen der Arbeitselektrode (WE, engl. **w**orking electrode) und der Referenzelektrode (RE, engl. **r**eference electrode) angelegt. Der Stromfluss findet jedoch zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode (CE, engl. **c**ounter electrode) statt. Wegen des hohen Wechselstromwiderstands bleibt die Referenzelektrode, die ein festgelegtes, konstantes Potential aufweist, nahezu stromlos.

Das zugängliche Potentialfenster für das zu untersuchende System wird durch die Umkehrpotentiale bestimmt. Diese beschreiben die minimal bzw. maximal mögliche, anlegbare Spannung. Bei Festlegung des Potentialbereiches ist von daher zu beachten, dass die Signale ohne Hintergrundrauschen oder Störsignale sichtbar sind. Mögliche Störsignale stellen z.B. das Oxidations- und Reduktionspotential des Elektrolyten dar oder gar Verunreinigungen in diesem. Das Startpotential für die Aufnahme des Cyclovoltammogrammes wird so gewählt, dass es an der Leerlaufspannung (U_{OC}) des Systems liegt, d.h. an dem Punkt, an dem kein Stromfluss vorhanden ist. Gemessen wird der aus dem der WE aufgezungenem Potential resultierende Strom.

Dem Elektrolyten wird ein Leitsalz zugesetzt, da der Massetransport der elektroaktiven Spezies ausschließlich durch Diffusion stattfindet. Die Konzentration des Leitsalzes im Elektrolyten sollte 0.1 M nicht überschreiten, da sonst die Oberflächendiffusion an der Elektrode verhindert

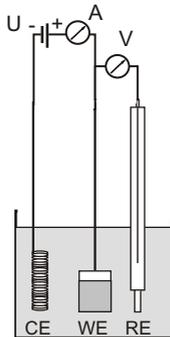


Abbildung 2.13:

Schematische Darstellung eines Dreielektrodenaufbaus. Mit: A: Strommessinstrument, V: Spannungsmessinstrument, U: Spannungsquelle.

wird.

Die Zeitskala der Messung wird durch die Vorschubgeschwindigkeit bestimmt. Die Wahl dieser beeinflusst ebenfalls die Form der erhaltenen Kurven und deren Peaks.

Die Reaktionsgeschwindigkeit während einer cyclovoltammetrischen Messung wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Wie z.B. durch den Massetransfer zwischen der bulk-Lösung und der Elektrodenoberfläche, den heterogenen Ladungstransfer an der Elektroden-Lösung-Grenzfläche, durch mögliche chemische Reaktionen unter Einbezug von vor- oder nachgelagertem Elektronentransfer sowie Reaktionen auf der Elektrodenoberfläche.

Der einfache Elektronentransfer-Mechanismus beschreibt die an einer Elektrodengrenzfläche ablaufenden Prozesse besonders anschaulich. Zwei Prozesse bestimmen diesen Mechanismus: Der heterogene Ladungstransfer einer solchen Reaktion wird durch die Grundgleichung der elektro-

2 Grundlagen und Stand der Forschung

chemischen Kinetik, der Butler-Volmer-Gleichung, beschrieben²⁴.

$$i = i_0 \exp\left[\frac{(1 - \alpha)z^n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (U - U_0)\right] - \exp\left[\frac{\alpha \cdot z^n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (U - U_0)\right] \quad (2.5)$$

mit: i : Stromdichte; i_0 : Austauschstromdichte; U : Elektrodenpotential; U_0 : Gleichgewichtspotential; T : Temperatur; z^n : Ladungszahl (pro Stoffumsatz der Durchtrittsreaktion übertragene Elektronen); F : Faraday-Konstante; R : universelle Gaskonstante;

α : Durchtritts- oder Symmetriefaktor; auch Aktivierung der Reduktionsreaktion

Der diffusionskontrollierte Massetransfer als Beziehung zwischen zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschieden lässt sich durch das zweite Fick'sche Gesetz beschreiben.

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (2.6)$$

mit D : Diffusionskoeffizient = const.

Reversible Reaktionen laufen diffusionskontrolliert ab. Bei irreversiblen Reaktionen hingegen bestimmt der extrem langsame Ladungstransfer den Ablauf. Hier entfernt sich die Elektrode so weit vom thermodynamischen Gleichgewicht, so dass die Nernst-Gleichung nicht mehr anwendbar ist. Als quasireversibel werden Reaktionen bezeichnet, die durch beide oben beschriebenen Prozesse bestimmt werden. Daher kann die Nernst-Gleichung teilweise erfüllt werden. Sobald Reaktionen im ausgewählten Potentialbereich stattfinden, beginnt sich eine Diffusionsschicht an der Elektrode auszubilden und es fließt mehr Strom. Dies resultiert in der Ausbildung eines Peaks. Der Stromfluss sinkt wieder, wenn die maximale Dicke der Diffusionsschicht erreicht wurde.

Zu beachten ist, dass organische Referenzelektroden im Vergleich zu den wässrigen Analoga, wie beispielsweise Ag/Ag^+ vs. Ag/AgCl , oft um ca. 200 mV höher liegen²⁴.

Des Weiteren darf der Einfluss unterschiedlicher Vorschubgeschwindig-

keiten nicht unterschätzt werden, da diese einen Einfluss auf die thermodynamischen sowie kinetischen Reaktionsabläufe besitzt. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten finden thermodynamisch kontrollierte Prozesse nicht statt, die Elektrodenreaktion läuft nach kinetischer Kontrolle ab. Somit ist eine thermodynamische Reaktionskontrolle nur unter langsamen Vorschubgeschwindigkeiten möglich. Die untere Grenze dieser ist natürlich abhängig von der betrachteten Reaktion. Zu gering darf sie nicht gewählt sein, sonst befindet sich die Elektrode im elektrochemischen Gleichgewicht und es lassen sich keine Reaktionen mehr verzeichnen.

2.7 Einführung in die Impedanzspektroskopie

Unter Impedanz wird der Wechselstromwiderstand verstanden, der ähnlich wie der Ohm'sche Widerstand über das Verhältnis von Spannung zu Strom definiert werden kann. Allerdings ist der Ohm'sche Widerstand frequenzunabhängig, während der Wechselstromwiderstand frequenzabhängig ist, d.h. bei Variation der Frequenz findet eine Phasenverschiebung statt. Daher lässt sich die Impedanz als Vektor darstellen und kann somit auch als komplexe Zahl definiert werden.

Mithilfe der Impedanz lassen sich elektrochemische Prozesse und Systeme zuverlässig charakterisieren. Während sich die Lage bei der Cyclovoltammetrie weit vom Gleichgewicht entfernt, wird bei Impedanzmessungen die elektrochemische Zelle mit alternierenden, sinusförmigen Signalen mit geringer Auslenkung gestört. Somit sind Messungen unter stationären Bedingungen bzw. im Gleichgewicht möglich. Als Störung kann beispielsweise das Potential variiert werden.

2.7.1 Mott-Schottky-Analyse

Bei Mott-Schottky-Analysen wird die Impedanz, d.h. der Wechselstromwiderstand, abhängig von einem angelegten Potential bei einer konstanten Frequenz gemessen. Daher wird die Mott-Schottky-Analyse auch als Einzelfrequenzmessung bezeichnet.

Die Mott-Schottky-Analyse wird zur Charakterisierung von Halbleiter-

2 Grundlagen und Stand der Forschung

Elektrolyt-Grenzflächen eingesetzt. Somit lässt sich u.a. herausfinden, ob Materialien sich n- oder p-halbleitertypisch verhalten. Des Weiteren lassen sich über die Messergebnisse Aussagen über die Majoritätsladungsträgerdichte treffen und das Flachbandpotential E_{fb} lässt sich berechnen. Über die Einzelfrequenzmessung lässt sich aus dem imaginären Teil der Impedanz die Kapazität der Raumladungszone (C_{SC} , engl. space-charge capacity) bestimmen.

Hierfür wird ein Ersatzschaltbild eingesetzt, in dem parallel zur Kapazität ein Widerstand geschaltet ist. Diese Anordnung resultiert daraus, dass die Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche eine Sperrkontaktstelle bildet und durch die oben beschriebene Anordnung simuliert werden kann. Die erhaltene Raumladungskapazität lässt sich auch durch die Mott-Schottky-Gleichung beschreiben²⁵.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N} \left(E - E_{fb} - \frac{k \cdot T}{e} \right) \quad (2.7)$$

Mit: C_{SC}^2 : Kapazität der Raumladungszone, ϵ : Dielektrische Konstante des halbleitenden Materials, ϵ_0 : Permittivität des Vakuums, N : Donordichte (für n-typ. Halbleiter die Dichte der Elektronendonatoren, für p-typ. Halbleiter die Dichte der Löcherdonatoren), E : angelegtes Potential, E_{fb} : Flachbandpotential

Die Mott-Schottky-Gleichung wurde von analogen Beziehungen für die diffuse Doppelschicht in Lösung hergeleitet. Durch sie wird der Zusammenhang zwischen Überschussladungen im halbleiterartigen Material, dem angelegten Potential sowie der Potentialverteilung im Raum und natürlich der differentiellen Kapazität hergestellt. Im sogenannten Mott-Schottky-Diagramm, welches beispielhaft in Abbildung 2.14 dargestellt ist, wird die inverse Raumladungskapazität zum Quadrat gegen das angelegte Potential aufgetragen. Im Idealfall wird eine Gerade erhalten. Die Steigung gibt Auskunft über das n- oder p-halbleitertypische Verhalten des Materials. Der Wert der Steigung stellt die Majoritätsladungsträgerdichte dar. Aus dem Schnittpunkt der zu verlängernden Gerade mit der Abszisse wird das Flachbandpotential E_{fb} erhalten. Zur Messung wird derjenige Potentialbereich ausgewählt, in dem die Anzahl der Ladungs-

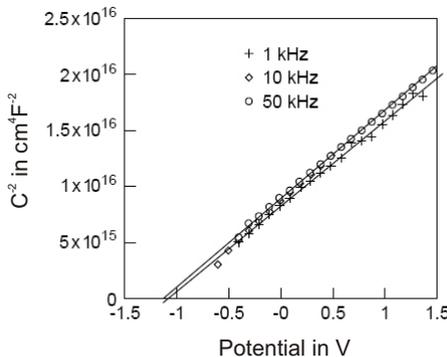


Abbildung 2.14:

Ein beispielhaftes Mott-Schottky-Diagramm für ein n-halbleitertypisches Material. Das Potential wurde gegen eine gesättigte Kalomelektrode gemessen²⁵.

träger vernachlässigbar gering ist.

Bei dem idealen Halbleiter-Elektrolytkontakt wird die Raumladung im Halbleiter durch eine gegensätzlich geladene diffuse Doppelschicht im Elektrolyten ausgeglichen. Da die Kapazität dieser Helmholtzschicht gegenüber der Raumladungskapazität vernachlässigbar gering ist, ist der Spannungsabfall im Halbleiter lokalisiert.

Bei nicht-idealem Verhalten wird entweder ein frequenzabhängiges Mott-Schottky-Diagramm erhalten oder aber eine nicht-lineare Darstellung. Bei dem letzteren Typ sind zwei Fälle zu unterscheiden. Bei einer Krümmung des sonst linearen Diagramms wurden Minoritätsladungsträger in die Ausgleichprozesse miteinbezogen. Plateaus in der graphischen Darstellung deuten auf den Effekt des sogenannten „fermi level pinning“ hin, der durch Oberflächenniveaus entstehen kann. Wegen der vorhandenen Oberflächenniveaus variiert die Oberflächenladung mit dem Potential. Dies bedeutet, dass ein beachtlicher Teil der gesamten Änderung der Potentialdifferenz durch die Helmholtzschicht erfolgt, und nicht wie gewünscht, durch die Raumladungszone im Halbleiter. Die Frequenzab-

hängigkeit von Mott-Schottky-Plots deutet ebenfalls auf das Vorhandensein von Oberflächenniveaus hin; diese verursachen dann jedoch keinen „pinning“-Effekt.

Die Mott-Schottky-Analyse wird im Dunkeln durchgeführt, da sonst die oben genannte Mott-Schottky-Gleichung in Gleichung 2.7 keine Gültigkeit mehr besitzen würde. Im Dunkeln passen sich das Fermi-Niveau des Halbleiters sowie das Elektrolytpotential aneinander an. Wegen der hohen Ladungsträgerdichte lässt sich das Elektrolytpotential als nahezu unverändert ansehen, daher nähert sich das Fermi-Niveau des Halbleiters an, da hier eine sehr viel geringere Ladungsträgerdichte als im Elektrolyten vorliegt. Wenn kein Ladungsaustausch mehr stattfindet, ist das Flachbandpotential E_{fb} , das Potential, an dem keine Bandbiegung vorliegt, erreicht. Unter Belichtung findet keine Annäherung des Fermi-Niveaus und des Elektrolytpotentials statt, somit würde für etwaige Mott-Schottky-Analysen das Bezugspotential, welches sonst das Elektrolytpotential darstellt, fehlen²⁵.

2.7.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird bei konstantem Potential innerhalb eines Frequenzbereiches der Wechselstromwiderstand wie die Phasenverschiebung gemessen. Hierdurch lassen sich Mechanismen ablaufender Oberflächenreaktionen in dem halbleitenden Material postulieren und über Ersatzschaltbilder simulieren. In diesen Modellen beschreibt z.B. ein ohmscher Widerstand den einfachen Elektronentransport. Für die elektrochemische Doppelschicht der halbleitenden Materialien wird ein Kondensator verwendet. Zur Darstellung der Kapazität von unebenen Elektrodenflächen werden die sogenannten CPEs (engl. constant phase elements) verwendet, die das abweichende Verhalten von einem Kondensator beschreiben. Der Wert eines CPE ist definiert als -90α . Wenn $\alpha = 1$, stellt das CPE einen idealen Kondensator bei einer Phase von -90° dar, sobald $\alpha <$ bzw. $\neq 1$, nähert sich das Verhalten an einen Widerstand an.

Bei der Vermessung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen müssen verschiedene Einflüsse auf die Impedanz beachtet werden. Im Elektrolyt,

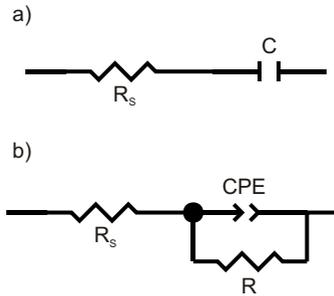


Abbildung 2.15:

Grundlegende Ersatzschaltbilder zur Beschreibung einer **a)** blockierenden Elektrode sowie **b)** reaktiven Elektrode nichtblockierendes Verhaltens, welches auch als „Randal’s“ Ersatzschaltbild bezeichnet wird²⁶.

in den Elektroden sowie an den Grenzflächen herrschen unterschiedliche Widerstände vor. Die Messung soll zur Charakterisierung des Verhaltens des Systems im Wechselstromkreis dienen, daher weisen die zu Erklärungen herangezogenen Schaltkreismodelle die gleichen Impedanz- und Phasenwinkelmuster auf. Die Darstellung erfolgt typischerweise in zwei Diagrammen.

Im Nyquist-Diagramm werden der Real- und Imaginärteil der Impedanz gegeneinander aufgetragen. Im Bode-Diagramm wird die Gesamtimpedanz gegen den Phasenwinkel aufgetragen dargestellt. Hierbei bezieht sich jeder Datenpunkt auf eine voneinander unterschiedliche Messfrequenz. Der Nachteil eines Nyquist-Diagrammes liegt in genau dessen Darstellung. Denn hierbei wird die Frequenzabhängigkeit der Messung vernachlässigt. Daher werden häufig wichtige Frequenzen in den Darstellungen angezeigt.

Wie man in Abbildung 2.16 erkennen kann, lassen sich verschiedene Daten aus einer Nyquist-Darstellung extrahieren. Die asymptotischen Grenzen des Realteils der Impedanz zeigen den Serienwiderstand R_s bei

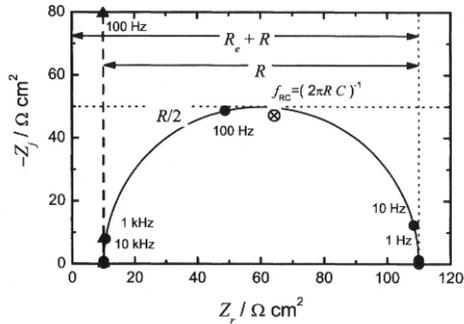


Abbildung 2.16: Ein ideales Nyquist-Diagramm zur Anschauung.²⁶

hohen Frequenzen an und das Produkt aus R_S und $R_{x,x+1,\dots}$ bei niedrigen Frequenzen an. Als charakteristische Frequenz für die betreffende Probe wird der Punkt genannt, an dem die negative Impedanz ihr Maximum erreicht. In dem abgebildeten Beispiel beläuft sich diese auf $f_{RC} = 79.6$ Hz. Für einen wie in Abbildung 2.15 a) dargestellten einfachen R-C-Ersatzschaltkreis bedeutet dies, dass f_{RC} gleich zu $\frac{R}{2}$ ist. Für diese Art von Systemen entspricht der Realteil der Impedanz auch R_S für alle Frequenzen.

Durch die Form des Halbkreises lassen sich verschiedene Schlüsse auf die ablaufenden Mechanismen ziehen. Ein weiterer Nachteil der Darstellung im Nyquist-Diagramm ist die Vernachlässigung der Werte bei niedrigen Impedanzen, die bei hohen Frequenzen auftreten.

In der Bode-Darstellung ist die Funktionalität in Bezug auf die Frequenz deutlicher zu erkennen. Die Frequenz wird auf einer logarithmischen Skala aufgetragen, um das wichtige Verhalten der untersuchten Systeme bei niedrigen Frequenzen aufzuzeigen. Hierbei wird entweder der Betrag der Impedanz oder aber der Phasenwinkel gegen die Frequenz aufgetragen. Wenn beides auf logarithmischen Skalen aufgetragen wird, besitzt der Übergang von hohen zu niedrigen Frequenzen eine Steigung mit einem Wert von $-Z$.

Durch die Darstellung im Bode-Diagramm lässt sich ein guter Vergleich zwischen dem simulierten Modell und den erhaltenen Messdaten ziehen. Der Betrag der Impedanz reagiert in dieser Darstellung weniger sensitiv zu sich verändernden Systemparametern. Die asymptotischen Werte bei hohen und niedrigen Frequenzen geben den Betrag für den Gleichstromwiderstand sowie den Elektrolytwiderstand an.

Für elektrochemische Systeme gibt es allerdings auch Einschränkungen. Der Einfluss des Elektrolytwiderstands ist nicht zu vernachlässigen. Bei hohen Frequenzen geht die Impedanz der Oberfläche gegen null und der ohmsche Widerstand dominiert die erhaltene Impedanzantwort. Dies bedeutet, dass der Elektrolytwiderstand überwiegt und das Verhalten der Elektrodenoberfläche vernachlässigt wird. Hierzu lassen sich modifizierte Bode-Diagramme darstellen, die dieses beachten. Allerdings muss hierzu der korrekte Schätzwert für den Elektrolytwiderstand R_S , $R_{S,est}$ vorliegen. Dies ist nur bei sehr einfachen Systemen der Fall.

Bei der Auswertung der erhaltenen Impedanzmessdaten ist es überaus wichtig zu beachten, dass die Simulationen nur eine Annäherung an die Messdaten darstellen. Somit könnte auch ein anderes Ersatzschaltbild die gleichen Simulationsergebnisse liefern, als das zunächst verwendete. Dennoch liefert die Auswertung der vorliegenden gemessenen Impedanzdaten über die Simulation mithilfe der Ersatzschaltbilder einen wichtigen Anhaltspunkt bezüglich der auftretenden Transportvorgänge und -mechanismen innerhalb der Solarzelle sowie insbesondere des verwendeten Photoanodenmaterials.²⁶

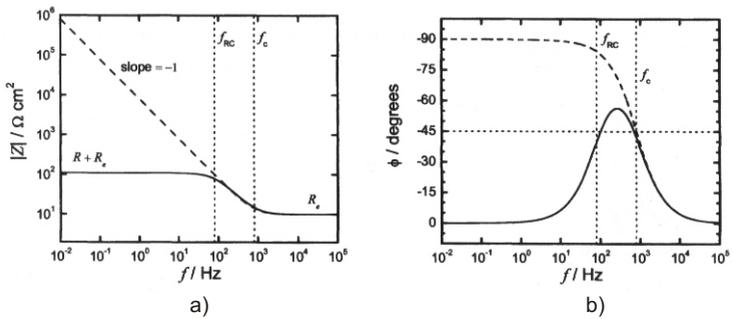


Abbildung 2.17:

Darstellung idealer Bode-Diagramme, die auf den gleichen Impedanzdaten basieren wie das zuvor abgebildete ideale Nyquist-Diagramm. Mit **a)** Der Betrag der Impedanz gegen die Frequenz aufgetragen. **b)** Der Phasenwinkel gegen die Frequenz aufgetragen²⁶.

Experimentelles

In diesem Kapitel soll näher auf die Grundlagen der durchgeführten Synthesen sowie Messaufbauten eingegangen werden. Eine umfassende Erläuterung der Theorie ist ebenfalls vorgesehen. Zunächst werden die durchgeführten solvothermalen Synthesen der MOF-Pulver beschrieben. Anschließend folgt die Beschreibung der elektrochemischen Abscheidung eines dichten Zinkoxidfilms sowie die anschließende Filmerzeugung in der Mikrowelle.

Die Synthese der sogenannten SURMOF-Filme (**S**urface attached **MOF**) wird anschließend kurz umrissen, genauere Bedingungen sowie die Charakterisierung dieser MOF-Schichten werden in der Dissertation von D. Zacher, „Surface chemistry of metal-organic frameworks at the liquid/solid interface: MOFs on surfaces- surfaces of MOFs“²⁷ vorgenommen.

An die Synthesevorschriften anknüpfend werden auf die Herstellung der Elektroden sowie den Zusammenbau der Solarzellen und die bei den Messungen eingestellten Parameter, sowie angewandte Charakterisierungsmethoden, erläutert.

3.1 Solvothermale Synthesen der metallorganischen Gerüstverbindungen

3.1.1 MOF-5 (IRMOF-1)

In 40 mL *N,N*-Dimethylformamid (Carl Roth, 99.5 %, zur Synthese) wurden 2.32 mmol (0.69 g) Zinknitrat hexahydrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; Merck, puriss., > 99 %) sowie 1.5 mmol (0.25 g) Terephthalsäure (Merck, zur Synthese, ≥ 98 %) gelöst. Die Reaktionsbehälter mit einem Volumen von 100 mL wurden für 21 h bei 120 °C in einen Ofen gestellt.

Die noch warme Reaktionslösung wurde nach beendeter Reaktionsdauer vorsichtig abdekantiert und die MOFs wurden dreimal mit frischem *N,N*-Dimethylformamid (Carl Roth, 99.5 %, zur Synthese) gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vakuum. Anschließend wurden die MOFs unter Argon gelagert.

Für Versuche die die Reaktionstemperatur bzw. -zeit betreffen wurde nur der jeweilige Parameter geändert. Als Reaktionsdauer wurden 16, 21 sowie 26 Stunden gewählt. Als Reaktionstemperatur wurden in den betreffenden Experimenten 90 °C, 100 °C, 110 °C sowie 120 °C gewählt.

3.1.2 MOF-5 (IRMOF-1) mit Farbstoffen

Die Synthesebedingungen entsprechen denen in Unterabschnitt 3.1.1 erläuterten. Zusätzlich wurden noch 0.0046 mmol (0.0032 g) Eosin Y Natriumsalz (Acros Organics, pure certified) beziehungsweise 0.0046 mmol (0.0013 g) Coumarin 343 (Sigma Aldrich, pure) gelöst. Nach Beendigung der Synthese wurde der rosa- bzw. gelbgefärbte MOF dreimal mit *N,N*-Dimethylformamid (Carl Roth, 99.5 %, zur Synthese) gewaschen. Anschließend wurde für 24 Stunden eine Soxhletextraktion mit *N,N*-Dimethylformamid (Carl Roth, 99.5 %, zur Synthese) durchgeführt, um oberflächlich adsorbierte Farbstoffmoleküle auszuwaschen. Nach dieser Behandlung wurde der betreffende MOF im Vakuum getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

3.1.3 IRMOF-3

In 40 mL *N,N*-Dimethylformamid (DMF, Roth, 99.5 %, zur Synthese) wurden 2.32 mmol (0.69 g) Zinknitrat hexahydrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; Merck, puriss., > 99 %) sowie 0.83 mmol (0.15 g) Aminoterephthalsäure (NH_2BDC ; Sigma Aldrich, 99 %) gelöst. Die Reaktionsbehälter mit einem Volumen von 100 mL wurden für 21 h bei 120 °C in einen Ofen gestellt.

Die noch warme Reaktionslösung wurde vorsichtig abdekantiert und die MOFs wurden dreimal mit frischem *N,N*-Dimethylformamid (Carl Roth, 99.5 %, zur Synthese) gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vakuum. Anschließend wurden die MOFs unter Argon gelagert.

3.1.4 IRMOF-8

In 40 mL *N,N*-Dimethylformamid (DMF, Roth, 99.5 %, zur Synthese) wurden 2.08 mmol (0.69 g) Zinknitrat hexahydrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; Merck, puriss., > 99 %) sowie 0.69 mmol 2,6-Naphthalendicarbonsäure (ABCR, 98 %) gelöst. Die Reaktionsbehälter mit einem Volumen von 100 mL wurden für 21 h bei 120 °C in einen Ofen gestellt.

Die noch warme Reaktionslösung wurde vorsichtig abdekantiert und die MOFs wurden dreimal mit frischem *N,N*-Dimethylformamid (Carl Roth, 99.5 %, zur Synthese) gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vakuum. Anschließend wurden die MOFs unter Argon gelagert.

3.1.5 Die Inkonsistenz von MOF-Synthesen

Bei dem Vergleich der Ergebnisse anderer mit der MOF-5-Synthese beschäftigten Arbeitsgruppen, ist auf die enorme Abhängigkeit der postulierten Eigenschaften der MOFs von ihrer Struktur und von der durchgeführten Synthese hinzuweisen.

Für viele Untersuchungen bezüglich der elektrochemischen Eigenschaften wurde in anderen Arbeitsgruppen der Ansatz nach Huang et. al⁹ verwendet, da die Synthesedauer maximal vier Stunden in Anspruch nimmt und die Produktausbeute relativ hoch ist. Allerdings weisen diese MOFs einen hohen Grad an Verunreinigungen mit Zinkoxidpartikeln auf, sowie

in die Kavitäten eingelagerte organische Komponenten und auch Komplexe der Art $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Die klassische MOF-Synthese findet auf solvothermale Weg statt und nimmt mindestens 16 h Reaktionszeit ein. Die unterschiedlichen Vorschriften für die solvothermale Synthese sind allerdings nicht einheitlich, aber ergeben die strukturgeichen, reinen MOFs. Die Arbeitsgruppe um Hafizovic et al. hat sich mit dieser Thematik bezüglich des MOF-5 eingehen beschäftigt. Für weitere Ausführungen sei auf deren Arbeit verwiesen²⁸.

So hat die Durchführung eines MOF-5 Ansatzes, der hochreine, kubische MOF-5 Kristalle nach Kaye et al.²⁹ ergeben sollte, beispielsweise ausschließlich Zinkoxid ergeben.

3.2 Synthese von MOF-5 Filmen durch Mikrowellenheizen

Im folgenden Abschnitt wird auf die Synthese von MOF-5 Filmen durch Mikrowellenheizen sowie die vorbereitenden elektrochemischen Abscheidungen eingegangen. Nachdem die Synthese dichter, kristalliner MOF-5 Filme auf Indiumzinnoxid-Glassubstraten in Anlehnung an die in^{30, 31, 32} beschriebenen Synthesen auf solvothermale Weg nicht den gewünschten Erfolg beschert hat, wurde eine neuartige Syntheseroute zur Herstellung von MOF-5 Filmen entwickelt, die auf Mikrowellenheizen basiert. Mikrowellen umfassen einen Frequenzbereich von 300 MHz bis 300 GHz und werden in Mikrowellenöfen durch ein sogenanntes Magnetron erzeugt³³.

Lösungsmittel die ein permanentes Dipolmoment besitzen, wie z.B. Wasser oder *N,N*-Dimethylformamid, sind besonders gut zum Einsatz bei Synthesen in Mikrowellen geeignet. Die einzelnen Moleküle der Lösungsmittel absorbieren die Mikrowellen. Hierdurch werden Dipol- und Multipolschwingungen angeregt, die als Orientierungspolarisation zusammengefasst werden. Die Moleküle versuchen sich im elektromagnetischen Wechselfeld auszurichten. Dessen Amplitude ist jedoch zu hoch, sodass die Moleküle einen sogenannten dielektrischen Verlust erleiden, der als

3.2 Synthese von MOF-5 Filmen durch Mikrowellenheizen

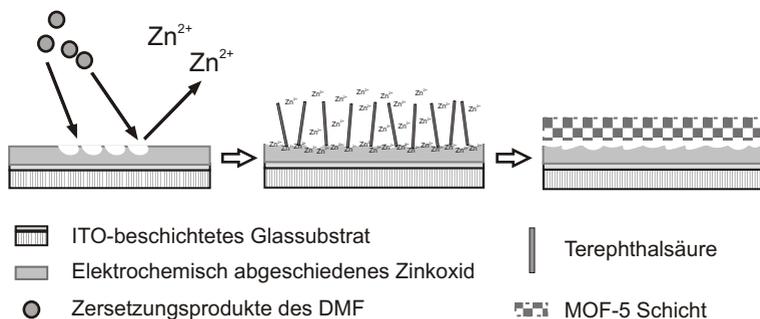


Abbildung 3.1:

Eigens postulierter Mechanismus der Entstehung von MOF-5 Filmen durch Auflösung von Zinkoxid-Filmen und der resultierenden Freisetzung von Zink-Ionen.

Wärme freigesetzt wird und durch den die Probe erhitzt wird.

Die Eindringtiefe von Mikrowellen beträgt nur wenige Zentimeter, wobei die Absorption gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz in Gleichung 3.2 auf Seite 53 exponentiell abnimmt. Daher muss beachtet werden, dass das Heizen mittels Mikrowellenstrahlung zunächst inhomogen verläuft, d.h. innerhalb der Probe entstehen Temperaturgradienten. Nach wenigen Minuten Reaktionsdauer haben sich diese jedoch aufgehoben³³. Der Vorteil des Mikrowellenheizens gegenüber Synthesen in Umluftöfen besteht in der verkürzten Reaktionsdauer. Während die standardisierte Reaktionsdauer einer solvothermalen Synthese von MOF-5 Pulvern 21 h dauert, ist diese beim Mikrowellenheizen auf 1 h reduziert^{34, 28}.

In Abbildung 3.1 ist der postulierte Mechanismus zum Wachstum von MOF-5 Filmen in der Mikrowelle dargestellt. Der elektrochemisch abgeschiedene Zinkoxidfilm wird durch die Zersetzungsprodukte des *N,N*-Dimethylformamids teilweise aufgelöst. Unter Erhitzen von DMF spaltet sich dieses hauptsächlich in Dimethylamin und Formaldehyd auf³⁵. Dimethylamin ist eine starke Base mit einem pKs-Wert von 10.73 und löst



somit das Zinkoxid auf. Die Terephthalat-Anionen lagern sich schließlich an die Zink-Kationen aus der aufgelösten Zinkoxidschicht an und die Bildung der MOF-Schicht beginnt.

3.2.1 Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid

Das Zinkoxid auf dem Substrat wird als dichte Schicht, den sogenannten blocking layer, der Kurzschlüsse zwischen dem halbleitenden Material und der Elektrode vermeiden soll, abgeschieden. Dieser wird wie bereits beschrieben, während der Synthesezeit teilweise nach dem in Abbildung 3.1 dargestellten Mechanismus aufgelöst und dient als Zn^{2+} -Quelle für die MOF-Synthese.

Verwendetes Substrat

Als leitfähiges Glassubstrat wurde ein mit indiumdotiertem Zinnoxid (engl. indium-doped tin oxide; ITO) beschichtetes Glas (von VisionTek Systems Ltd. bezogen) mit einer Dicke von 1.1 cm verwendet. Der Flächenwiderstand dieses Glases ist mit 13-18 Ω/sq angegeben und konnte durch Vierpunkt-Leitfähigkeitsmessungen bestätigt werden.

Vor der Abscheidung wurden die in 2.5 cm x 2.5 cm geschnittenen Glassubstrate in ein mildes, alkalische Reinigungsagens (1 %ige Lösung von deconexR, 12 BASIC, Borer Chemie AG) für drei Stunden eingelegt³⁶. Anschließend wurden sie mit destilliertem Wasser sowie Ethanol gespült und mit Druckluft getrocknet.

Parameter zur elektrochemischen Abscheidung

Das gereinigte ITO-Substrat wurde zur Aktivierung für zwei Minuten in 45 %iger Salpetersäure angeätzt und anschließend gründlich mit destilliertem Wasser gespült.

Für die elektrochemische Abscheidung der dichten Zinkoxid-Schichten wurde die bereits etablierte Methode von Yoshida et al.^{21, 37} an einer rotierenden Scheibenelektrode (engl. rotating disc electrode; RDE-2 von Metrohm Autolab) durchgeführt.

Bei der Abscheidungslösung handelt es sich um 180 mL einer wässrigen Lösung von Zinkchlorid ($c = 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, ABCR, 98 %) sowie Kaliumchlorid ($c = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Carl Roth, 99.5 %) als Leitsalz. Vor der Abscheidung wurde die Lösung für 20 min mit Sauerstoff über eine in diese hineinragende Glasfritte gesättigt. Während der Abscheidung wurde der Sauerstoffstrom über die Lösung geleitet, um Gasblasen auf dem Substrat zu vermeiden sowie die Sättigung der Lösung mit Sauerstoff stets zu gewährleisten. Für die Abscheidung wurde die Abscheidungslösung im doppelwandigen Reaktionsgefäß durch das den Mantel durchströmenden Wassers auf 70 °C erwärmt. Der aus Plexiglas gefertigte Deckel des Reaktionsgefäßes besitzt mehrere runde Öffnungen, um die bereits beschriebene Fritte sowie die Elektroden aufzunehmen.

Die Abscheidungen erfolgten einem Dreielektrodenaufbaus mithilfe eines Bank Elektronik Wenking M Lab 200 Potentiostaten mit der Steuerungssoftware Bank Elektronik MLab SCI. Als Elektroden wurden die rotierende Scheibenelektrode als Arbeitselektrode, ein Zinkdraht (Alfa Aesar, 99.95 %, $d = 1 \text{ mm}$) als Gegenelektrode und eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode (Radiometer analytical XR300) verwendet. Die Referenzelektrode wurde über eine mit Kaliumchlorid-Lösung ($c = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Carl Roth, 99.5 %) gefüllte Salzbrücke mit der Abscheidungslösung verbunden. Alle in dieser Arbeit verwendeten wässrigen Lösungen wurden mit Reinstwasser in 18,25 M Ω -Qualität angesetzt.

Die ITO-Glassubstrate wurden so an der RDE befestigt, dass sie mit der leitfähigen Seite in die Lösung eintauchen. Über leitfähige Kupferklebebänder erfolgte die Kontaktierung zum Substrathalter, der mit dem Gewinde der RDE verschraubt wurde. Die Abscheidungsfläche wurde auf 1.5 cm² festgelegt. Dies erfolgte durch eine entsprechende Mas-

kierung des Substrats durch ein rund ausgestanztes Klebeband (Nitto Denko Masking Tape N-300).

Während der Abscheidungen rotierte die Elektrode mit 300 Umdrehungen pro Minute und stellte so eine homogene Anströmung des Substrates sicher. Durch das Anlegen einer Spannung vom - 0.91 V vs. Ag/AgCl für 30 min wurde eine dichte Zinkoxidschicht potentiostatisch abgeschieden. Anschließend wurde das Substrat mit destilliertem Wasser gereinigt und mit Druckluft getrocknet.

3.2.2 Synthese der MOF-5 Filme

Als Reaktionsgefäß wurde ein Teflonautoklav mit einem Volumen von 200 mL verwendet. Das ITO-Substrat mit dem elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidfilm wurde mittels eines Teflonhalters senkrecht in den Autoklaven eingebaut, um eine Kristallisation durch Ablagerungen auf dem Substrat zu vermeiden.

Zur Standardsynthese wurden 0.3 mmol (89.3 mg) Zinknitrat hexahydrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; Merck, puriss., > 99 %) sowie 0.55 mmol (91.4 mg) Terephthalsäure (Merck, zur Synthese, ≥ 98 %) in 150 mL *N,N*-Dimethylformamid (Roth, 99.5 %, zur Synthese) gelöst. Die Reaktionslösung wurde anschließend in den Autoklaven eingefüllt.

Zur Synthese wurde die Mikrowelle Ethos One der MLS GmbH mit einer Maximalleistung von 1500 W verwendet. Die Reaktionszeit betrug 30 min, allerdings wurde eine Aufheizperiode von 10 min, was einer Aufheizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ entspricht, sowie eine Abkühlzeit von ebenfalls 30 min zusätzlich einkalkuliert. Als Reaktionstemperatur wurden $120 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der MOF-Film mit frischem *N,N*-Dimethylformamid (DMF, Roth, 99.5 %, zur Synthese) gewaschen, bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ für 5 min getrocknet und anschließend in eine Argon-Atmosphäre überführt.

3.3 Herstellung der SURMOF-Filme

Im folgenden Abschnitt wird auf die Herstellung von MOF-Filmen durch das sog. Layer-by-Layer-Verfahren eingegangen. Diese Methode zur Filmerzeugung wurde ebenfalls als weitere Alternative zur homogenen, dichten Filmherstellung aus MOFs genutzt. Da die Filmsynthese in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Fischer der Anorganischen Chemie II - Organometallics & Materials, der Ruhr-Universität Bochum stattfand, sei für genauere Informationen zu diesen Schichten auf die Dissertation „Surface chemistry of metal-organic frameworks at the liquid/solid interface: MOFs on surfaces- surfaces of MOFs“²⁷ verwiesen.

Zunächst muss auf die Besonderheit des aufgebauten Schichtsystems eingegangen werden. Zum Schichtaufbau werden zwei verschiedene Linkerarten in horizontaler bzw. vertikaler Richtung verwendet. Als Standardlinker dienen hierfür DABCO (1,4-Diaza bicyclo[2.2.2]octan) in horizontaler Ausrichtung sowie NDC (Naphthalindicarbonsäure) in vertikaler Ausrichtung zum Substrat.

Zudem wurde ein neuartiger Linker 2,5-Di(4-carboxyphenylethynyl)-1,4-dimethoxybenzol anstelle des NDC-Linkers eingesetzt, um die Möglichkeit eines Einsatzes von Linkern zu testen, die das Licht im sichtbaren Bereich absorbieren und somit zu einer Verkleinerung der MOF-Bandlücke beitragen können.

Zur Beschichtung wurde eine Apparatur entwickelt, die aus untereinander zusammengeschalteten, steuerbaren Pumpen besteht.

Funktionalisierung der Substrate

Die ITO-Glassubstrate mit einer Rauigkeit, die sich in Höhenunterschieden ihrer Oberfläche von durchschnittlich 4.5 nm niederschlägt, sind noch zur Beschichtung geeignet. Ansonsten werden die Beschichtungen stets auf Goldoberflächen durchgeführt. Damit die SURMOF-Beschichtung auf dem Substrat haftet, mussten die ITO-Substrate zunächst funktionalisiert werden.

Dazu wurden die gereinigten Substrate zuvor für 10 min mit Sauerstoffplasma behandelt, um die Anzahl an Hydroxy-Gruppen auf der Substratoberfläche zu erhöhen. Hierzu wurde der Femto Plasmaofen „vin

3 Experimentelles

diener electronic“ verwendet, mit einer Frequenz von 40 Hz und einer Leistung von 50 W. Nach der Plasmabehandlung wurden die Filme in eine Schlenk-Tube überführt. Diese wurde für 1 Stunde evakuiert und anschließend mit Argon befüllt. Unter einem Argon-Strom wurde trockenes Dichlormethan (DCM, Carl Roth, 99.8 %, ≥ 50 ppm H_2O) zugegeben, sowie je nach gewünschter Funtionalisierung 1 mmol ($234 \mu\text{L}$) (3-Mercaptopropyl)tri-methoxysilan (ABCR, 95 %) oder 1 mmol ($186 \mu\text{L}$) 11-Aminoundecyltriethoxysilan (ABCR, 95 %), das über den Grafitg-Prozess an die Hydroxy-Gruppen an der Substratoberfläche gebunden wird. Nach 16-stündiger Reaktionszeit wurden die Substrate mit Ethanol abgespült und getrocknet.

Bei Verwendung des Aminosilans musste keine weitere Behandlung erfolgen. Beim Mercaptosilan wurden die Thiol-Gruppen anschließend mit 35 %igem Wasserstoffperoxid (Carl Roth, rein, stabilisiert) für zwei Stunden zu Sulfonat-Gruppen oxidiert. Nach dem Oxidationsschritt wurde das Substrat zunächst mit destilliertem Wasser und anschließend mit Ethanol abgespült.

Beschichtungslösungen

Die Beschichtungslösungen wurden in einer 3:1 Mischung von Ethanol zu *N,N*-Dimethylformamid angesetzt. Hierbei betrug die Konzentration der Metallsalz- wie auch Linkerlösung stets 0.2 mM. Hier bei wurde, je nach gewünschtem Metallkation in der SBU entweder Zinkacetat-Dihydrat oder aber Kupferacetat als Metallsalz verwendet. Zum Spülen wurde Ethanol eingesetzt.

Durchführung der Beschichtungen

Zunächst wurde das Substrat senkrecht in den Reaktor eingebracht. Anschließend wurde die Metallsalzlösung zugeführt, für 30 s im Reaktor belassen und schließlich abgepumpt. Hiernach wurde der Reaktor mit Ethanol befüllt, das für 35 s in dem Reaktor belassen wurde. Nach Abpumpen der Spüllösung wurde die Linkerlösung in den Reaktor gepumpt und für 30 s darin belassen. Im Anschluss erfolgte wieder ein Reinigungszyklus. Danach beginnt der beschriebene Beschichtungszyklus von vorn. Nach vollständig beendetem Beschichtungs Vorgang wurden die Filme

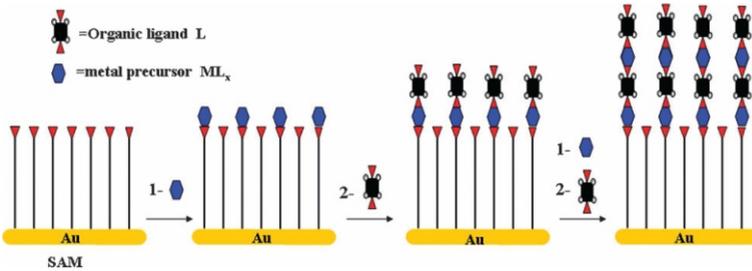


Abbildung 3.2:

Postulierter Wachstumsmechanismus der SURMOFs pro Beschichtungsdurchgang³².

mit Ethanol gespült und an Luft getrocknet. Anschließend wurde über Dünnschicht-Röntgendiffraktometrie überprüft, ob sich die gewünschten Schichten ausgebildet haben.

Die SURMOF-Filme wurden in jeweils vierzig Beschichtungsvorgängen erzeugt. Bei gemischten SURMOFs fanden pro Schichtart jeweils zwanzig Beschichtungsvorgänge statt.

Ob ein Beschichtungsvorgang mit den eingesetzten Linkermolekülen tatsächlich möglich ist, wurde zunächst mittels einer Quarzkristallmikrowaage überprüft. Hier wurde auf entsprechende Substrate das gewünschte SURMOF-System kontrolliert aufgewachsen.

3.4 Herstellung der MOF-Filme aus Pulvern

Zur Herstellung der MOF-5 Filme wird die sogenannte Doctor-Blading-Technik angewendet. Hierbei wird ein Bereich des Substrats längsseitig durch zwei Klebefilmstreifen begrenzt. Bei dem Aufkleben der Klebefilmstreifen muss auf eine falten- und luftblasenfreie Auftragung geachtet

3 Experimentelles

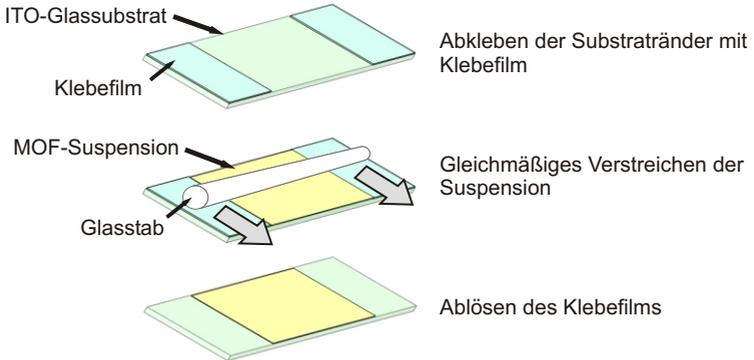


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Doctor-Blading-Technik.

werden, da sonst ein inhomogener Film entstehen würde. Anschließend werden wenige Tropfen einer Suspension, bestehend aus dem betreffenden Material und einem geeigneten Lösungsmittel, auf die freie Substratfläche gegeben. Häufig werden noch Additive, die die Haftung des Films verbessern sollen oder aber die für eine spätere Porösität des Films sorgen sollen, hinzugemischt. Im Anschluss wird die Suspension mithilfe eines Glasstabs, der in einer Bewegung von oben nach unten über das Substrat gezogen wird, verteilt.

Die MOF-Filme wurden auf leitfähige ITO-Glassubstrate aufgetragen, deren Eigenschaften bereits in Unterabschnitt 3.2.1 beschrieben wurden. Die Substrate wurden zunächst in 2 cm x 4.5 cm große Stücke geschnitten und für 20 min im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt.

Zur Herstellung eines Films nach der Doctor-Blading-Technik wurde zunächst eine Suspension aus dem betreffenden gemörserten MOF sowie 6.5 wt % eines Polymerbinders (Polyvinylidenfluorid, PVDF; Sigma Aldrich) in Bezug auf den MOF mit *N,N*-Dimethylformamid (Carl Roth, 99.5 %, zur Synthese) als Lösungsmittel hergestellt. Das Verhältnis MOF zu Polymerbinder wurde zuvor experimentell ermittelt.

Mittels Klebefilm (Dicke: 50 μm) wurden jeweils 5 mm der längeren Sub-

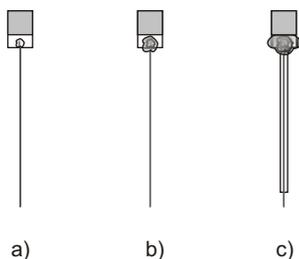


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Elektrodenbaus.

stratseite glatt abgeklebt. Die Suspension wurde auf den freien Substratteil gegeben und mittels eines Glasstabes, der in einer Bewegung über das Substrat gezogen wird, gleichmäßig aufgetragen. Die Dicke des Klebefilms bestimmt bei dieser Technik die Dicke des resultierenden Films. Nach einer kurzen Trockenzeit bei Raumtemperatur wurde der Klebefilm von dem Substrat abgezogen, um eine weitergehende Trocknung des Filmes für 1 h bei 120 °C zu ermöglichen. Nachdem der MOF-Film getrocknet ist, wurde er zum Bau von Elektroden oder aber als Photoanode in den vermessenen Solarzellen verwendet.

3.4.1 Herstellung der Elektroden

Die Filme mit Abmessungen von 4.5 cm x 1 cm auf den ITO-Substraten wurden derart geschnitten, dass eine Elektrodenfläche von 0.5 cm x 0.5 cm, was 0.25 cm² entsprechen, entsteht. Die folgenden Schritte sind in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. An den vom Film unbedeckten Teil des ITO-Substrates wurde mittels Silberleitlack (Acheson Silver DAG 1415) eine Kupferlitze (Schaltlitze LIY, 0.14 mm², Conrad Electronics) kontaktiert (a). Nach Trocknung des Leitlackes wurde die Kupferlitze durch einen Tropfen Zweikomponentenepoxidharz-Klebstoff

(Pattex Kraft-Mix extra fest, Henkel) fixiert **(b)**. Anschließend wurde das Kabel durch eine Glaskapillare (Glasröhre Duran, 3 mm Durchmesser, 0.7 mm Wandungsdicke, VWR) mit einem Innendurchmesser von 3 mm gezogen. Im Anschluss folgte die Abdichtung der Elektrode **(c)**. Nach 24 Stunden konnte die Elektrode für Messungen verwendet werden. Der Zusammenbau fand ausschließlich unter Argon-Atmosphäre statt.

3.5 Herstellung der Solarzellen

Herstellung von Platin-Gegenelektroden durch Sputtercoating

Die für die Solarzellen verwendeten Gegenelektroden wurden über Kathodenzerstäubung, auch Sputtercoating genannt, hergestellt. Hierzu wurde ein Sputtercoater (Cressington Scientific

Instruments Inc. sputter coater 108auto) verwendet. Hierbei wird das Plasma unter Hochvakuum durch das Anlegen einer Gleichspannung zwischen Anode und Kathode erzeugt. Als Plasmagas dient Argon.

Die zuvor gereinigten ITO-Substrate wurden für 120 s bei einem Argon-Druck von 0.1 mPa und einem Strom von 30 mA mit Platin beschichtet.

Zusammenbau der Solarzellen

Injektions-solarzellen im Labormaßstab bestehen aus der Photoanode, hier ein MOF-Film auf einem ITO-Substrat, einer Gegenelektrode, hier gesputtertes Platin auf einem ITO-Substrat, dem Elektrolyt sowie einem nichtleitenden Abstandhalter (Spacer). Für die vermessenen MOF-Solarzellen wurde hierfür 12 mm breites Teflonband (0.1 mm stark, 60 g·cm⁻², lith, DIN EN 751-3 DVGW „FRp“) verwendet. In dieses wurde ein Loch mit einem Durchmesser von 0.5 cm gestanzt, dies entspricht einer designierten Fläche von 0.196 cm⁻². Zur verbesserten Befüllung der Zelle mit Elektrolyt wurde das Teflonband an einer der schmalen Seiten dünn eingeschnitten. Anschließend wurde der Spacer derart auf der leitfähigen Seite der Platin-Gegenelektrode positioniert, dass die eingeschnittene Stelle von der Kontaktierungsstelle der Platin-Gegenelektrode wegzeigt. Danach wurde die zum Einsatz kommende Photoanode aus der Glovebox ausgeschleust und mit der leitfähigen Seite, auf der sich der MOF-Film befindet, auf den Spacer und die Platin-Gegenelektrode

3.5 Herstellung der Solarzellen

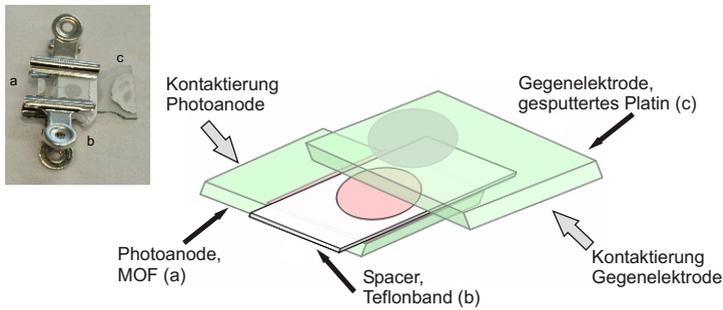


Abbildung 3.5:

Schematische Darstellung des Aufbaus der in dieser Arbeit verwendeten Solarzellen.

ausgerichtet. Anschließend wurden die beiden Elektroden durch Klemmen fixiert. Mithilfe eines Multimeters (VCI 120, Voltcraft) wurde überprüft, dass die Zelle keinen Kurzschluss aufweist. Nachdem beide Elektroden mit Silberleitlack (Acheson Silver DAG 1415) eingestrichen wurden, wurde die Zelle erneut auf einen etwaigen Kurzschluss überprüft. War dies nicht der Fall, wurde der I^-/I_3^- Elektrolyt, der aus Tetrapropylammoniumiodid ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Sigma-Aldrich, $\geq 98 \%$) sowie Iod ($c = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Sigma-Aldrich, 99.999 %) in Acetonitril (99.9 %, extra trocken, AeroSeal R, $\geq 0.001\% \text{ H}_2\text{O}$, Acros Organics) besteht, befüllt.

3.6 Charakterisierung der metallorganischen Gerüstverbindungen

3.6.1 UV-Vis Spektroskopie

Mit der UV-Vis Spektroskopie wird das Verhalten von Materialien unter Einwirkung von Licht in einem Bereich von 200-800 nm untersucht. Dieser Bereich deckt den des sichtbaren Lichtes (visible, 400-800 nm) sowie des nahen UV (200-400 nm) ab. Durch das einfallende Licht werden Elektronen angeregt. Besonders bei ausgeprägten π -Systemen findet eine Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts statt, die Verbindung erscheint farbig.

Gemessen wird meist die Lichtabsorption einer Probe, durch welche elektronische Übergänge in energetisch höhere Zustände ausgelöst werden. Als mathematische Grundlage für diese dient das Lambert-Beer Gesetz. Hier werden die Intensität des eintretenden Lichtstrahls und die Intensität des austretenden Lichtstrahls gemessen und zueinander ins Verhältnis gesetzt.

$$E = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (3.1)$$

Mit: I_0 : Intensität des eingestrahnten Lichts, I : Intensität des transmittierten Lichts, ϵ : Extinktionskoeffizient, c : Konzentration, d : Dicke der Probe

Der funktionelle Zusammenhang zwischen dem Extinktionskoeffizienten und der Konzentration wird hierbei deutlich hervorgehoben. Für verdünnte Lösungen ist der Extinktionskoeffizient jedoch unabhängig von der Wellenlänge bzw. der Wellenzahl des Lichts.

Da es sich bei den MOFs um lichtundurchlässige Pulver handelt, wurden sie in Reflektionsspektroskopie gemessen. Hierbei wird die von den Festkörpern zurückgeworfene diffuse Reflektion ausgenutzt. Diese entsteht durch Ein- und Mehrfachstreuung an der Oberfläche wie auch im Inneren

3.6 Charakterisierung der metallorganischen Gerüstverbindungen

des Festkörpers und beschreibt eine ungerichtete Reflektion von Licht. Das messbare Remissionsvermögen einer Probe kann somit näherungsweise als Funktion des Verhältnisses vom Absorptionskoeffizient und Streukoeffizient beschreiben werden. Hieraus ergibt sich die Kubelka-Munk-Gleichung, die anstatt des Lambert-Beer Gesetzes Anwendung findet.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (3.2)$$

Mit: R_∞ : diffuse Reflektion der Probe, $K=2 \cdot \beta$: Absorptionskoeffizient, $S=2 \cdot s$: Streukoeffizient.

Bei unendlicher Reflektion geht die Probendicke d ebenfalls gegen unendlich und die Reflektion des Untergrundes R_g wird null. Da der Strahlungsfluss des eingestrahnten und gestreuten Lichts in beide Richtungen der Probe gerichtet ist, werden der Absorptions- und der Streukoeffizient mit dem Faktor 2 multipliziert. Der Zusammenhang des diffusen Reflektionsvermögens für verschiedene Fälle lässt sich wie folgt ausdrücken.

$$R_0 = \frac{R_\infty(R_g - R)}{R_g - R_\infty \cdot (1 - R_g \cdot R_\infty + R_g \cdot R)} \quad (3.3)$$

Mit: R_0 : Reflektion bei ideal schwarzem, nicht reflektierendem Untergrund; R_∞ : Reflektion der Probe für $d = \infty$; R_g : Reflektion des Untergrundes für $d=0$; R : Reflektion der Probe für $d>1$

Die Kubelka-Munk-Funktion ist eine Vereinfachung der in Gleichung 3.4 dargestellten Beziehungen für die diffuse Reflektion, die auf den Annahmen basiert, dass die Probendicke d unendlich ist, R_∞ ist ebenfalls unendlich und somit wird die Reflektion des Untergrundes R_g null. Hieraus folgt, dass sich R_0 und R_∞ gleichsetzen lassen. Die gemessene Reflektion wird auf das diffuse Reflektionsvermögen des verwendeten Weißstandards, hier Teflon, bezogen. Im Inneren der Ulbrichtkugeln ist oft BaSO_4 oder MgO aufgedampft. Die Reflektion R_∞ kann nämlich nicht absolut

3 Experimentelles

gemessen werden. Somit gilt also für das relative Reflektionsvermögen R'_∞ :

$$R'_\infty = \frac{R_{Probe}}{R_{Standard}} \quad (3.4)$$

Für ein Ergebnis $R_{Standard=1}$ würde dies bedeuten, dass das absolute und relative Reflektionsvermögen gleich wären. Allerdings existiert kein Weißstandard, der diese Bedingung über den gesamten Spektralbereich erfüllt, hierbei stellt Teflon als Standard eine sehr gute Alternative dar. Bei der Messung regulärer Reflektion treten erhebliche Abweichungen auf, da die Gleichung nur für die Remission gilt. Zur Vermeidung von direkter Reflektion wird die Probe mit Weißstandard (BaSO_4) im Überschuss vermischt, da Teflon nicht als Pulver vorrätig ist. Bei hoher Verdünnung der Probe ist der Streukoeffizient konstant, sodass die Kubelka-Munk-Gleichung nur noch vom Absorptionskoeffizienten abhängig ist.

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke wird das Produkt der aus der Kubelka-Munk-Funktion erhaltenen Werte und der Photonenenergie $F(R) \cdot (h \cdot \nu)^n$ gegen die Photonenenergie $E = h \cdot \nu$ aufgetragen³⁸. Hierbei gilt für indirekte Halbleiter $n=2$ und für direkte Halbleiter $n=1/2$. Bei der Aufnahme von Reflektionsspektren wird zunächst eine fast vollständige Reflektion von 100 % detektiert. Sobald das anregende Licht die Energie, die die Substanz absorbieren kann besitzt, fällt die Reflektion oft rapide ab und bleibt anschließend auf niedrigem Niveau von maximal 20 % des Reflektionsvermögen der Probe. Dieser Effekt lässt sich besonders bei Materialien mit halbleitenden Eigenschaften feststellen. Er wird ausgenutzt, um mithilfe der aufgenommenen Absorptionskante, die auch Bandkante genannt wird, auf die Größe der optischen Bandlücke des untersuchten Materials zu schließen.

Für die Aufnahme von UV-Vis Spektren wurde der betreffende MOF gemörsert und in der Glovebox in die Pulver-Probenträger gefüllt. Diese wurden für eine längere MOF-Stabilität an Luft mit Parafilm verschlossen. Die Reflektionsmessungen erfolgten mithilfe einer Ulbrichtkugel. Die in der Mikrowelle synthetisierten MOF-Filme sowie die SURMOF-Filme wurden vor den Probenspalt der Ulbrichtkugel geklemmt und vermessen^{39, 40}.

Die UV-Vis Spektren wurden mit einem Cary 4000 der Firma Varian Inc. sowie der zugehörigen Ulbrichtkugel (Internal DRA-900 PMT (PMT: photomultiplier tube) aufgenommen.

3.6.2 Fluoreszenzspektroskopie

Bei der Fluoreszenzspektroskopie wird sich zunutze gemacht, dass die Emission von energetisch angeregten Molekülen ihren energetischen Übergängen zwischen einzelnen Energiezuständen entspricht.

Somit wurde diese Analysemethode eingesetzt, um solche energetischen Übergänge innerhalb der sehr komplexen MOF-Struktur zu detektieren. Mit dem Wissen, wie der energetische Zustand im angeregten MOF aussieht, könnten sich Rückschlüsse auf stattfindende Prozesse im Material unter Beleuchtung gezogen werden.

Der Überbegriff der Fluoreszenz ist Photolumineszenz und deutet an, dass die Fluoreszenz ein Lumineszenzphänomen ist, das aufgrund von Anregung eines Elements oder einer Verbindung mit Licht, also Photonen stattfindet. Neben der Fluoreszenz, die bei Erlöschen der Anregungsquelle ebenfalls instatan abklingt, gibt es die Phosphoreszenz, die im Bereich von Sekunden bis Stunden emittieren kann.

Die Beschreibung des Fluoreszenzphänomens wird durch die Betrachtung eines elektronischen Grundzustandes eines Moleküls sowie eines angeregten elektronischen Zustandes realisiert. Vor der Anregung befindet sich das Probenmolekül im elektronischen Grundzustand. Durch Absorption von Strahlung (Photonen) geht es jedoch in den angeregten elektronischen Zustand über. Einen Teil der aufgenommenen Energie kann durch Stöße mit der Umgebung abgegeben werden. Diese Vorgänge werden als strahlungslose Übergänge bezeichnet, da kein detektierbares Licht abgegeben wird. Diese strahlungslose Deaktivierung ist nur bis zum Erreichen des Schwingungsgrundzustandes des elektronisch angeregten Zustandes möglich.

Die Energiedifferenz zwischen dem betrachteten Zustand und dem elektronischen Grundzustand ist zu groß, als dass sie in die Umgebung abgegeben werden könnte. Daher folgt ein vertikaler Übergang nach dem Franck-Condon-Prinzip vom Schwingungsgrundzustand des elektronisch

3 Experimentelles

angeregten Zustands in den elektronischen Grundzustand unter spontaner Emission von Strahlung, der Fluoreszenz. Die Lebensdauer der angeregten Niveaus bis zur Emission beträgt einige Nanosekunden. Fluoreszenzerscheinungen treten ausschließlich bei Übergängen auf, die die gleiche Multiplizität besitzen. Wenn der Übergang aus einem Triplett in den Singulettzustand stattfindet, wird von Phosphoreszenz gesprochen, da die Emissionsdauer aufgrund des eigentlich verbotenen Übergangs länger stattfindet. Die Übergänge zwischen den einzelnen Energiezuständen bei der Fluoreszenz hängen von dem betrachteten Molekül ab, die erhaltenen Fluoreszenzspektren sind daher substanzspezifisch.

Die Phänomene der Fluoreszenzlöschung, auch als Quenchingprozesse bekannt, spielen eine wichtige Rolle und dürfen keinesfalls vernachlässigt werden. Hierbei wird das angeregte Molekül strahlungslos bzw. mit verringerter Strahlungsintensität in den Schwingungsgrundzustand überführt. Dabei treten drei Quenchingprozesse am häufigsten auf.

Bei dem dynamischen Quenching wird die Energie auf das Quenchemolekül übertragen. Dieses gibt die aufgenommene Energie anschließend als Wärme ab. Wenn eine Komplexbildung zwischen dem Quenchemolekül und dem fluoreszierenden Molekül stattfindet, wird dies als statisches Quenching bezeichnet. Hierbei verringert sich die Fluoreszenzintensität meist. In wenigen Fällen wird sie jedoch auch vollständig verhindert. Ein weiterer bekannter und häufig auftretender Quenchingprozess ist der Resonanz-Energie-Transfer. Hierbei handelt es sich um einen strahlungslosen Energietransfer, der die Wechselwirkung des Quenchemoleküls und des fluoreszierenden Moleküls untereinander erfordert. Eine weitere Voraussetzung für das Stattfinden des Resonanz-Energie-Transfers ist die Überlappung des Emissionsspektrums des fluoreszierenden Moleküls mit dem Absorptionsspektrum des Quenchemoleküls. Dies bedeutet, dass mehrere vibronische Übergänge des Quenchemoleküls sowie des fluoreszierenden Moleküls die gleiche Energie besitzen und somit eine resonante Kopplung der Übergänge vorliegt.

Um die unbekannt optimale Anregungswellenlänge für den betreffenden MOF herauszufinden, wurde die Probe standardisiert mit 350 nm angeregt. Da es sich bei den Linkern um aromatische Systeme handelt, ist es möglich, die Verbindungen über einen weiten Bereich anzuregen. Hierbei

wurde meist ein stärker ausgeprägter Emissionspeak detektiert. Dessen angezeigte Wellenlänge wurde nun, zum Verfeinern der Anregungswellenlänge als Emissionswellenlänge angegeben. Eine Anregung der Probe hat nun eine genauere Anregungswellenlänge ergeben. Wenn mit dieser anschließend angeregt wurde, hat die Probe eine sehr deutlich ausgeprägte Fluoreszenzemission gezeigt. Daher sind in den Spektren immer eine Anregungswellenlänge sowie die zugehörige Fluoreszenzemission dargestellt^{41, 42, 43, 44}.

Die Fluoreszenzmessungen wurden mit einem Cary Eclipse Fluoreszenz Spektrophotometer der Firma Varian Inc. aufgezeichnet. Die Messung erfolgte in den Pulverprobenträgern, die bereits für die UV-Vis Spektroskopie eingesetzt wurden und wurden im direkten Anschluss an die UV-Vis Spektroskopie aufgenommen.

3.6.3 Cyclovoltammetrie

Vermessung der Elektroden

Für die Messungen wurde eine speziell gefertigte Messzelle mit einem Quarzglasfenster verwendet. Die Messungen erfolgten im Dreielektrodenaufbau. Hierbei wurde der MOF-Film als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Gegenelektrode sowie eine organische Ag/Ag⁺ Referenzelektrode verwendet. Als Elektrolyt wird Acetonitril (Carl Roth, $\geq 99.9\%$, ≤ 10 ppm H₂O) mit $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$, for electrochemical analysis) verwendet. Die Füllung der Referenzelektrode besteht zusätzlich aus $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Silbernitrat (AgNO₃). Sie zeigt eine Differenz von -420 mV zu der Normalwasserstoffelektrode (NHE) auf. Die Referenzelektrode wurde über Bioanalytical Systems, Inc. als Set „MF-2062“ zum Eigenbau bezogen. Die Cyclovoltammogramme werden im Dunkeln und unter Belichtung aufgenommen. Einzelfrequenz-Impedanzmessungen zur Bestimmung der Lage des Flachbandpotentials werden im Dunkeln aufgenommen. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Potentiostaten vom Typ IM6e der Firma ZAHNER-Elektrik GmbH & Co. KG mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen. Die Beleuchtung der Elektroden erfolgte mit einer Xenon-Bogenlampe. Diese wurde in einem Bo-

3 Experimentelles

genlampengehäuse 66901 mit einem Xenon-Bogenlampennetzgerät 69911 von Oriol Instruments mit einer Leistung von 250 W betrieben. In den Strahlengang wurden ein AM 0- und ein AM 1.5 D-Filter eingesetzt. Die Lichtintensität wurde mit Hilfe einer Thermosäule (Kipp und Zonen CA2) auf $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ justiert, was der Beschreibung einer Sonne entspricht.

Zur besseren Auswertung der cyclovoltammetrischen Messungen wurde zunächst ein einzelnes CV unter den gewählten Bedingungen aufgezeichnet. Dieses weist immer einen deutlichen Unterschied zu den darauffolgend aufgenommenen Cyclovoltammogrammen auf, da sich zunächst ein Gleichgewicht einstellen muss, da eine cyclovoltametrische Messung weit vom Gleichgewicht der zu untersuchenden Substanz liegt. Hiernach wurden fünf Cyclovoltammogramme unter den gleichen Bedingungen aufgenommen. Für die Auswertungen wurde jeweils das zweite Cyclovoltammogramm eines solchen Zyklus ausgewählt. Bei der anschließend folgenden Messung unter Belichtung der Elektrode wurde ebenso vorgegangen.

3.6.4 Mott-Schottky-Analyse

Die Messungen zur Mott-Schottky-Analyse erfolgten ebenfalls im Dreielektrodenaufbau. Hierbei wurde der MOF-Film als Arbeitselektrode, ein Platindraht als Gegenelektrode sowie eine organische Ag/Ag^+ Referenzelektrode verwendet. Als Elektrolyt wird Acetonitril (Carl Roth, $\geq 99.9 \%$, $\leq 10 \text{ ppm H}_2\text{O}$) mit $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAP (Sigma-Aldrich, $\geq 99 \%$, for electrochemical analysis) verwendet. Die Messung erfolgte im Dunkeln.

3.6.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Messung der Solarzellen

Die Solarzellen werden im Zweielektrodenaufbau vermessen, d.h. die Referenzelektrode dient auch gleichzeitig als Gegenelektrode. Als Arbeitselektrode, auch als Photoanode bezeichnet, dient der MOF-Film. Die Zelle wird mit einer Lichtintensität von einer Sonne durch die Photoanode hindurch bestrahlt.

Die Beleuchtung der Solarzellen erfolgte analog zu der Beleuchtung der MOF-Elektroden. Die Strom-Spannungs-Kennlinien wurden mit einem Potentiostaten vom Typ IM6e der Firma ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.KG mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ unter Belichtung wie auch im Dunkeln aufgenommen.

Da Solarzellen die Sonnenstrahlung nicht über den gesamten nutzbaren Spektralbereich mit der gleichen Effektivität in elektrische Energie umwandeln, sondern eine spektrale Empfindlichkeit aufzeigen, wurden spezielle Referenzspektren entwickelt, denen die Lichtquellen zur Charakterisierung der Parameter von Solarzellen im Labormaßstab entsprechen müssen. Durch die Verwendung der standardisierten Spektren wird der direkte Vergleich der Kenndaten von Solarzellen erleichtert^{45, 46}.

Hierbei werden die Spektren nach dem Winkel, unter dem das Sonnenlicht auf die Erdoberfläche auftrifft, bezeichnet. Hierbei steht der Lichteinfallswinkel φ in direktem Zusammenhang mit der Strecke, auf der das Licht die Atmosphäre durchquert. Diese wird durch die sogenannte Luftmasse (AM, engl. **air mass**) beschrieben⁴⁷. Je kleiner der AM-Wert, desto kürzer ist die Wegstrecke des Lichts in der Atmosphäre und geht mit einer geringeren Abschwächung der Lichtintensität einher.

Das Spektrum außerhalb der Atmosphäre wird als AM 0 Spektrum bezeichnet⁴⁸. Für Solarzellmessungen wird meist das globale AM 1.5 Spektrum verwendet, für das ein Lichteinfall unter einem Winkel von 48.2° auf eine Fläche mit einem Neigungswinkel von 37° angenommen wird. Es ist auf eine Strahlungsleistung von 1000 W m^{-2} bzw. 100 mW cm^{-2} normiert. Neben der direkten Sonneneinstrahlung wird auch das durch atmosphärische Streuung diffus einstrahlende Licht einbezogen^{48, 45}.

3.6.6 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Rasterelektronenmikroskopie

Durch die Rasterelektronenmikroskopie ist es möglich, die Probenoberfläche mithilfe eines fokussierten Elektronenstrahls, der zeilenweise über diese geführt wird, abzubilden. Die Tiefenschärfe wie auch das Auflös-

3 Experimentelles

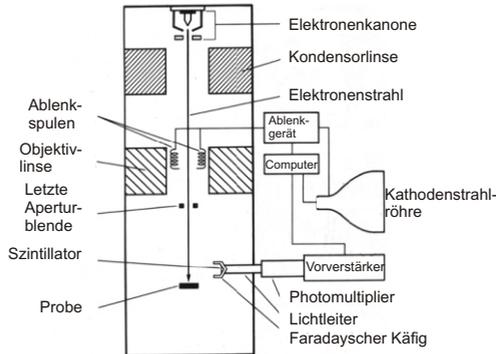


Abbildung 3.6:
Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops⁴⁹.

sungsvermögen, das von der Elektronenstrahlbreite abhängig ist und bis zu 3 nm beträgt, sind dem Lichtmikroskop überlegen.

Wie in Abbildung 3.6 ersichtlich ist, setzt sich ein Rasterelektronenmikroskop aus einer Elektronenkanone, einem Linsensystem, aus Ablenkelementen sowie aus Detektoren, um die emittierten Elektronen und weitere emittierte Strahlung, wie z.B. Röntgenstrahlung, einer Probe zu detektieren, zusammen. Des Weiteren herrscht im Inneren des Mikroskops ein Hochvakuum, damit die mittlere Weglänge der Elektronen möglichst lang ist.

Die in dieser Arbeit vorliegenden Aufnahmen wurden mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop angefertigt. Hierbei wird eine Spannung zwischen einer dünnen Wolframkathode und einer Anode angelegt, was in einer Primärelektronenemission resultiert. Eine zweite Anode dient zur Beschleunigung der Elektronen. Der so erzeugte Elektronenstrahl wird durch ein System elektromagnetischer Linsen gebündelt und auf einen Punkt auf der Probenoberfläche fokussiert. Mithilfe von Aperturblenden wird der Elektronenstrahldurchmesser reguliert und gestreute Elektronen werden abgefangen. Die Größe der letzten Aperturblende bestimmt das Auflösungsvermögen. Über Spannungsvariationen an den Ablenkspu-

len wird ein veränderliches Magnetfeld aufgebaut, durch welches der Elektronenstrahl in einem Rastermuster über die Probenoberfläche geführt wird⁴⁹.

Bei Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche finden Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen des Strahls sowie den Elektronen und Kernen der Atome der Probe statt. Es werden Sekundärelektronen, Röntgenstrahlen sowie Wärme und Licht als Resultat emittiert. Abhängig von der mittleren Ordnungszahl der Probe sowie der angelegten Beschleunigungsspannung ist die Größe des sogenannten Wechselwirkungsvolumens. Je höher die Beschleunigungsspannung und niedriger die mittlere Ordnungszahl des Probenmaterials ist, desto größer ist auch das birnenförmige Wechselwirkungsvolumen.

Für die Abbildung der Probenoberfläche sind die sogenannten Sekundärelektronen verantwortlich. Sie sind schwach gebundene Valenzelektronen aus der Probe, die durch inelastische Stöße mit den Primärelektronen herausgeschlagen wurden. Sie besitzen eine niedrige Energie von 3.5 eV. Daher werden sie auch meist von der Probe absorbiert und nur Sekundärelektronen aus oberflächennahen Regionen werden detektiert. An Unebenheiten der Probenoberfläche, z.B. Kanten, treten vermehrt Sekundärelektronen aus. Dies resultiert in einem an der betreffenden Stelle heller erscheinenden Bild. Hierdurch entsteht eine räumliche Wirkung. Auch Bereiche unterschiedlicher mittlerer Ordnungszahl weisen Helligkeitsunterschiede auf. Um die Sekundärelektronen zu detektieren wird ein Everhart-Thornley-Detektor eingesetzt. Infolge eines positiven Potentials an einem faradayschen Käfig werden die meisten der energiearmen Elektronen zum Detektor gelenkt. Auch die energiereicheren Rückstreuielektronen, die für den Materialkontrast verantwortlich sind, erreichen den Detektor. Innerhalb des faradayschen Käfigs werden die Elektronen zum Szintillator beschleunigt. Treffen diese auf, werden Photonen emittiert, die mithilfe eines Photomultipliers eine Elektronenkaskade auslösen. Aus dem so verstärkten Signal der Sekundär- und Rückstreuielektronen wird die Intensität des betreffenden Bildpunktes erhalten⁴⁹.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Durch inelastische Stöße der Primärelektronen mit kernnahen Elektronen der Probe wird Röntgenstrahlung emittiert. Über die Detektion dieser lässt sich eine elementspezifische Analyse der Probe durchführen.

Die Röntgenstrahlung setzt sich aus zwei Anteilen, der Bremsstrahlung sowie der elementcharakteristischen Röntgenstrahlung, zusammen. Die Bremsstrahlung entsteht durch das Abbremsen der Primärelektronen im Probenmaterial und das diese ihre Energie als Wärme, aber auch als elektromagnetische Strahlung abgeben. Dies resultiert in einem kontinuierlichen, unspezifischen Spektrum⁴⁹. Die weitaus intensivere Röntgenstrahlung stellt die für das Element spezifische Röntgenstrahlung dar. Die Primärelektronen schlagen hier kernnahe Elektronen von den inneren Schalen des Atoms heraus. Da der befindliche Zustand für die betreffenden Atome instabil ist, werden die entstandenen Vakanzen mit Elektronen aus der äußeren Schale aufgefüllt. Hierbei emittiert das Elektron, das die Vakanz auffüllt, charakteristische Röntgenstrahlung, die der Energiedifferenz zwischen den betreffenden Schalen entspricht.

Neben den beschriebenen Röntgenquanten besteht auch die Möglichkeit der Emission von Auger-Elektronen. Diese Elektronenart entsteht durch die Absorption eines Röntgenquants von einem Elektron einer höheren Schale und wird hierdurch aus dem Atom herausgeschlagen. Hieraus folgt eine verminderte Fluoreszenzstrahlungsintensität und der Nachweis wird erschwert. Die Emission von Auger-Elektronen tritt häufig bei leichten Elementen auf, da deren Elektronen weniger stark gebunden sind⁴⁹.

Die Aufnahmen in dieser Arbeit wurden mit dem Feldemissions- Rasterelektronenmikroskop JSM 6700F der Firma JEOL Ltd. aufgenommen. Hierbei betrug die Beschleunigungsspannung 2 kV und als Arbeitsabstand wurden 8 mm gewählt. Bei der Anfertigung von hochauflösenden Aufnahmen wurde der Arbeitsabstand auf 3 mm verringert. Für die Röntgenmikroanalyse wurde das energiedispersive Röntgenspektrometer INCA 300 von Oxfords Instruments eingesetzt.

Die auf den Glassubstraten befindlichen MOF-Filme wurden mithilfe von Silberleitlack (Acheson Silver DAG 1415) auf die Messingprobenhalter aufgeklebt. Zur besseren Kontaktierung wurden ebenfalls die Ränder des Substrats mit Silberleitlack bestrichen.

MOF-Pulver wurden auf Kohlenstoffpads, die bereits auf den Messing-

probenträgern angebracht waren, in geringer Konzentration aufgetragen.

3.6.7 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie dient zur Strukturanalyse von Kristallen. Aus den Messdaten einer Beugungsuntersuchung lässt sich mithilfe des Beugungswinkels der Netzebenenabstand des Kristalls berechnen. Von diesem ausgehend kann auf Größe und die Symmetrie der Elementarzelle geschlossen werden. Diese stellt die kleinstmögliche Einheit eines Kristallgitters dar, die alle strukturellen Eigenschaften beschreibt.

Ein monochromatischer Röntgenstrahl trifft zur Beugungsuntersuchung auf die Probe auf und wird an den imaginären Ebenen, aus denen ein Kristallgitter besteht, gebeugt. Parallele gleichwertige Ebenen mit konstantem Abstand im Kristall werden als Netzebenen bezeichnet, ihr Abstand zueinander als Netzebenenabstand d . Die auftreffende Strahlung wird an jeder Netzebene des Kristalls reflektiert. Die sich dabei ausbreitenden Wellen überlagern sich und es kommt zu Interferenzerscheinungen. Diese können positiver Art sein, hierbei werden die Wellen verstärkt, da sie in Phase schwingen, oder negativer Art sein, hierbei werden sie abgeschwächt oder sogar ausgelöscht, da die Wellen zueinander eine Phasenverschiebung besitzen. Dieses Phänomen wird mithilfe der Bragg'schen Gleichung beschrieben.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\Theta \quad (3.5)$$

mit: n : natürliche Zahl; λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung; d_{hkl} : Netzebenenabstand; Θ : Reflektionswinkel

Sie sagt aus, dass der Gangunterschied der an unterschiedlichen Netzebenen reflektierten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung betragen muss. Nur bei Erfüllung dieser Bedingung schwingen die Wellen in Phase und das detektierte Signal wird verstärkt. Bei konstanter Röntgenwellenlänge ist der Winkel, der die Geometrie der Beugung beschreibt, nur von den Netzebenenabständen d abhängig^{50, 51}.

3 Experimentelles

Bei der Röntgenpulverdiffraktometrie liegen viele kleine Kristallite vor, die bei gelungener Probenpräparation beliebig zueinander orientiert sind. Bei feinkristallinen Pulvern werden die auf die Probe auftreffenden Röntgenstrahlen an allen Netzebenen, die die Bragg'sche Reflektionsbedingung erfüllen, gebeugt und es kommt zu den bereits beschriebenen Interferenzen zwischen den gebeugten Röntgenstrahlen.

Für die Röntgendiffraktometrie wurde ein D8 Advanced Röntgendiffraktometer der Firma Bruker verwendet. Die Messungen wurden in einem Bereich von $5 - 70^\circ$ bei einer Schrittgröße von 0.03° pro 0.75 s aufgenommen. Hierzu wurde Cu-K- α Strahlung (1.54 \AA) verwendet. Weitere Gerätespezifikationen zu der Messung sind ein Divergenzschlitz von 0.3° , ein beidseitiger Soller-Schlitz von 2.5° . Die Röhrenspannung beträgt 40 kV bei einem Strom von 40 mA . Als Detektor wurde ein Lynx-Eye Lineardetektor mit einem eingestellten Detektionswinkel von 0.3° sowie einem Ni-K- β Filter verwendet.

Die optoelektronischen und elektrochemischen Eigenschaften von MOF-5 wurden hier besonders ausführlich untersucht, da dieses System bereits weitreichend auf andere Eigenschaften wie z.B. katalytische Wirkung sowie Gastrennung- und speicherung¹¹ untersucht wurde. Trotz seiner Sensibilität bezüglich Luftfeuchtigkeit und der resultierenden Zersetzung der Zink-Oxo-Cluster in Zinkoxidnanopartikel ließen sich reproduzierbare Ergebnisse erzielen, da ausschließlich unter Argon gearbeitet wurde und die elektrochemischen Messungen stets in trockenen, organischen Lösungsmitteln durchgeführt wurden.

Zunächst sollen die erzielten Ergebnisse der optischen Spektroskopie erläutert werden und auf verschiedene Syntheseansätze sowie deren Einfluss auf die Eigenschaften des MOF-5 eingegangen werden. Anschließend werden die Ergebnisse der Cyclovoltammetrie dargelegt. Den Abschluss bildet die Auswertung der verschiedenen Impedanzmessungen.

Die Kombination dieser Methoden resultiert in der Möglichkeit, ein schlüssiges Gesamtbild über die Eigenschaften des MOF-5 zu erstellen. Da sich an dem Linker keine zusätzlichen funktionellen Gruppen befinden, die in die Kavitäten des MOF-5 hineinragen, wurde ebenfalls eine Adsorption von kleinen Farbstoffmolekülen vorgenommen. Des Weiteren haben Mikrowellensynthesen von dichten MOF-5 Filmen vielversprechende Ergebnisse geliefert. Diese werden zum Abschluss dieses Kapitels erläutert.

4.1 MOF-5

Für die Untersuchungen wurde ausschließlich solvothermal synthetisierter MOF-5 eingesetzt. Die Produkte einer Raumtemperatursynthese von Huang et al.⁹ enthalten nicht mehr vernachlässigbare Mengen Zinkoxid sowie weitere Verunreinigungen. Bei Untersuchungen der synthetisierten MOF-5 Pulver mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie fiel auf, dass die Pulver nicht zwingend in der erwarteten kubischen Struktur vorliegen, sondern auch ein tetragonales Gitter aufweisen oder Mischformen von kubischer und tetragonaler Gittergeometrie vorliegen können. Untersuchungen zufolge sollen MOF-5 nicht in der Lage sein, zu interpenetrieren¹³, dies ist aber die einzige mögliche Erklärung für die auftretenden Mischphasen. Um hierfür Verständnis zu erlangen, wurden Zeit-Temperatur-Experimente durchgeführt; die röntgendiffraktometrischen Ergebnisse finden sich in Kapitel 9. Hierbei wurde die Synthesetemperatur von 90 °C bis 120 °C sowie die Reaktionsdauer zwischen 16 und 26 Stunden variiert. Die Reaktionsdauer wirkte sich auf die am Ende erzielte Ausbeute an MOFs aus. Hierbei waren ausschließlich bei 90 °C und 16 h so wenig MOF-5 in einem Ansatz erhalten worden, dass diese nicht röntgendiffraktometrisch untersucht werden konnten.

4.1.1 Optische Eigenschaften

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften des MOF-5 erfolgte durch UV-Vis sowie Fluoreszenzspektroskopie. Zunächst wird das typische UV-Vis Spektrum eines MOF-5 diskutiert, danach folgen die erhaltenen UV-Vis Spektren für die Zeit-Temperatur-Versuchsreihen sowie die Spektren aus der gezielten Einbringung von Zinkoxid. Zunächst aber soll eine Einführung in das Aussehen sowie die Besonderheiten der von MOFs erhaltenen Spektren anhand eines einzelnen MOF-5 UV-Vis Spektrums erläutert werden.

UV-Vis-Spektroskopie

In Abbildung 4.1 ist zunächst eine Reflektion der auftreffenden Strahlung durch den MOF-5 von ca. 70 % erkennbar. Diese zeigt keinen geraden Verlauf bis zum Erreichen der Bandkante, sondern eine leichte

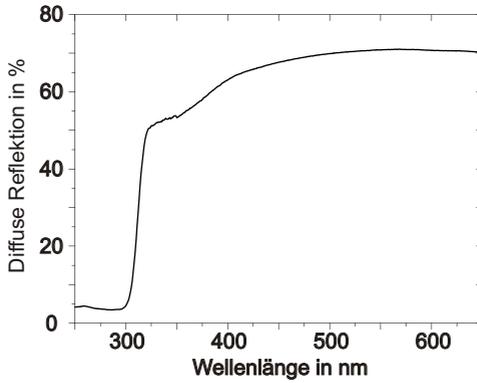


Abbildung 4.1:

UV-Vis Spektrum von MOF-5 Pulver in diffuser Reflexion aufgenommen. Deutlich erkennbar ist die Bandkante bei 312 nm.

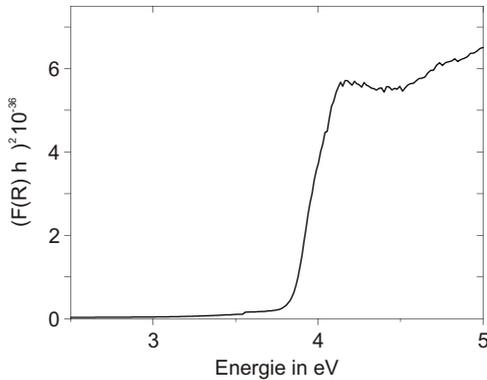


Abbildung 4.2:

Reflektionsdaten von MOF-5 in der Tauc-Auftragung dargestellt. Die Bandkante ergibt sich zu einer Energie von 3.75 eV.

Krümmung, sowie einen seichten Abfall der Reflektivität kurz vor der Bandkante des MOF-5. Die Bandkante ist als steiler Abfall der diffusen Reflektion erkennbar. Sie wird auch als Absorptionskante bezeichnet, da die untersuchte Verbindung ab der betreffenden Wellenlänge Licht zu absorbieren beginnt. Das Spektrum des hier untersuchten MOF-5 weist nur eine Absorptionskante auf und zeigt keine weitere charakteristische Bandkante für Zinkoxid. Dies zeigt auf, dass die Handhabung unter der Argon-Atmosphäre erfolgreich durchgeführt wurde. Die Darstellung der Reflektionsdaten für den MOF-5 im Tauc-Diagramm ist in Abbildung 4.2 zu erkennen. Hier wird die Kubelka-Munk-Funktion gegen die Energie aufgetragen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird auf die sich im Anhang befindenden Tauc-Diagramme hingewiesen.

Im zu erwartenden Bereich der Zinkoxid-Bandkante beginnt der oben beschriebene leichte Abfall der Reflektivität des Pulvers. Dies deutet auf eine Wechselwirkung der Zink-Oxo-Cluster mit dem eingestrahlt Licht hin. Die Zink-Oxo-Cluster verhalten sich häufig¹⁹, wie schon im Theorieteil in Abschnitt 2.1 beschrieben, als Zinkoxid-Quantenpunkte. Daher ist eine Wechselwirkung und eine abnehmende Reflektivität in diesem Bereich nicht beunruhigend und weist ebenfalls nicht auf eine Verunreinigung mit Zinkoxid hin. Denn bereits bei einer sehr geringen Verunreinigung mit Zinkoxid ist dessen Bandkante stets deutlich zu erkennen, wie in Abbildung 4.3 gut sichtbar ist. Die MOF-5 Bandkante ist bei 312 nm eindeutig zu erkennen. Die experimentell bestimmten MOF-5 Bandkanten liegen stets in einem Bereich von 311-314 nm. Diese geringfügige Abweichung liegt mit unter einem Prozent deutlich innerhalb der experimentell tolerierbaren Reproduktions- und Fehlergrenzen. Sie schlägt sich ebenfalls nicht in der Berechnung der Energie der Bandkante nieder.

Über die Gleichungen $E = h \cdot \nu$ mit $\nu = \frac{c}{\lambda}$ lässt sich die Bandlückenenergie auf etwa 3.7 eV abschätzen. Mit Hilfe der Umwandlung der erhaltenen Messdaten mit der Kubelka-Munk-Gleichung und der Darstellung dieser im Tauc-Plot, wie in Unterabschnitt 3.6.1 beschrieben wurde, kann die Bandkante des MOFs anschließend graphisch über eine Extrapolation entlang der Tangente am Wendepunkt erhalten werden. Auch eine Berechnung der zu erwartenden Extrapolation mittels des Tabellenkalku-

lationsprogrammes Origin ist möglich und ergibt sich ebenfalls in einer Bandkante, deren Wert bei 3.75 eV liegt. Bereits hierbei lässt sich ein Problem von auf reinem MOF-5 basierenden Zellen ablesen, da MOF-5 fast ausschließlich Licht im nahen UV-Bereich absorbiert. Somit ist eine Modulation der Bandkante vonnöten, um die mögliche Ausbeute am absorbierten sichtbaren Licht deutlich zu erhöhen. Dies sollte durch die Verwendung anderer Linker erfolgen, wie in Kapitel 5 und Kapitel 6 anhand von IRMOF-3 und IRMOF-8 beschrieben wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Absorption von sichtbarem Licht stellt das Einbringen von Farbstoffen in den MOF-5 dar und wird in Abschnitt 4.2 erläutert. Anhand eines Vergleichs von Reflektionsspektren von reinem und an Luft gelagerten und hierdurch gebildete Zinkoxidnanopartikeln verunreinigtem MOF-5 Pulver, Terephthalsäure sowie Zinkoxid-Pulver lassen sich weitere Aussagen erzielen und die bereits angedeuteten Vermutungen über die optoelektronischen Eigenschaften des MOF-5 bestätigen.

Deutlich zu erkennen sind in Abbildung 4.3 die verschiedenen Absorptionskanten der miteinander verglichenen Proben. Wie erwartet gehen die MOF-5 Bandkanten ineinander über, unabhängig davon, ob der MOF rein oder aber mit Zinkoxid verunreinigt ist. Bei dem mit Zinkoxid verunreinigten MOF-5 wird bei 365 nm eine weitere, deutlich hervortretende Bandkante detektiert. Eine Berechnung der Bandlückenenergie dieser ergibt sich zu 3.39 eV. Sie rührt von dem durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit gebildeten Zinkoxidnanopartikeln her. Die so entstandenen Zinkoxidnanopartikel befinden sich im MOF-Netzwerk. Hier können sie sich entweder in den Kavitäten des MOFs befinden oder aber an die Zink-Oxo-Cluster aggregiert sein. Auch eine teilweise Koordination durch Terephthalsäure-Ionen ist durchaus denkbar. Durch die so vorhandene Beeinflussung durch die Umgebung sowie der wahrscheinlich vorliegende Größenquantisierungseffekt, bei dem eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenlängen beobachtet wird, ist die Verschiebung von 20 nm im Vergleich zu der reinen Zinkoxidprobe zu erklären. Ein weiteres Indiz, welches für die Umgebungsbeeinflussung der entstandenen Zinkoxidnanopartikel deutet, ist die Lage der Zinkoxidbandkante zwischen der Kante der Terephthalsäure und des Zinkoxids. Das Verhalten

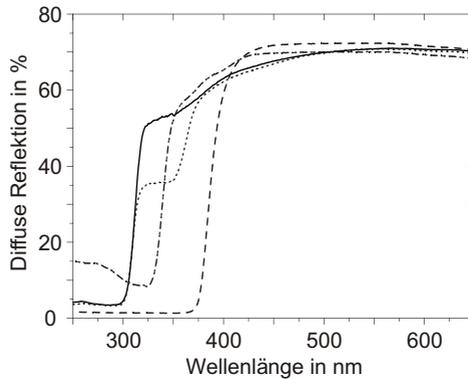


Abbildung 4.3:

UV-Vis Spektren von reinem MOF-5 (durchgezogene Linie), von mit ZnO verunreinigtem MOF-5 (gepunktete Linie), von Zinkoxid (gestrichelte Linie) sowie von Terephthalsäure (Strich-Punkt-Punkt Linie) in diffuser Reflexion aufgenommen. Hierbei belaufen sich die Bandkanten auf 312 nm für MOF-5, auf 365 nm für das im MOF enthaltene Zinkoxid sowie auf 385 nm für die reine Zinkoxidprobe.

von eingelagerten wie auch freien Zn_4O -Clustern wurde bereits untersucht, jedoch fanden diese Analysen stets in Lösungsmitteln statt. Dies bedeutet, dass der sich Vergleich dieser Ergebnisse wegen der Lösungsmittelleffekte mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse als schwierig erweist. Besonders deutlich tritt die Bandkante bei 385 nm der reinen bulk-Zinkoxidprobe hervor. Hierbei beträgt die Energie der optischen Bandlücke 3.2 eV.

Dass die Reflektivität, mit Ausnahme des Zinkoxidspektrums, nicht gerade, sondern zur Bandkante hin leicht gekrümmt verläuft, lässt sich im MOF auf die Wirkung des aromatischen π -Systems der Terephthalsäure folgern. In dem betreffenden Spektrum ist dieser beschriebene seichte Abfall besonders deutlich zu erkennen. Daher ist zu vermuten, dass dieser beobachtete Effekt bei den MOFs ebenfalls von den als Linker verwendeten Terephthalsäuremolekülen verursacht wird. Somit lässt sich auf eine Kommunikation zwischen den Zink-Oxo-Clustern und den Linkern deuten. Würden die einzelnen Moleküle untereinander nicht wechselwirken, wäre auch keine Beeinflussung der Reflektivität zu beobachten.

Um den Einfluss von Reaktionsdauer und -temperatur auf die optoelektronischen Eigenschaften von MOF-5 herauszuarbeiten, wurden typische Solvothermalansätze für MOF-5 vorgenommen, bei denen jeweils die Reaktionstemperatur- bzw. dauer verändert wurde.

Bei der Analyse der optoelektronischen Eigenschaften der MOFs aus den Temperatur-Zeit-Experimenten wurde deutlich, dass die Lage der Bandkante unabhängig von der Synthesezeit oder -dauer ist. Somit wird die wichtige Eigenschaft des MOFs, bei einer Wellenlänge von 312 nm Licht zu absorbieren, nicht verändert. Allerdings wird die Grundreflektivität im Vergleich von 120 °C MOF-5 zu niedrigeren Synthesetemperaturen verändert. Dies deutet, wie auch aus den röntgendiffraktometrisch gewonnenen Daten deutlich, anscheinend auf eine Strukturänderung hin, wie in Kapitel 9 in Abbildung 9.7 auch erkennbar wird. Während die Niedrig-Temperatur-MOFs eher eine tetragonale Struktur aufweisen, zeigen die 120 °C MOFs eine überwiegend kubische Struktur mit tetragonalen Anteilen auf. Die Inkonsistenz der erhaltenen MOF-Struktur von den Syntheseparametern wurde ebenfalls durch Hafizovic et al.²⁸ thematisiert.

Weitere Tests, in denen die eingesetzten Salze bzw. das Lösungsmittel ausgetauscht wurden, haben ebenfalls zu keiner weiteren Aufklärung geführt. Somit lässt sich festhalten, dass sich eine reproduzierbare Herstellung von MOF-5 als deutlich komplizierter erweist als bisher angenommen, und die Struktur des MOF-5 von verschiedenen Reaktionsparametern abhängig ist. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt wird, desto mehr überwiegt der kubische Anteil an dem Netzwerk. Allerdings konnte mit der erstellten Syntheseriehe auch gezeigt werden, dass die Bandkante von den Syntheseparametern unabhängig ist. Sie belief sich immer auf 312 nm. Dieser Aspekt spielt für die vorliegende Arbeit eine zentrale Rolle.

Wie bereits erwähnt ist die von den Syntheseparametern unabhängige Größe der optischen Bandlücke ein Indiz dafür, dass die optoelektronischen und elektronischen Eigenschaften der untersuchten MOFs unabhängig von deren vorliegender Netzwerkstruktur sind. Die verschiedenen Strukturen und somit auch unterschiedlich große Kavitäten oder auftretende Interkalationen sind für Anwendungen wie Gasspeicherung oder -trennung von besonderem Interesse.

Des Weiteren wurden Untersuchungen zu dem Einfluss des Zinkoxidgehalts in MOF-5 gemacht. Hierzu wurde MOF-5 solvothermal bei 120 °C sowie einer Reaktionsdauer von 21 h synthetisiert. In der Glovebox wurden nach der Aufarbeitung und Trocknung des Pulvers verschiedene Massenanteile von Zinkoxid hinzugefügt. Diese belaufen sich auf 0, 1, 5, 10, 25, 50, 75 sowie 100 Gewichtsprozent bezogen auf die eingesetzte Gesamtmasse des MOF-5. In den UV-Vis Spektren in Abbildung 4.4 ist die Bandkante des Zinkoxids deutlich zu erkennen. Sie dominiert die Bandkante des MOF-5 und überlagert diese fast komplett. Wie in dem in Abbildung 4.4 gezeigten Spektrum deutlich zu erkennen ist, zeigt der reine MOF-5 eine Bandkante bei 312 nm auf und zeigt keine zweite, zum Zinkoxid zugehörigen Bandkante. Bereits bei einem zugefügten Anteil von einem Massenanteil in Bezug auf die MOF-5 Gesamtmasse wird eine deutlich erkennbare Zinkoxid-Bandkante erhalten. Nach Erscheinen dieser sinkt die Reflektivität der Probe auf etwa 30 % ab. Im Anschluss erfolgt die zweite Absorption durch den MOF-5 bei 312 nm. Bei einem Anteil von 5 Gew-% wird deutlich, wie sehr das vorhandene Zinkoxid

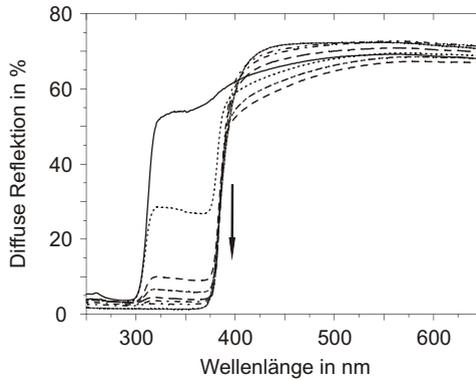


Abbildung 4.4:

UV-Vis Spektrum von reinem MOF-5 (durchgezogene Linie), von MOF-5-ZnO 1 Gew-%, von MOF-5-ZnO 5 Gew-% sowie von von MOF-5-ZnO 10 Gew-%, von MOF-5-ZnO 25 Gew-%, von MOF-5-ZnO 50 Gew-%, von MOF-5-ZnO 75 Gew-% sowie ZnO in diffuser Reflexion aufgenommen. Der ins Spektrum eingefügte Pfeil indiziert die Abnahme der MOF-5 Bandkante mit zunehmendem Zinkoxidgehalt.

den MOF beeinflusst. Die Absorption des MOF-5 wird bereits fast vollständig überlagert, bei 25 Gew-% lässt sich die MOF-5 Bandkante nur erahnen. Aus den erstellten Testreihen wird deutlich, dass der Anteil des im MOF-5 gebildeten Zinkoxids sehr gering sein muss und sich maximal auf 2 Gew-% beläuft. Die fast verschwindene MOF-Bandkante lässt sich darauf zurückführen, dass das Zinkoxid einen Großteil der Strahlung bereits absorbiert hat. Dies wird auch durch die sehr geringe Reflektivität nach der Zinkoxid-Bandkante unterstützt. Zum eindeutigen Vergleich des Einflusses von Zinkoxid auf die optischen Eigenschaften des MOF-5 wurde die diffuse Reflektion von Terephthalsäure eingefügt. So kann davon ausgegangen werden, dass die gezeigten Bandkanten tatsächlich von dem zugefügten Zinkoxid herrühren. Aus der Arbeit von Fuentes et al.⁵² lässt sich entnehmen, dass das Leitungsband der IRMOF-Reihe in zwei Regionen aufgespalten sei. Die untere Leitungsbandregion sei sehr flach, daher sei es unmöglich, eine eindeutige Aussage zu treffen, ob es sich bei den MOFs der IRMOF-Reihe um einen direkten oder indirekten Halbleiter handelt⁵².

Diese Aussage deckt sich mit den gemachten Beobachtungen aus den experimentell gewonnenen Daten. Hier zeigte sich, dass es unerheblich ist, ob zur Berechnung des Tauc-Plots eine direkte oder indirekte Bandlücke für die MOFs angenommen wird. Die Größe der erhaltenen optischen Bandlücke ist stets gleich gewesen.

Grund hierfür ist, dass die elektronischen Zustände der Leitungsbandkante hauptsächlich Zustände aus 2p-Orbitalen sind, wie in Abbildung 4.5 ersichtlich. So wird das untere Leitungsband von den Linkerorbitalen (C2, C3) gebildet, nur das Kohlenstoffatom (C1), über welches das Zinkkation an den Linker koordiniert ist, wird zwischen Linker und SBU geteilt. Das obere Valenzband wird ebenfalls durch die Linkerorbitale (C2, C3), dem koordinierenden Sauerstoff (O1) zwischen Linker und Metallkation sowie dem zentralen Sauerstoffatom (O2) in der Mitte der SBU gebildet.

In der erwähnten Arbeit⁵² wurden verschiedene Metallatome in der SBU verwendet. Die Simulation der Bandlückengröße ergab sich immer zu annähernd 3.5 eV. Aus diesen Ergebnissen ist erkennbar, dass die elektronischen Zustände, die die Bandlücke formen und somit die Bandkanten

Fluoreszenzspektroskopie

Die MOF-5 Fluoreszenz ist sehr vielschichtig und schwer zu deuten. In der Literatur finden sich verschiedene Beispiele für MOF-5 Fluoreszenz, wie beispielsweise in^{1, 19}, deren Aussagen über die erhaltenen Emissions- und Anregungswellenlängen wie auch die erhaltenen Spektren nicht zueinander konsistent sind.

Bordiga et al.¹⁹ geben eine Anregungswellenlänge von 350 nm sowie eine Emissionswellenlänge von 518 nm für MOF-5 an. Für die von Bordiga et al. durchgeführten Analysen wurde jedoch der MOF-5 Syntheseansatz von Huang et al.⁹ verwendet. Obwohl bei der Fluoreszenz von Halbleitern die Lagen von Trap-Zuständen, die nahe der Bandkanten oder aber mitten in der Bandlücke liegen können, zu beachten sind, liegen die Maxima von Anregungs- und Emissionswellenlänge von MOFs erfahrungsgemäß nicht weiter als 100 nm auseinander. Daher sind die angegebenen Werte mit Skepsis zu betrachten. Des Weiteren konnten die angegebenen Fluoreszenzspektren nicht reproduziert werden, obwohl der gleiche MOF-5 Syntheseansatz wie auch die angegebenen Anregungs- und Emissionswellenlängen verwendet wurden.

In¹ wurde ein, angeblich in besonders reinen MOF-5 Kristallen resultierender Solvothermalsyntheseansatz, nach Kaye²⁹ verwendet. Der so synthetisierte MOF zeige hierbei eine Anregungswellenlänge von 345 nm und eine Emission bei 397 nm. Zunächst sei festgehalten, dass bereits die Reproduzierbarkeit des nach Kaye verwendeten Ansatzes nicht gegeben war. Die Verwendung von ebenfalls zinkoxidfreien MOF-5 Kristallen aus der Standard MOF-5 Solvothermalsynthese hat auch mit diesen angegebenen Werten jedoch keine Übereinstimmung in den erhaltenen Fluoreszenzspektren gebracht. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die durchgeführten Messungen keine Übereinstimmung mit den in der Literatur¹ oder¹⁹ angegebenen Emissions- und Anregungswellenlängen zeigten.

Gründe hierfür könnten in unterschiedlichen Parametern der durchgeführten Messungen zu finden sein, da diese häufig in Veröffentlichungen nicht ausreichend beschrieben werden. Bereits Fluoreszenzmessungen bei verschiedenen Temperaturen können Unterschiede zueinander bezüglich der Lage der Peakmaxima aufweisen. Außerdem muss ebenfalls

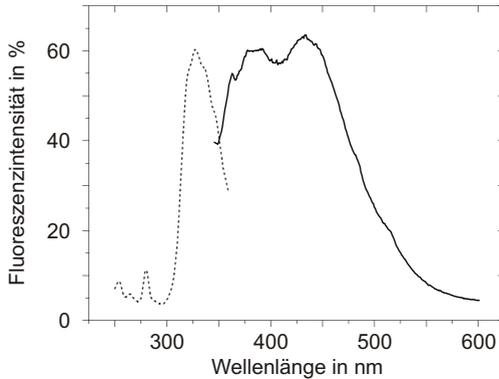


Abbildung 4.6:

Fluoreszenzspektrum von MOF-5. Das Maximum der Fluoreszenzemission liegt bei 383 nm (durchgezogene Linie), die Fluoreszenzanregungswellenlänge dieser liegt bei 327 nm (gepunktete Linie). Das Anregungs- wie auch Emissionsspektrum wurden jeweils bei einer Detektorintensität von 600 V aufgenommen.

beachtet werden, dass die für die Messungen verwendeten Spektrometer häufig nicht miteinander vergleichbar sind und sich bestimmte Geräteparameter in den Messungen niederschlagen. Eine weitere naheliegende Vermutung, aufgrund der durchgeführten Versuchsreihen, ist, dass die Netzwerkstruktur der vermessenen MOF-5 Proben der verschiedenen Arbeitsgruppen unterschiedlich ist. Oft variieren die Synthesebedingungen von Gruppe zu Gruppe und gerade ausschlaggebende Details werden ebenfalls häufig nicht vollständig angegeben.

Die Fluoreszenzspektroskopie zeigt keine eindeutig zuordbaren Trends. Durch eine Analyse der Anordnung verschiedener elektronischer Grundzustände bzw. elektronisch angeregter Zustände ließe sich eine mögliche Strukturabhängigkeit der optischen Eigenschaften von MOF-5 aufzeigen. Der einzig erkennbare Trend ist, dass sich die Emission mit höherer Synthesetemperatur zu höheren Wellenlängen verschiebt.

Daher soll zunächst die typische Fluoreszenzemission und -anregung anhand der zusammengehörigen Spektren eines bei 120 °C und einer Reaktionsdauer von 21 h synthetisierten MOF-5 in Abbildung 4.6 erläutert werden. Im Anregungsspektrum ist ein deutlicher Peak bei 327 nm zu erkennen. Wie durch Vergleich mit dem von reiner Terephthalsäure erhaltenen Anregungsspektrum in Abbildung 4.7 deutlich wird, rührt die durch den Peak angezeigte Absorption durch ebendiese her. Da es sich bei den Terephthalsäuremolekülen um delokalisierte π -Elektronensysteme handelt, findet hier wahrscheinlich ein $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang bei einer Anregungswellenlänge von 327 nm statt. Wird der MOF-5 mit dieser Wellenlänge angeregt, wird das ebenfalls in Abbildung 4.6 abgebildete Emissionsspektrum erhalten. In diesem sind zwei sich überlagernde Peaks erkennbar. Der erste Peak bei 383 nm lässt sich der Fluoreszenzemission der Terephthalsäure zuordnen, wie in Abbildung 4.7 ebenfalls erkennbar ist, der zweite Peak, der bei einer Emission bei 428 nm auftritt, der Fluoreszenzemission der Zink-Oxo-Cluster im MOF-5.

Wenn in Spektren sich überlagernde Peaks auftreten, die sich nicht voneinander trennen lassen, deutet dies meist auf Agglomeration der untersuchten Substanzen hin. Da die vorliegenden Spektren jedoch an Festkörpern aufgenommen wurden, deutet das Verschmelzen der Peaks miteinander nicht auf Agglomeration hin, sondern zeigt eine Energieüber-

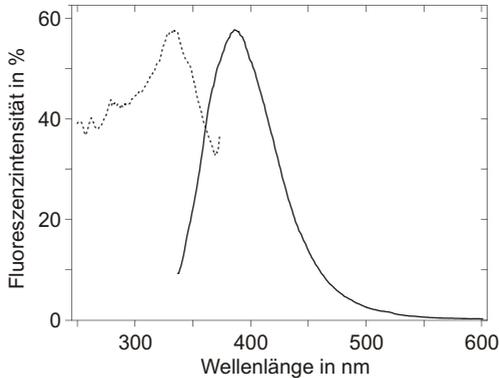


Abbildung 4.7:

Fluoreszenzspektrum von Terephthalsäure. Das Maximum der Fluoreszenzemission liegt bei 383 nm (durchgezogene Linie), die Fluoreszenzanregungswellenlänge dieser liegt bei 327 nm (gepunktete Linie). Das Anregungs- wie auch Emissionsspektrum wurden jeweils bei einer Detektorintensität von 550 V aufgenommen.

tragung des HOMO, d.h. dem π^* Zustand der Terephthalsäure zu den Zink-Oxo-Clustern im MOF-5 an. Dies unterstreicht die Verknüpfung der Terephthalsäurelinker mit den $\text{Zn}_4\text{O-SBUs}$. Außerdem weist diese Beobachtung darauf hin, dass die Terephthalsäuremoleküle im MOF-5 voneinander entkoppelt sind, d.h. im MOF quasi-molekular vorliegen. Allgemein lässt sich festhalten, dass MOF-5 über ein kontinuierliches Anregungsspektrum, wegen der aromatischen Linker und deren delokalisiertem π -Elektronensystem, verfügt.

Wie bereits beschrieben weist die reine Terephthalsäure ein ähnliches Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektrum im Vergleich zum MOF-5 auf. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde dieses von Terephthalsäure im festen Zustand aufgenommen, um Lösungsmittelleffekte, die bei der Untersuchung von gelösten Substanzen auftreten, zu vermeiden. Da die MOFs im Allgemeinen unlöslich sind, ließen diese sich nur als Festkörper untersuchen. Allerdings hat die Aufnahme von Fluor-

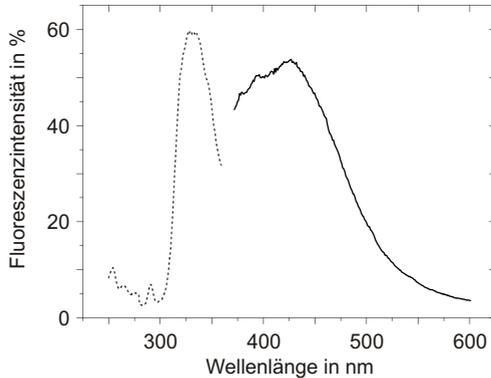


Abbildung 4.8:

Fluoreszenzspektrum von MOF-5 nach¹. Die Emissionswellenlänge liegt bei ca. 420 nm (durchgezogene Linie), die Anregungswellenlänge dieser bei 345 nm. Die Spektren wurden jeweils bei einer Detektorintensität von 600 V aufgenommen.

reszenzspektren von Festkörpern den Nachteil, das sich häufig weniger spezifische Aussagen zur Molekülcharakterisierung machen lassen.

Um die in¹ veröffentlichten Anregungs- und Emissionswellenlängen zu überprüfen, wurden bei ebendiesen Fluoreszenzspektren von reiner Terephthalsäure sowie von bei 120 °C und einer Reaktionsdauer von 21 h synthetisierten MOF-5 aufgenommen. Als Anregungswellenlänge zur Erhaltung des Fluoreszenzemissionsspektrums wurden 345 nm verwendet; als Fluoreszenzemissionswellenlänge wurden 397 nm für das Anregungsspektrum vorgegeben. Die erhaltenen Ergebnisse sind für MOF-5 in Abbildung 4.8 sowie für die Terephthalsäure in Abbildung 4.9 zu sehen. Für den MOF-5 wurde bei der Vorgabe der Emissionswellenlänge tatsächlich eine Anregungswellenlänge von 345 nm erhalten. Allerdings liegt die tatsächliche Emissionswellenlänge bei ca. 410 bis 430 nm. Es wurde ein sehr undefinierter, breiter Peak erhalten, aus dem keine weiteren Informationen extrahiert werden können.

Auch für die Terephthalsäure wird eine Anregungswellenlänge von 345 nm

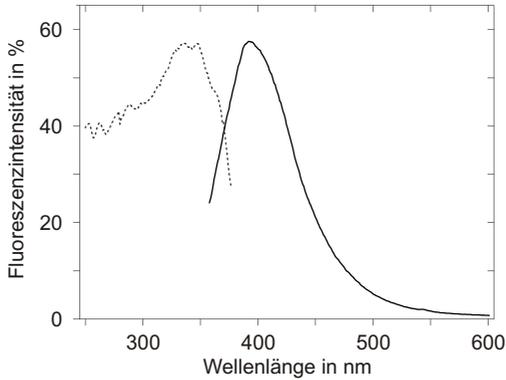


Abbildung 4.9:

Fluoreszenzspektrum von Terephthalsäure nach¹. Die maximale Fluoreszenzemission liegt bei 393 nm (durchgezogene Linie) mit einer Anregungswellenlänge von 345 nm. Das Fluoreszenzanregungsspektrum ist durch die gepunktete Linie dargestellt. Die Spektren wurden bei einer Detektorintensität von 550 V aufgenommen.

erhalten, wenn die Emission mit 397 nm vorgegeben wird. Der erhaltene Peak zeigt jedoch zwei dicht beieinander liegende Spitzen auf. Dies könnte auf die Anregung aus zwei nahe beieinanderliegenden Niveaus des elektronischen Grundzustandes sprechen, was auf eine Verdrehung der π -Elektronensystem zueinander hindeutet. Allerdings liegt auch die tatsächliche Fluoreszenzemissionswellenlänge der reinen Terephthalsäure bei ca. 415 nm, wenn die Probe mit 345 nm angeregt wird. Daher lassen sich die gemachten Beobachtungen aus¹ nicht bestätigen.

Durch die durchgeführten Experimente mit variierten Syntheseparametern ist die Abhängigkeit der Fluoreszenz von diesen zu erkennen. Bei niedrigen Synthesetemperaturen zeigt der Anregungspeak bei 319 nm die höchste Intensität, bei 100 °C lässt sich dieses ebenfalls beobachten, allerdings ist bereits ein kleiner zweiter Anregungspeak bei 327 nm erkennbar. Dieser löst den 319 nm Anregungspeak schließlich bei 110 °C als den Peak mit der höchsten Intensität ab und bleibt bei höheren Tem-

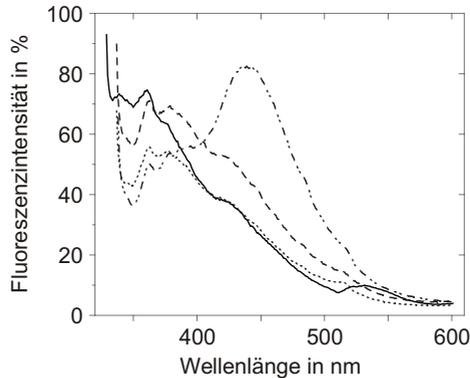


Abbildung 4.10:

Fluoreszenzmissionsspektren von MOF-5 bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen, aber gleicher Synthesedauer von 21 h aufgenommen. MOF-5 bei 90 °C (durchgezogene Linie), MOF-5 bei 100 °C (gepunktete Linie), MOF-5 bei 110 °C (gestrichelte Linie) sowie MOF-5 bei 120 °C (Punkt-Strich-Linie). Die Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 327 nm angeregt sowie bei einer Detektorintensität von 600 V aufgenommen.

peraturen der Peak mit der höchsten Fluoreszenzintensität bestehen.

Diese Beobachtung bestätigt die bereits formulierte Vermutung, dass sich die Netzwerkstruktur von MOF-5 durch verschiedene Synthesetemperaturen zu trigonaler oder kubischer Geometrie beeinflussen lässt, wie in den röntgendiffraktometrischen Analysen in Kapitel 9 in Abbildung 9.7 erkennbar. Durch die veränderte Netzwerkstruktur verschieben sich auch die Niveaus der elektronisch angeregten Zustände. Weitere Trends bezüglich der Fluoreszenz lassen sich aus den durchgeführten Messungen nicht ablesen.

Die allgemeine MOF-Fluoreszenz zeigt eine starke Abhängigkeit von der Fluoreszenz der Terephthalsäure an. Die Anregung kann über einen breiten Wellenlängenbereich stattfinden und ist somit kontinuierlich. Der MOF-Fluoreszenzmissionspeak ist relativ breit und oft nicht stark aus-

geprägt. Hier lässt sich ein Fluoreszenzquenching vermuten, dass entweder von den Zink-Oxo-Clustern ausgeht und die intensive Fluoreszenz der Terephthalsäure quencht oder aber ein Übergang in Energieniveaus der teilweise als Verunreinigung vorliegenden Zinkoxidnanopartikel ist ebenfalls denkbar. Die vorliegenden Deaktivierungsprozesse wären dann jedoch strahlungslos. Somit würde die überschüssige Energie an das Gitter abgegeben werden, sodass keine Fluoreszenz mehr möglich ist oder wenn eine Fluoreszenzemission auftreten sollte, nur mit geringer Intensität. Die in Frage kommenden Quenchingprozesse wären also dementsprechend ein Resonanz-Energie-Transfer, bei dem eine Wechselwirkung zwischen dem MOF und dem Zinkoxid vorliegt und die Übergänge im elektronisch angeregten Zustand resonant gekoppelt wären. Außerdem wäre noch statisches Quenching denkbar, bei dem von einer Art Komplexbildung zwischen dem MOF und dem Zinkoxid ausgegangen wird, bei dem die Fluoreszenzintensität häufig nur verringert und nie ganz gelöscht wird.

Somit lässt sich für die Fluoreszenz von MOF-5 zusammenfassen, dass die Aussagen, dass die Fluoreszenz linkerbasiert sei^{1, 19} mit den durchgeführten Messungen bestätigt werden konnten. Besonders deutlich wird dies bei der Fluoreszenz von MOF-5. Die Anregungs- bzw. Emissionspeakmaxima werden bei den gleichen Wellenlängen erhalten wie bei Terephthalsäure. Allerdings ließen sich die bisher veröffentlichten Werte für Anregungs- und Emissionsspektren nicht reproduzieren.

Weitere Gründe hierfür können in der Größe der Zinkoxidpartikel liegen. So muss bei diesen ein möglicher Größenquantisierungseffekt beachtet werden. Durch diesen können bereits Unterschiede in den Spektren erkannt werden¹. Bei einem verbreiterten Fluoreszenzemissionsabfall kann auf eine kleine Menge an hochemittierenden Netzwerkverunreinigungen geschlossen werden. Die in der SBU vorkommenden Zink(II)-Spezies besitzen eine sogenannte „closed-shell“, daher ist es unwahrscheinlich, dass es tatsächlich auf Metallzentren basierende elektronische Zustände in Leitungsbandnähe gibt.¹

Die geringfügige Beteiligung der Zn_4O -Cluster im MOF wird ebenfalls durch Braun et al.⁵³ thematisiert. Die leichte Rotverschiebung der Fluoreszenz des MOF-5 im Vergleich zu dem Fluoreszenzemissionsspektrum

der Terephthalsäure ist auf eine geringfügig erhöhte Konjugation der Linker zurückzuführen. Des Weiteren kann die lokale Koordinationsumgebung der Linker sowie deren sterische Umgebung zueinander eine wichtige Rolle bei der MOF-Fluoreszenz einnehmen. Hierdurch kann diese stark beeinflusst werden⁵³.

4.1.2 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie dient zur Analyse der elektrochemischen Eigenschaften von MOF-5. Hierzu wurden, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, Elektroden aus MOF-5 hergestellt. Diese wurden im Dreielektrodenaufbau, der bereits in Unterabschnitt 3.6.3 erläutert wurde, vermessen.

Besonderes Interesse lag auf der Unterscheidung zwischen reinem, unter Argon gehändeltem MOF-5 sowie MOF-5, der gezielt an Luft gebracht wurde, damit sich Zinkoxidnanopartikel als Verunreinigungen ausbilden und deren Auswirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften des MOF-5 analysiert werden sollten. Des Weiteren ließen sich Aussagen zur Redoxstabilität treffen, aber auch durch Vergleiche der an Luft gelagerten Elektroden verschiedener MOFs Vergleiche über die tatsächliche Instabilität dieser gegenüber Luftfeuchte treffen. Außerdem wurde ein Augenmerk auf die kinetisch oder aber thermodynamisch kontrollierten Reaktionen durch Änderung der Vorschubgeschwindigkeit bei den cyclovoltammetrischen Messungen gelegt.

In Abbildung 4.11 ist eine cyclovoltammetrische Messung einer MOF-5 Elektrode erkennbar. Diese wurde ausschließlich unter Argon gehandelt. Im Dunkeln ist eine verhaltene Stromantwort bei 1.26 V erkennbar. Die Potentialgrenzen zeigen das Maximum für den gewählten Elektrolyten auf; würde der Messbereich größer gewählt werden, würde die Reaktion des Elektrolyten ebenfalls erkennbar sein. Die ansteigenden bzw. abfallenden Stromantworten an den jeweiligen Grenzen des Cyclovoltammogrammes deuten bereits auf die komplette Ausreizung des möglichen Potentialbereiches hin. Unter Belichtung ist der bei 1.26 V beschriebene Peak deutlicher zu erkennen. Dies spricht für die gelungene Anregung des MOF-5 mit Licht in einem resultierenden Anstieg der Stromdichte.

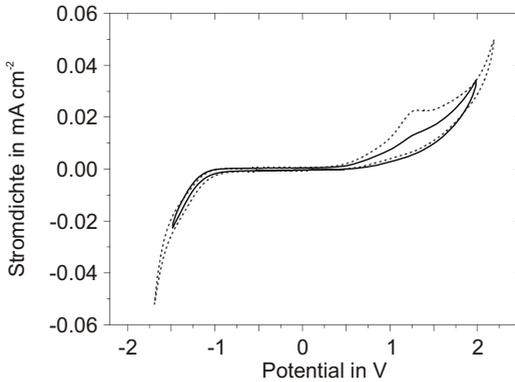


Abbildung 4.11:

Cyclovoltammogramm von reinem MOF-5 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgezeichnet. Die durchgezogene Linie stellt die Messung der unbelichteten Elektrode dar, die gepunktete Linie die Messung der belichteten Elektrode.

Der zu beobachtende Peak lässt sich relativ gut mit der Oxidation von Zinkoxid korrelieren. Laut Literaturdaten²⁴ liegt diese bei 1.22 V vs. NHE. Bei Umrechnung dieses Wertes gegen die verwendete Ag/Ag^+ Referenzelektrode wird ein Wert von 0.8 V erhalten. Zu beachten ist, dass dieser Wert für Zinkoxid gilt, im MOF jedoch Zink-Oxo-Cluster vorliegen, die nahe des Potentials für Zink eine Aktivität zeigen werden. Bei dem Reduktionspart des Cyclovoltammogrammes ist kein Peak erkennbar, hier findet also keine Reaktion statt. Bis auf die verhaltene Oxidation der Zink-Ionen der Oxo-Cluster ist keine weitere Redoxaktivität verzeichnet. Dies spricht für eine hohe Redoxstabilität eines reinen MOF-5. Dieser könnte also in vielen Zyklen von zukunftsweisenden Anwendungen wie beispielsweise als Photoanodenmaterial in Solarzellen eingesetzt werden.

Im Vergleich hierzu soll nun ein MOF-5 betrachtet werden, der aus dem gleichen Film wie der eben betrachtete MOF stammt. Der einzige Unterschied zwischen den Proben besteht darin, dass die nun betrachtende

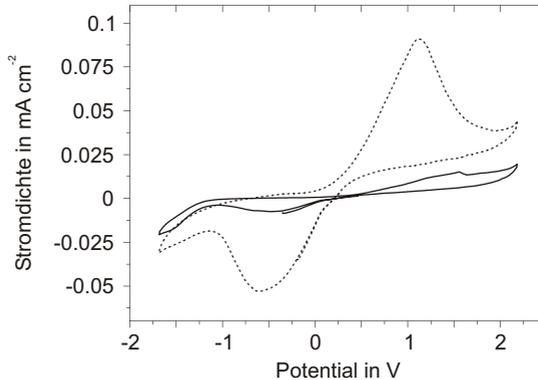


Abbildung 4.12:

Cyclovoltammogramm von mit ZnO verunreinigtem MOF-5 nach 48 h an Luft bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgezeichnet. Die durchgezogene Linie stellt die Messung der unbelichteten Elektrode dar, die gepunktete Linie die Messung der belichteten Elektrode.

Elektrode für 48 h an Luft gelagert wurde, um so eine natürliche Verunreinigung mit Zinkoxidnanopartikeln zu erzielen.

Wie auf den ersten Blick erkennbar, unterscheidet sich Abbildung 4.12 deutlich von Abbildung 4.11. Auch hier wurde der zweite Zyklus des aufgenommenen Cyclovoltammogramm-Zyklus gewählt. Bereits im Dunkeln wird eine Reduktions- wie auch Oxidationsantwort erhalten. Bei jeweils 1.33 V (Oxidation) und -0.52 V (Reduktion) lassen sich Peaks die auf eine Erhöhung der Stromdichte hinweisen, erkennen. Unter Belichtung verschieben sich die Peaks leicht und liegen nun bei 1.1 V (Oxidation) sowie -0.62 V (Reduktion). Im Vergleich zu Abbildung 4.11 fällt also eine deutlich gesteigerte Aktivität auf. Sobald die Probe belichtet wird, zeigen sich diese Peaks noch deutlicher und eine Verschiebung des Oxidations-Peaks zu geringeren Potentialen fällt auf. Diese Potentialverschiebung nähert sich also dem tatsächlichen Wert für Zinkoxid von 0.8 V sowie -0.35 V für die Reduktion an. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die sich im MOF-5 gebildeten Zinkoxidnanopartikel mit dem

Netzwerk verknüpft sein müssen und zu einer Verstärkung der Redoxaktivität des MOF-5 führen. Dies ist natürlich nicht wünschenswert, da bei erhöhter Redoxaktivität auch das Material schneller verbraucht wird. Da die ablaufende Reaktion irreversibel ist, lässt sich eine Erschöpfung des Materials nach 100 Zyklen erkennen. Somit führen Zinkoxidnanopartikel zu einer verringerten Redoxstabilität sowie zu verschobenen Redoxpotentialen des MOF-Materials. Beides ist unerwünscht. Trotzdem ist der Einfluss der Zinkoxidverunreinigungen enorm, wie bereits schon bei der optischen Spektroskopie festgestellt wurde.

Da die zu beobachtenden Elektrodenprozesse auch von der gewählten Vorschubspannung abhängen, d.h. mit wieviel Millivolt pro Sekunde die Änderung des angelegten Potentials stattfindet, wurde eine Serie Cyclovoltammogramme von MOF-5 Filmen, die aus einem Ansatz stammen, vermessen. Als Vorschubspannung wurden zunächst $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ gewählt, um die erhaltenen Strom-Spannungskurven zu den bereits aufgenommenen Cyclovoltammogrammen vergleichen zu können. Alle Elektroden bzw. MOF-5- Pulver wurden unter Luftausschluss gehandelt, um so eine von Zinkoxidnanopartikeln freie Messung zu gewähren.

In Abbildung 4.13 ist der Vergleich eines unter Argon gelagerten MOF-5 im Dunkeln und unter Belichtung bei einer Vorschubspannung von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ gezeigt. Wie bereits in Abbildung 4.11 zu erkennen liegt der erhaltene Oxidationspeak auch hier bei $1.26 \text{ V vs Ag/Ag}^+$. Es ist ebenfalls ein leichter Bauch bei der Reduktionsseite zu erkennen, der sich aber nicht weiter zu einem Peak ausgebildet hat. Unter Belichtung wird ein Oxidationspeak bei 1.67 V sowie zwei getrennte Reduktionspeaks bei -1.07 V sowie -0.68 V erhalten. Diese geringfügigen Unterschiede zwischen den einzelnen MOF-5-Filmen sind, ähnlich wie bei der UV-Vis Spektroskopie der geringfügige Bereich der Bandkantenverschiebung, innerhalb einer tolerierbaren Fehlergrenze. Schon geringfügige, nicht sichtbare Verunreinigungen des Substrates können bei einer sehr sensitiven Messung wie der Cyclovoltammetrie bereits Einflüsse auf das Messergebnis haben. Die erhöhte Stromdichte der in Abbildung 4.13 gezeigten vermessenen Probe kann eine geringere Anzahl an Kristallfehlern und Korngrenzen aufweisen, als die vermessene Probe in Abbildung 4.11.

Im Vergleich zu Abbildung 4.13 ist in Abbildung 4.14 die Aufnahme

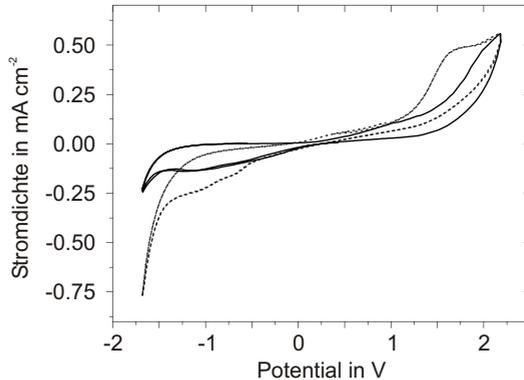


Abbildung 4.13:

Cyclovoltammogramm von MOF-5 mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen. Die durchgezogene Linie stellt die Messung der unbelichteten Elektrode dar, die gepunktete Linie die Messung der belichteten Elektrode.

von Cyclovoltammogrammen unter gleichen Bedingungen, nur mit einer anderen Vorschubgeschwindigkeit von $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ zu erkennen. Der Oxidationspeak ist deutlicher ausgebildet und auch der Einfluss des Elektrolyten scheint geringer zu sein. Wie erwartet, zeigt die belichtete Elektrode eine höhere Reaktivität an als die unbelichtete. Je geringer die Vorschubgeschwindigkeit gewählt wird, desto mehr Möglichkeiten wird dem System gegeben, ins thermodynamisch kontrollierte Reaktionsverhalten überzugehen. Bei den schnellen Vorschubgeschwindigkeiten werden kinetisch kontrollierte Elektrodenprozesse bevorzugt.

In Abbildung 4.15 ist der Vergleich eines unter Ar gelagerten MOF-5 im Dunkeln und unter Belichtung gezeigt bei einer Vorschubspannung von $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ fällt eine deutliche Ausprägung des Oxidationspeaks bei 1.64 V auf. Je langsamer die Reaktion abläuft und je mehr Zeit dem System gegeben wird, desto mehr besteht die Möglichkeit, dass es reagieren kann und Elektronenaustauschprozesse stattfinden. Die Ausprägung des Unterschiedes

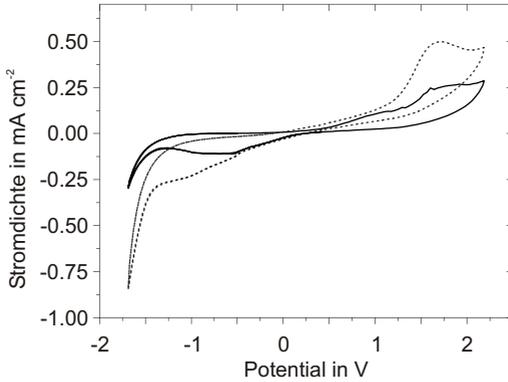


Abbildung 4.14:

Cyclicvoltammogramm von MOF-5 mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen. Die durchgezogene Linie stellt die Messung der unbelichteten Elektrode dar, die gepunktete Linie die Messung der belichteten Elektrode.

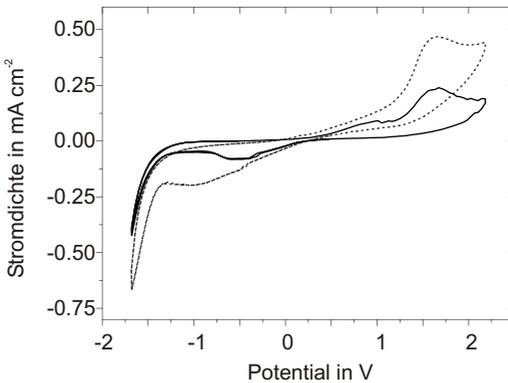


Abbildung 4.15:

Cyclicvoltammogramm von MOF-5 mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen. Die durchgezogene Linie stellt die Messung der unbelichteten Elektrode dar, die gepunktete Linie die Messung der belichteten Elektrode.

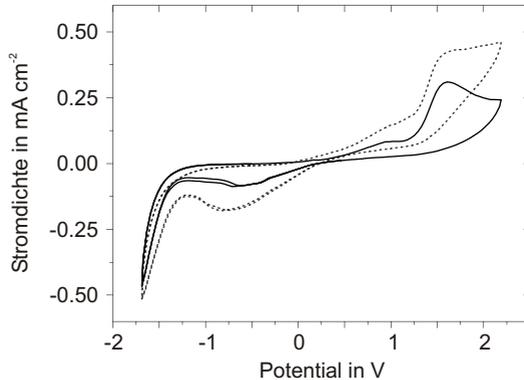


Abbildung 4.16:

Cyclovoltammogramm von MOF-5 mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen. Die durchgezogene Linie stellt die Messung der unbelichteten Elektrode dar, die gepunktete Linie die Messung der belichteten Elektrode.

zwischen unbelichteter und belichteter Probe fällt besonders deutlich bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in Abbildung 4.16 auf. Hier ist auch gerade der Oxidationspeak bei 1.59 V im Dunkeln, wie auch unter Belichtung besonders stark ausgeprägt. Des Weiteren ist auffällig, dass aus den zu Beginn zwei vorliegenden Redoxpeaks nun ein breiter Peak mit einem Minimum bei -0.74 V geworden ist. Somit lässt sich für MOF-5 festhalten, dass die Redoxstabilität anscheinend kinetisch kontrollierter Natur ist. Die Cyclovoltammogramme des direkten Vergleichs der unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten im Dunkeln in Abbildung 9.8 sowie unter Belichtung in ?? finden sich im Anhang. Hierbei lässt sich in Abbildung 9.8 deutlich sehen, dass der Oxidationspeak mit geringerer Vorschubgeschwindigkeit ausgeprägter ist. Auch der Einfluss des Elektrolyten geht bei geringerer Vorschubgeschwindigkeit zurück, da dem System Zeit gegeben wird, selber zu reagieren. Unter Belichtung wirkt sich die unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeit wie in ?? erkennbar ist, nur minimal aus, da hier durch die Belichtung ausgelöste

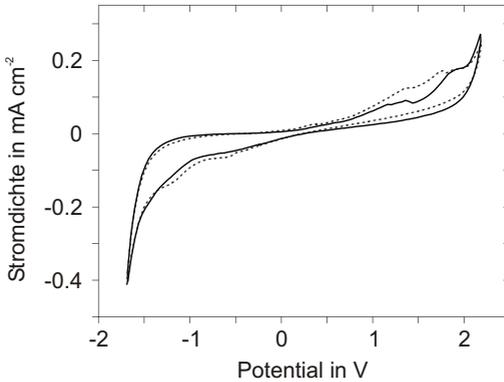


Abbildung 4.17:

Cyclovoltammogramm eines Zinkoxidnanopartikelfilms, der über die Doctor-Blading-Technik hergestellt wurde. Die durchgezogene Linie stellt die Messung der unbelichteten Elektrode dar, die gepunktete Linie die Messung der belichteten Elektrode.

Elektronentransferprozesse stattfinden. Diese zeigen eine stärkere Dominanz als die stattfindenden Redoxprozesse des MOF-5.

Zum Abschluss ist in Abbildung 4.17 ein Cyclovoltammogramm von über die Doctor-Blading-Methode aufgebrachtem Zinkoxidpartikeln mit einer durchschnittlichen Größe von 30 nm zu sehen. Als Oxidationspeaks unter Belichtung fallen 1.35 V sowie 1.76 V auf, als Reduktionspeaks mit schwacher Ausprägung - 0.57 V sowie - 1.17 V. Der Oxidationspeak bei 1.35 V fällt ebenfalls bei Cyclovoltammogrammen von reinem MOF-5 auf und weist darauf hin, dass der Peak durch die Zink-Oxo-Cluster hervorgerufen wird. Die Abweichung der erhaltenen Peaks von denen der Literaturwerte für die verschiedenen Redoxreaktionen von Zink-Spezies liegt u.a. daran, dass die Literaturdaten in wässriger Lösung aufgenommen wurden, in dieser Arbeit die Messungen jedoch in organischen Lösungsmitteln durchgeführt wurden. Auch die voneinander verschiedene Probenbeschaffenheit kann die Korrelation der erhaltenen Peaks erschweren. Zusammenfassend betrachtet, lassen sich die erhaltenen Ergebnisse

aber zufriedenstellend in die Redoxreihe der Zink-Spezies einordnen.

4.1.3 Impedanzmethoden

Unter Impedanzmethoden wurden alle Messmethoden und die Ergebnisse zusammengefasst, bei denen die Impedanz eine wichtige Rolle spielt. Je nach dem, welche Parameter konstant gehalten oder variiert werden, lassen sich verschiedene Schlüsse aus den erhaltenen Messdaten ziehen. So können Messungen bei einer Frequenz, aber mit variierendem Potential gemacht werden. Bei dieser Methode werden die erhaltenen Ergebnisse durch die Mott-Schottky-Gleichung beschrieben. Bei Variation der Frequenz wie auch des Potentials wird von elektrochemischer Impedanzspektroskopie gesprochen. Sie findet Anwendung zur Analyse von Transportvorgängen in Systemen wie z.B. Solarzellen.

Mott-Schottky-Analyse

Zunächst sollen die Ergebnisse der Mott-Schottky-Analyse betrachtet werden. Bei den Standardmessungen bei 1 kHz und einem Potentialbereich von - 500 bis 300 mV wird, wie in Abbildung 4.18 erkennbar, ein linearer Verlauf des Graphen bei Anfitzen der Impedanzdaten an das Ersatzschaltbild des Kondensators und dem Widerstand in paralleler Schaltung erhalten. Hierbei wird ein Ersatzschaltbild zur Datenanpassung gewählt. Die Ergebnisse der Simulation passen exakt zu der angewendeten Mott-Schottky-Gleichung. Bei Extrapolation des erhaltenen linearen Diagramms auf die Abszisse wird ein Wert von - 2.53 V für das Flachbandpotential E_{fb} erhalten. Eine Konvertierung in Elektronenvolt gegen das Vakuum ergibt einen Wert von 2.57 eV für die untere Leitungsbandkante des reinen MOF-5. Bei Aufnahme von Mott-Schottky-Plots bei verschiedenen Frequenzen zeigt sich eine Frequenzabhängigkeit der durchgeführten Messungen. Diese deutet u.a. auf die Ausbildung verschiedener Oberflächenpotentiale hin. Besonders gravierend ist die Abweichung zu hohen Frequenzen, denn hier nimmt der Mott-Schottky-Plot ein p-typisches Verhalten an. Dieses ist durch die sich verändernde Steigung ersichtlich. Dieses Verhalten zeigen alle vermessenen MOFs. Hierbei besteht die Möglichkeit, dass sich durch das anliegende Potenti-

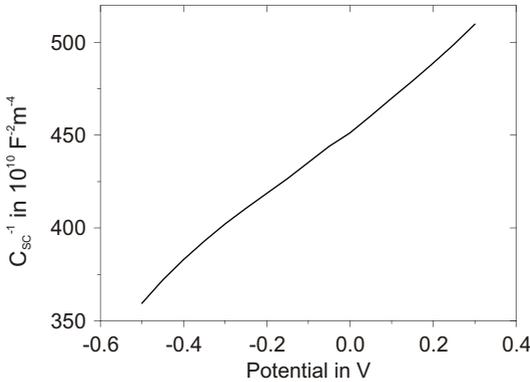


Abbildung 4.18:

Mott-Schottky-Diagramm von MOF-5 bei der Standardfrequenz von 1 kHz aufgezeichnet.

al bei erhöhter Frequenz Spezies an der Oberfläche der MOF Elektrode bilden, die ein p-typisches Verhalten hervorrufen. Trotz der relativ hohen Redoxstabilität der reinen MOF-5 Elektroden lässt sich dieses nicht ausschließen. Wahrscheinlich handelt es sich um während der Messung gebildete Zink-Spezies. Auch Fragmente der Terephthalsäure als Verursacher dieser Spezies sind denkbar. Bei niedrigeren Frequenzen lässt sich die weitaus nicht so gravierende Frequenzabhängigkeit durch die Qualität der Elektroden erklären. Das Doctor-Blading-Verfahren stellt keine bevorzugte Technik dar, um homogene Filme zu produzieren, im Fall der untersuchten MOFs ist es jedoch das einzige Verfahren, um diese auf leitfähige Substrate aufzubringen. Somit liegen in den verwendeten MOF-Filmen wahrscheinlich viele Korngrenzen vor, an denen sich z.B. Aufladungseffekte häufen können und somit als Elektronenfallen wirken. Des Weiteren können auch einzelne MOF-Kristalle im Bereich von 100 μm liegen und somit zu groß sein.

Trotz all dieser möglichen Fehler der MOF-Filme und somit der Elektroden lassen sich die erhaltenen Messwerte sehr gut reproduzieren. Somit kann von einem gleichbleibenden Fehler bei Präparation der Elektroden

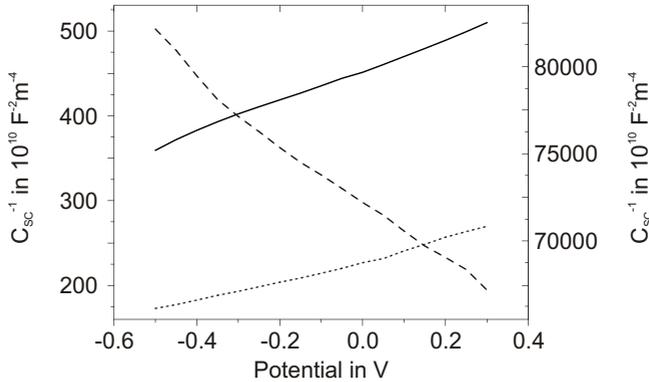


Abbildung 4.19:

Mott-Schottky-Diagramme von MOF-5 bei verschiedenen Frequenzen von 100 Hz (gepunktete Linie), 1 kHz (durchgezogene Linie) sowie 10 kHz (gestichelte Linie mit abweichender Skala rechte Ordinate) aufgezichnet.

ausgegangen werden.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Natürlich sollte nicht nur der MOF in Hinblick auf die mögliche Einsatz in Solarzellen untersucht werden, sondern es wurden erste Solarzellen mit MOF-5 Filmen als Photoanode hergestellt und vermessen. Hierbei kommt die elektrochemische Impedanzspektroskopie zum Einsatz, bei der unter Standardbedingungen ein Frequenzbereich bei unterschiedlichen Potentialen unter Belichtung gemessen wird. Wie bereits in Unterabschnitt 2.7.2 erläutert, können zwei Auftragungsmöglichkeiten zur Auswertung der erhaltenen Messdaten verwendet werden. Zur detaillierten Auswertung der Parameter einer Solarzelle hat sich das Nyquist-Diagramm erwiesen. Dieses gibt Informationen über die möglichen Mechanismen ablaufender Oberflächenreaktionen im halbleitenden Material. Ein perfekter Halbkreis bedeutet, dass das erhaltene Impedanzsignal zu einem einzelnen Energieaktivierungsprozess gehört. Die aus den Messdaten erhaltenen Halbkreise sind jedoch leicht gestaucht,

was daraufhin deutet, dass ein detailliertes Modell als der zunächst angenommene „Randal’s circuit“ in Abbildung 2.15 zur Beschreibung und Auswertung der ablaufenden Prozesse vonnöten ist. Auffällig ist ebenfalls, dass sich bei reinen MOF-5 Zellen die Andeutung eines zweiten Halbkreises ergibt. Daher ist mehr als eine Zeitkonstante nötig, um den ablaufenden Prozess zu erklären. Die häufig bemängelte, nicht eindeutig sichtbare Frequenzabhängigkeit der Nyquist-Darstellung wird dadurch abgemildert, dass in Abbildung 4.20 Frequenzen (10 mHz, 1 Hz, 10 Hz) markiert wurden, die auch die Richtung der Messung anzeigen. Der gemessene Frequenzbereich erstreckt sich von 10 mHz bis 10 kHz. Die so gewonnenen Daten stellen in der Nyquist-Auftragung mindestens einen Halbkreis da, häufig lässt sich ein angedeuteter zweiter Halbkreis erkennen. Wie in Unterabschnitt 2.7.2 erläutert, werden die Daten über das Anfitzen an ein Ersatzschaltbild ausgewertet. Mithilfe des Ersatzschaltbildes werden den dort verwendeten Elementen Werte zugewiesen, mit denen sich die simulierten Vorgänge sehr nah an die tatsächlichen Vorgänge anpassen. Je nach gewähltem Element kann sich die Kurvenform der Messdaten und der simulierten Daten signifikant voneinander unterscheiden. Das hier verwendete Ersatzschaltbild zur Datenauswertung ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Obwohl es sich bei der MOF-Photoanode um eine poröse Elektrode handelt, können die erhaltenen Impedanzdaten über eine Kombination zweier sogenannter „Randal’s“ Ersatzschaltbilder in Serie simuliert werden. Solchen Elektroden wird sogenanntes reaktives Verhalten zugewiesen.

Der erste Ohm’sche Widerstand, der Serienwiderstand, R_S spiegelt im groben den Substratwiderstand wieder. Bei einem Wert von 865Ω muss neben dem Substratwiderstand, Elektrolyt- und Kabelwiderstand, was zusammen etwa einen Wert von 15Ω ausmacht, noch weitere 850Ω aus anderen Hemmungen resultieren. Da die Elektroden über das Doctor-Blading-Verfahren hergestellt wurden, ist es denkbar, dass der suboptimale Film-Substratkontakt einen solch hohen Widerstand mit sich bringt. Der folgenden, ersten Parallelschaltung eines für den Elektronentransport stehenden ohmschen Widerstands sowie einem CPE lässt sich die Elektroneninjektion sowie der Transport in der äußeren MOF-Filmschicht, an der Phasengrenze Film-Elektrolyt zuordnen. Für die zweite, folgen-

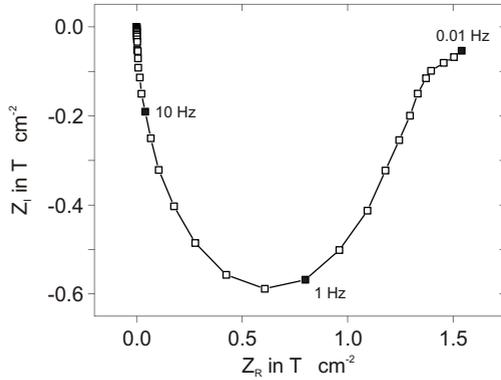


Abbildung 4.20:

Nyquist-Diagramm der Impedanzdaten einer Injektionsolarzelle mit einem MOF-5-Film als Photoanode. Zur besseren Verständnis wurden die Messpunkte bei den Frequenzen von 0.01 Hz, 1 Hz sowie 10 Hz markiert.

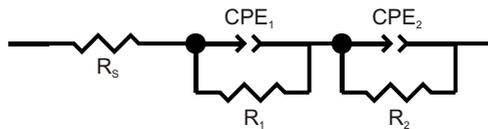


Abbildung 4.21:

Ersatzschaltbild aus der Kombination zweier sog. „Randal’s“ Ersatzschaltbilder, das zur Auswertung der gewonnenen elektrochemischen Impedanzdaten für MOF-5 verwendet wurde und die in der Solarzelle ablaufenden Prozesse annähernd genau beschreibt.

de Parallelschaltung eines Widerstandes mit einem CPE lässt sich der Elektronentransport innerhalb des MOF-Films entlang von Korngrenzen beschreiben.

Durch die unter Belichtung aufgenommene Strom-Spannungs-Kennlinie hat sich der Punkt maximaler Leistungsdichte zu $1.664 \cdot 10^{-6} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ergeben. Hieraus resultiert ein Füllfaktor von 79 % für die reine MOF-5 Solarzelle. Die Effizienz ist mit $1.64 \cdot 10^{-5}\%$ jedoch verschwindend gering.

4.2 MOF-5 mit Farbstoffen

Um Farbstoffe im MOF-5 zu adsorbieren, müssen diese sehr klein sein, damit überhaupt die Möglichkeit besteht, dass sie in die Poren des MOFs eingeschlossen werden können. Hierzu kamen Eosin Y und Coumarin 343 in Frage. Eosin Y ist bereits bei der Entwicklung von farbstoffsensibilisierten Solarzellen auf Zinkoxidbasis zum Einsatz gekommen und wurde daher auch als möglicherweise gut funktionierender Farbstoff für die MOF-Injektionsolarzellen angenommen. Die Farbstoffe wurden während der Synthese adsorbiert.

In Vorarbeiten⁵⁴ konnte gezeigt werden, dass die Farbstoffadsorption während der Synthese die MOF-Bildung nicht signifikant beeinflusst und effizienter ist, als die Farbstoffe nach der Synthese zu adsorbieren.

4.2.1 Optische Eigenschaften

UV-Vis-Spektroskopie

Die aufgenommenen UV-Vis Spektren des MOF-5 mit Farbstoffen (Eosin Y in Abbildung 4.22 bzw. Coumarin 343 in Abbildung 4.23) zeigen auf, dass eine additive Überlagerung der Reflektivität des MOFs mit den Farbstoffen vorliegt. Eine Beeinflussung bzw. Modulierung der Bandkante des MOF-5 konnte allerdings nicht festgestellt werden. Ob eine mögliche Injektion von Elektronen vom Farbstoff auf das MOF-Netzwerk stattfindet, lässt sich über das UV-Vis Spektrum nicht vorhersagen.

Des Weiteren ist die Reflektivität der Farbstoffe im MOF-5 sehr gering, was zum Einen auf ihre geringe Konzentration in den MOF-Kavitäten

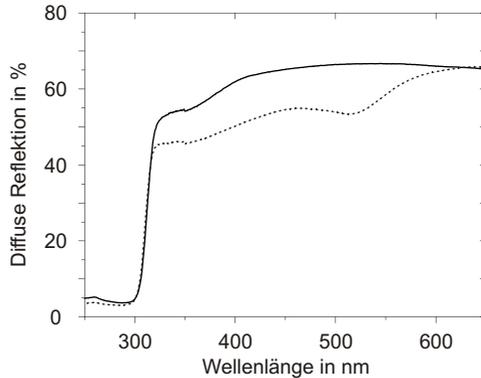


Abbildung 4.22:

UV-Vis Spektren von reinem MOF-5 (durchgezogene Linie) sowie von MOF-5 mit adsorbiertem Eosin Y (gepunktete Linie) in diffuser Reflektion aufgenommen. Die MOF-5 Bandkante bei 312 nm sowie der Bauch des Eosin Y bei 518 nm sind gut erkennbar.

sowie zum Anderen auf starke Wechselwirkungen mit dem MOF schlussfolgern lässt. Diese Beobachtung deckt sich mit der schwachen rosa- bzw. gelbfärbung des Eosin Y bzw. Coumarin 343 MOF-5 nach beendeter Soxhlet-Extraktion.

In dem UV-Vis-Spektrum des MOF-5 mit Eosin Y in Abbildung 4.22 liegt die Bandkante des MOF-5 wie erwartet bei 312 nm, was einer Energie von 3.75 eV entspricht. Das Eosin Y ist durch den Bauch im Spektrum bei 518 nm zu erkennen. In ethanolischer Lösung liegt die Absorption wenige Nanometer zu höheren Wellenlängen verschoben, bei 524 nm vor⁵⁵.

Auch für den MOF-5 mit adsorbiertem Coumarin 343 liegt die Bandkante bei 312 nm. Der Farbstoff zeigt ein noch geringeres Signal als Eosin Y, bei 364 nm. Diese Beobachtung weicht von dem Referenzspektrum, in dem das Absorptionsmaximum des Coumarin 343 bei 443 nm liegt, ab⁵⁶. Die Verschiebung der Absorption von Coumarin 343 zu niedrigeren Wellenlängen wurde ebenfalls durch Graaf et al.⁵⁷ bei der Adsorption des

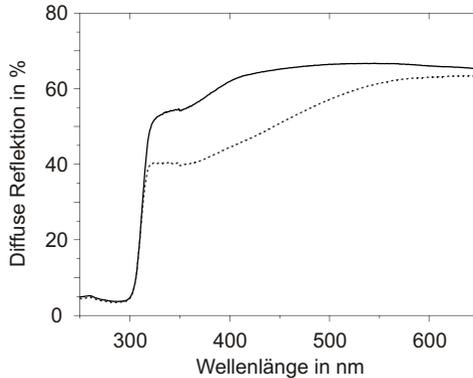


Abbildung 4.23:

UV-Vis Spektrum von reinem MOF-5 (durchgezogene Linie) sowie von MOF-5 mit adsorbiertem Coumarin 343 (gepunktete Linie) in diffuser Reflexion aufgenommen. Die MOF-5 Bandkante bei 312 nm sowie der Bauch des Coumarin 343 bei 364 nm sind gut erkennbar.

Farbstoffes an poröses Zinkoxid beobachtet. Der Grund für die Verschiebung liegt in der Adsorption des Farbstoffes als Monomer an die Zinkoxidoberfläche. Wird diese Theorie auf zinkbasierte MOFs übertragen, lässt sich vermuten, dass das Coumarin 343 in molekularer Form an die Zink-Oxo-Cluster adsorbiert ist.

Die Abweichung der gemessenen Absorptionen durch die Farbstoffe mit den Literaturdaten lässt sich durch die verschiedenen Messmethoden feststellen. Zur Erstellung der Literaturspektren wurden die Farbstoffe in Ethanol gelöst. Im MOF-5 liegen die Farbstoffe in fester Form vor und wechselwirken zusätzlich mit dem MOF.

Fluoreszenzspektroskopie

Auch in den Fluoreszenzspektren lassen sich keine besonders induzierten Elektronenübergänge feststellen. Der MOF lässt sich genau wie in reiner Form vorliegend anregen. Somit scheint der adsorbierte Farbstoff die elektronischen Zustände des MOF-5 nicht zu beeinflussen.

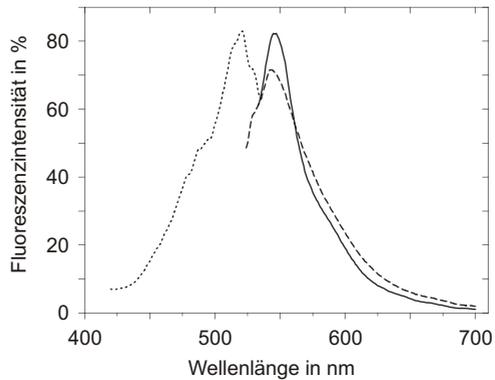


Abbildung 4.24:

Fluoreszenzspektrum von Eosin Y Natriumsalz sowie an MOF-5 adsorbiertem Eosin Y. Mit einem Maximum im Emissionsspektrum von Eosin Y bei 545 nm (durchgezogene Linie), bei einer Anregungswellenlänge von 520 nm (gepunktete Linie), sowie die Emission von an MOF-5 adsorbiertem Eosin Y bei 543 nm (gestrichelte Linie). Die Spektren wurden jeweils bei einer Detektorintensität von 600 V aufgenommen.

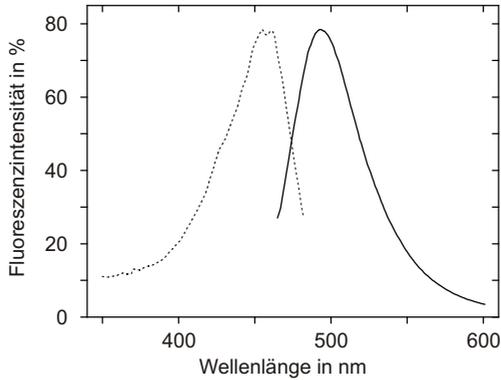


Abbildung 4.25:

Fluoreszenzspektrum von an MOF-5 adsorbiertem Coumarin 343. Es ergibt sich eine maximale Fluoreszenzemission bei 493 nm (durchgezogene Linie), mit einer Fluoreszenzanregungswellenlänge von 455 nm (gepunktete Linie) aufgenommen. Die Detektorintensität beträgt bei beiden Spekten 500 V.

Die Fluoreszenz beider Farbstoffe lässt sich zwar anregen, ist beim Eosin Y allerdings geringfügig vermindert gegenüber einer Pulverprobe in der Eosin Y mit Bariumsulfat als Weißstandard vermischt wurde. Grund hierfür kann die geringe Konzentration und Kommunikation zwischen den Farbstoffmolekülen sein als auch ein Quenching der Farbstoff-Fluoreszenz durch die Zink-Oxo-Cluster. Da die Farbstoffe ebenfalls Carboxylgruppen besitzen, können diese sich auch während der Synthese an die Zinkionen im MOF-Netzwerk adsorbieren. Bei adsorbiertem Coumarin 343 lässt sich jedoch der gegenläufige Effekt beobachten. Während es sich als erschwerend herausstellt, Coumarin 343 mit Bariumsulfat als Weißstandard verdünnt in fester Phase anzuregen, gelingt dies mit am MOF-5 adsorbiertem Coumarin 343 relativ gut.

4.2.2 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen der MOF-5 Farbstoffsysteme zeigen erneut auf, dass die Adsorption von kleinen Farbstoffmolekülen keine Verbesserung in der Lichtabsorption und -umwandlung im Vergleich zum reinen MOF-5 bieten. Durchaus denkbar wäre eine zu geringe Farbstoffadsorption in den MOFs.

Zunächst sei das aufgenommene Cyclovoltammogramm eines MOF-5

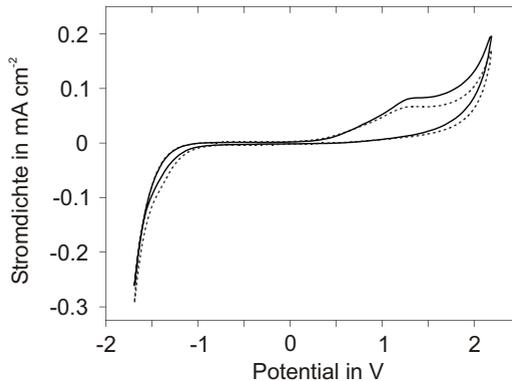


Abbildung 4.26:

Cyclovoltammogramm eines MOF-5 mit adsorbiertem Eosin Y im Dunkeln (durchgezogene Linie), sowie unter Belichtung (gepunktete Linie) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ gemessen.

mit Eosin Y in Abbildung 4.26 diskutiert. Es wurde unter Standardbedingungen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgezeichnet. Im Vergleich zum reinen MOF lässt sich kein Unterschied feststellen. Der zu erwartende Oxidationspeak liegt bei 1.32 V im Dunkeln und um wenige Millivolt verschoben bei 1.28 V unter Belichtung. Ein Reduktionspeak oder aber die Möglichkeit einer Ansteuerung des Farbstoffs lassen sich nicht verzeichnen. Kurioserweise zeigt das im Dunkeln aufgenommene Cyclovoltammogramm eine höhere Stromdichte auf, als das unter Belichtung aufgezeichnete. Hierbei besteht die Möglichkeit, dass

der Farbstoff zwar angeregt wird und Photonen entsprechender Energie absorbiert werden, diese aber nicht in den MOF injizieren kann. Allerdings ist auch hier die Höhe der Stromdichte umgekehrt. Wahrscheinlich lässt sich dieser Effekt analog zu der gemachten Vermutung zum MOF-5 mit adsorbiertem Eosin Y erklären. Allerdings scheint die Elektroneninjektion vom Farbstoff zum MOF-5 nur massiv gehindert zu sein, denn durch die Ausprägung der Peaks lässt sich eine geringe Elektroneninjektion des Farbstoffs auf den MOF-5 verzeichnen.

Das in Abbildung 4.27 gezeigte Cyclovoltammogramm eines MOF-5 mit

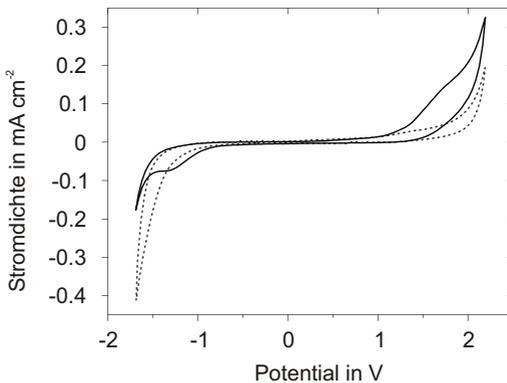


Abbildung 4.27:

Cyclovoltammogramm eines MOF-5 mit adsorbiertem Coumarin 343 im Dunkeln (durchgezogene Linie), sowie unter Belichtung (gepunktete Linie) gemessen. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

adsorbiertem Coumarin 343 sieht deutlich vielversprechender aus. Hier ist ein schwach ausgeprägter Oxidationspeak bei 1,72 V im Dunkeln bzw. erneut zu niedrigeren Potentialen unter Belichtung bei 1,41 V verschoben, sowie ein deutliche ausgeprägter Reduktionspeak im Dunkeln bei -1,29 V erkennbar.

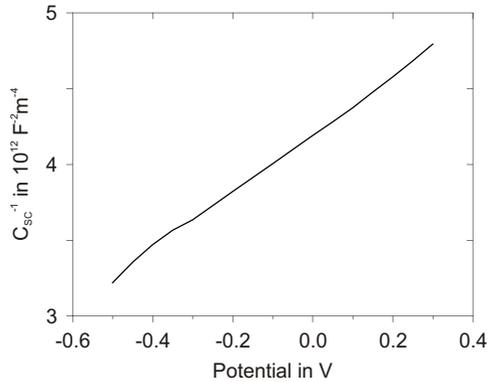


Abbildung 4.28:

Mott-Schottky-Diagramm für einen MOF-5 mit adsorbiertem Eosin Y bei einer Frequenz von 1 kHz aufgenommen.

4.2.3 Impedanzmethoden

Mott-Schottky-Analyse

Bei den Mott-Schottky-Analysen kann eine anscheinende Beeinflussung des MOF-Leitungsbandes durch die adsorbierten Farbstoffe verzeichnet werden. Diese Beobachtung ist auf eine, wenn auch geringen Ladungstransfer durch Elektroneninjektion durch die Farbstoffmoleküle in den MOF-5 zurückzuführen.

Mit der Adsorption von Eosin Y wird ein Flachbandpotential E_{fb} von - 2.029 V vs. Ag/ Ag⁺ erhalten, was einer unteren Leitungsbandkante von 2.871 eV entspricht und 0.306 eV über der Leitungsbandkante des reinen MOF-5 liegt. Somit lässt sich schlussfolgern, dass das Eosin Y undefiniert im MOF adsorbiert ist und sich auf keinen Gerüstpositionen befindet.

Die Adsorption von Coumarin 343 an den MOF-5 zeigt mit einem Flachbandpotential E_{fb} von - 1.683 V vs. Ag/ Ag⁺ bzw. 3.217 eV eine deutlichere Erhöhung der unteren Leitungsbandkante um 0.652 eV auf. Diese beachtliche Verschiebung lässt sich auf einen teilweisen Einbau des

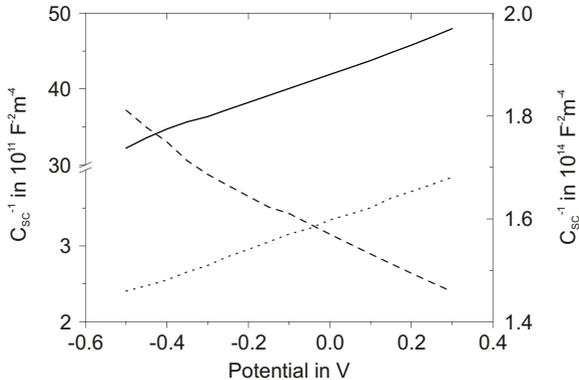


Abbildung 4.29:

Mott-Schottky-Diagramme für einen MOF-5 mit adsorbiertem Eosin Y bei verschiedenen Frequenzen aufgenommen. 100 Hz: gepunktete Linie, 1 kHz: durchgezogene Linie, 10 kHz: gestrichelte Linie.

Farbstoffmoleküls als „Linker“ im MOF interpretieren. Durch die Monofunktionalität des Farbstoffmoleküls entstehen Fehlstellen im Material, welche die Elektronenleitung hindern. Die deutliche Veränderung der halbleitenden Eigenschaften deutet darauf hin, dass sich der Farbstoff auf definierten Gerüstpositionen befindet. Die Veränderung der Messfrequenz von 1 kHz zu 100 Hz zeigt eine geringere Frequenzabhängigkeit auf, als bei dem reinen MOF-5 sowie dem MOF-5 mit Eosin Y. Bei höheren Frequenzen war eine Aufnahme sowie eine Simulation eines Mott-Schottky-Diagramms nicht mehr möglich.

Des Weiteren zeigt auch der mit Farbstoffen beladene MOF-5 ein p-typisches Verhalten bei Frequenzen ab 10 kHz auf. Hierfür lässt sich die gleiche Erklärung heranziehen wie bereits in den Analysen der Mott-Schottky-Diagramme des reinen MOF-5.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Analyse der farbstoffsensibilisierten MOF-5 Solarzellen zeigten in ihrer Effizienz keine Verbesserung gegenüber dem reinen MOF-5. Ein

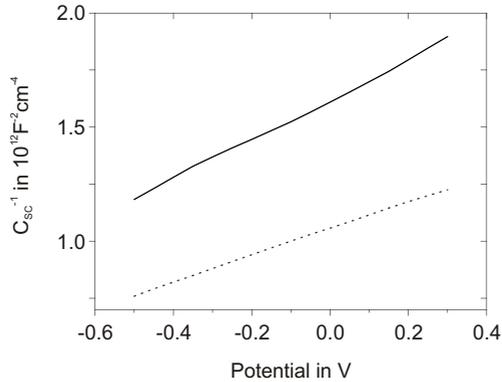


Abbildung 4.30:

Mott-Schottky-Diagramme für einen MOF-5 mit adsorbiertem Coumarin 343 bei 100 Hz (gepunktete Linie) sowie 1 kHz (durchgezogene Linie) aufgenommen.

Aufbrechen des Linker-SBU-Kontaktes durch den in-situ adsorbierten Farbstoff ist durchaus möglich, da diese ebenfalls Carboxylgruppen besitzen. Somit wird eine effektive Elektronenleitung innerhalb des Films behindert und es befinden sich mehr Elektronenfallen im farbstoffsensibilisierten MOF-5 als im reinen MOF-5.

Das Nyquist-Diagramm für den MOF-5 mit adsorbiertem Eosin Y in Abbildung 4.31 erinnert sehr an ein Nyquist-Diagramm des reinen MOF-5. Hier ist ein zweiter Halbkreis ebenfalls nur rudimentär angedeutet. Der Imaginärteil der Impedanz stimmt bei beiden Diagrammen ebenfalls überein; beim Realteil des Eosin Y MOF-5 ist der Wechselstromwiderstand geringfügig größer. Der Serienwiderstand R_S ist jedoch geringer als beim MOF-5 und beträgt 38 Ω . Auch hier lassen sich die Messdaten mithilfe des in Abbildung 4.21 gezeigten Ersatzschaltbildes in guter Übereinstimmung simulieren.

Die möglichen Prozesse innerhalb der Elektrode wurden bereits in Unterabschnitt 4.1.3 dargelegt, sodass sie an dieser Stelle nicht erneut diskutiert werden.

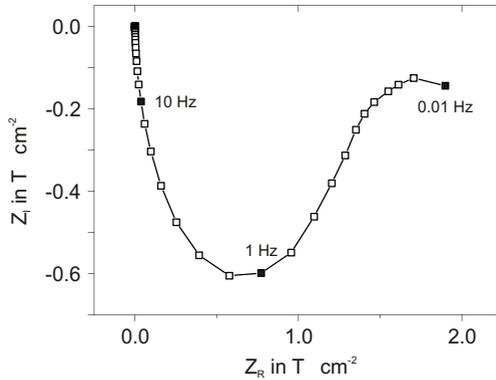


Abbildung 4.31:

Nyquistdarstellung der Messdaten der elektrochemischen Impedanz für einen MOF-5 mit adsorbiertem Eosin Y.

Durch die unter Belichtung aufgenommene Strom-Spannungs-Kennlinie hat sich der Punkt maximaler Leistungsdichte zu $2,581 \cdot 10^{-6} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ergeben. Hieraus resultiert ein Füllfaktor von 47 % für die MOF-5 Eosin Y Solarzelle. Die Effizienz ist jedoch mit $2,58 \cdot 10^{-5} \%$ noch geringer als beim reinen MOF-5.

Die Nyquist-Darstellung für einen MOF-5 mit adsorbiertem Coumarin 343 zeichnet sich in Abbildung 4.33 durch zwei deutlich erkennbare Halbkreise aus. Des Weiteren fällt auf, dass der gemessene Widerstand um zwei Größenordnungen kleiner ist, als es für MOF-5 und MOF-5 mit adsorbiertem Eosin Y der Fall ist. Der geringere Widerstand deutet auf eine verbesserte Leitfähigkeit innerhalb des Systems hin. Dies bedeutet, dass die elektronische Kommunikation zwischen den Zink-Oxo-Clustern und Coumarin 343 als Farbstoff deutlich verbessert ist. Dies könnte durch die verschiedenen Strukturen des Coumarin 343 Moleküls mit seinen verschiedenen HOMO-LUMO-Lagen je nach Protonierungsgrad zustande kommen⁵⁸.

Die gewonnenen Messdaten lassen sich über das Ersatzschaltbild in Abbildung 4.32 simulieren. Der Substratwiderstand R_S liegt hier bei 260

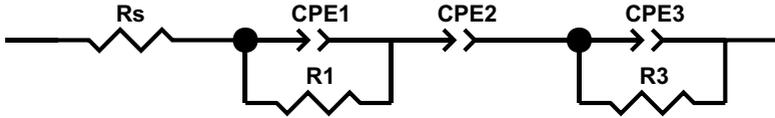


Abbildung 4.32:

Ersatzschaltbild zur Simulation der Messdaten der elektrochemischen Impedanz für einen MOF-5 mit adsorbiertem Coumarin 343. Hierbei musste zur annähernd genauen Simulation der ablaufenden Prozesse noch eine weiteres Element in das Ersatzschaltbild zur Beschreibung einer unebenen Oberfläche eingefügt werden.

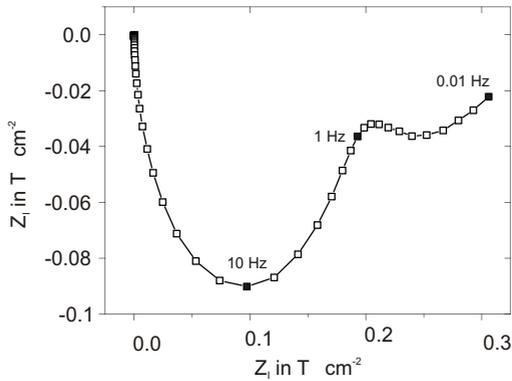


Abbildung 4.33:

Nyquistdarstellung der Messdaten der elektrochemischen Impedanz für einen MOF-5 mit adsorbiertem Coumarin 343.

Ω und nimmt somit einen Platz zwischen reinem MOF-5 und mit Eosin Y adsorbiertem MOF-5 ein. Über den Einbau eines weiteren CPEs im Ersatzschaltbild zwischen den beiden, bereits bei reinem MOF-5 diskutierten Parallelschaltungen, wird die Elektroneninjektion vom Farbstoffmolekül auf den MOF-5 simuliert.

Durch die unter Belichtung aufgenommene Strom-Spannungs-Kennlinie hat sich der Punkt maximaler Leistungsdichte zu $7.434 \cdot 10^{-6} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ergeben. Hieraus resultiert ein Füllfaktor von 25 % für die MOF-5 Coumarin 343 Solarzelle. Die Effizienz ist jedoch mit $7.43 \cdot 10^{-6} \%$ noch geringer als beim reinen MOF-5. Trotz erkennbar verbesserter elektronischer Kommunikation sind, durch die monofunktionalisierten Farbstoffmoleküle, zu viele Elektronenfallen entstanden. Diese folgen aus der Anlagerung der Farbstoffmoleküle an die SBUs mit resultierendem Aufbrechen der MOF-Struktur. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass die Farbstoffmoleküle in den MOF-Poren eingeschlossen sind und von dem Redoxelektrolyten nicht erreicht werden können und somit zwar Elektronen in den MOF injizieren, danach aber in oxidierte Form vorliegen.

4.3 MOF-5 Filme aus der Mikrowellensynthese

Zur Optimierung der Filme wurden ebenfalls MOF-5 Filme aus dichten, elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidfilmen hergestellt. Der Zinkoxidfilm dient als Blocking Layer und gleichzeitig zur Verankerung der porösen MOF-Schicht, die mit diesem verwachsen ist. Zum Wachstum der MOFs auf dem Zinkoxid ist folgender Mechanismus angedacht. Das DMF unterliegt einem Zersetzungsgleichgewicht. So kann es das Zinkoxid angreifen und Zn^{2+} -Ionen herauslösen. Diese werden wiederum zum Aufbau von MOFs genutzt. Für diese Theorie sprechen REM-Aufnahmen von lange andauernden Synthesen, bei denen deutlich zu erkennen ist, dass sich die MOFs bereits zersetzt haben und sogar der Zinkoxid-Film sich zum größten Teil aufgelöst hat und das blanke ITO-Glassubstrat zu

erkennen ist. Somit lag das Hauptaugenmerk darauf, die optimale Synthesedauer zu finden. Danach wurde der Einfluss der zusätzlichen Zinksalzkonzentration überprüft. Die vom DMF herausgelösten Zn^{2+} -Ionen reichen bei der MOF-Bildungsgeschwindigkeit nicht aus. Daher müssen von außerhalb noch Zn^{2+} -Ionen zugeführt werden. Der postulierte Bildungsmechanismus findet sich in Kapitel 3. Wie in Abbildung 4.34 dargestellt ist, gelang es, einen dichten MOF-5 Film mit dieser Methode zu synthetisieren. Allerdings war es nicht möglich, eine Vorzugsorientierung der wachsenden Kristalle festzustellen. Zur Überprüfung der Aussage wurde ein MOF-5 Mikrowellen Film sowie eine Zinkoxid-Leerprobe mithilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht. Hier fällt auf, dass bei der Zinkoxidprobe nur Zink wie auch Sauerstoff detektiert wurden, bei dem sorgfältig von Syntheserückständen gereinigten Film ließ sich neben dem Vorhandensein von Zink und Sauerstoff auch Kohlenstoff als Hauptkomponente detektieren. Dies spricht für die Bildung von MOF-5, da die Verteilung des Kohlenstoffs sehr regelmäßig in den Mapping-Spektren in Abbildung 9.3 erkennbar ist. Eine Quantifizierung war nicht möglich.

4.3.1 Optische Eigenschaften

UV-Vis-Spektroskopie

Auch hier zeigt die UV-Vis Spektroskopie die typische additive Kombination der Bandkanten des MOF-5 sowie des Zinkoxid auf. Fluoreszenzspektren konnten wegen der geringen Stabilität der MOF-5 Filme an Luft nicht aufgezeichnet werden, da sie einen alles überlagernden Zinkoxid Peak gezeigt hätten. Die Filme ließen sich nicht wie die bei den Pulvern in Probenträgern in der Glovebox versiegeln.

In Abbildung 4.35 werden MOF-5 und Zinkoxidpulver wie auch ein in der Mikrowelle synthetisierter MOF-5 Film und das Substrat, auf dem ein Zinkoxidfilm elektrochemisch abgeschieden wurde, verglichen. Wie erwartet laufen die Bandkanten der MOF-5 Proben wieder bei 312 nm zusammen. Allerdings lässt sich beim Mikrowellen-MOF-5 eine deutliche Zinkoxid-Bandkante erkennen. Diese entspricht der Bandkante des elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxids auf einem ITO-Substrat. Bei

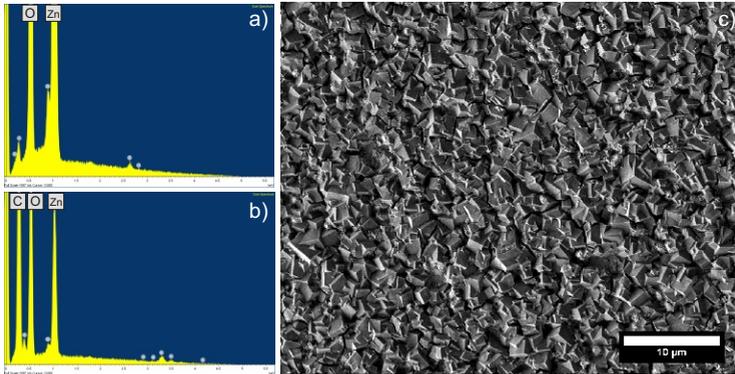


Abbildung 4.34:

Verteilungsspektren aus der EDXS-Analyse. **a)** zeigt das erhaltene Spektrum für einen reinen Zinkoxidfilm, **b)** zeigt das Spektrum für einen in der Mikrowelle synthetisierten MOF-5 Film. In **Abbildung c)** ist die Aufsicht auf einen MOF-5 Film aus der Mikrowellensynthese dargestellt.

den in der Mikrowelle synthetisierten Filmen lässt sich durch die UV-Vis Spektroskopie leider nicht erkennen, ob es sich bei dem detektierten Zinkoxid-Bandkanten um Kanten von im MOF-5 vorhandenen Zinkoxid-Verunreinigungen handelt oder um das Signal des unter dem MOF-5-Film liegenden Zinkoxidlayers. Die aufgenommenen Bandkanten des Zinkoxids im Mikrowellen MOF-5 und des elektrochemisch abgeschiedenen MOF-5 Films weichen um 10 nm von der detektierten Bandkante des Zinkoxidpulvers ab. Diese beobachtete Verschiebung liegt im Einklang mit der bereits bei mit Zinkoxid verunreinigten MOFs festgestellten Verschiebung.

Eine verschobene Absorption ist bei unterschiedlichen Arten des vorliegenden Materials zu erwarten. So werden die Partikel in dem verwendeten Zinkoxidpulver mit ca. 30 µm größer sein, als die elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidkristalle oder die sich im MOF gebildeten Zinkoxidnanopartikel. Daher rührt auch die Verschiebung der Bandkante für die beiden verschiedenen Zinkoxidproben.

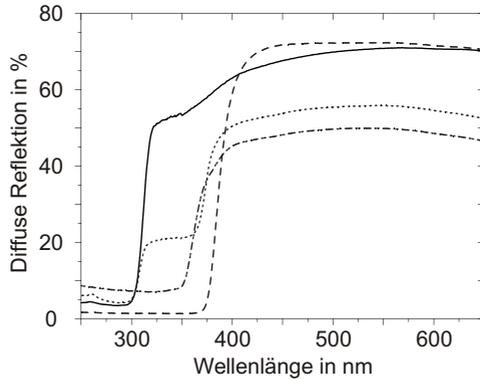


Abbildung 4.35:

UV-Vis Spektren von reinem MOF-5 Pulver (durchgezogene Linie), von Mikrowellen MOF-5 (gepunktete Linie), von Zinkoxid (gestrichelte Linie) sowie von elektrochemisch abgeschiedenen ZnO-Film (Strich-Punkt-Punkt Linie) in diffuser Reflexion aufgenommen.

4.3.2 Cyclovoltammetrie

Zur elektrochemischen Charakterisierung der in der Mikrowelle synthetisierten MOF-Filme wurde zur Herstellung einer Elektrode genauso vorgegangen wie bereits in Unterabschnitt 3.4.1 erklärt. Es wurde ebenfalls der gleiche Messaufbau sowie Elektrolyt verwendet, wie für die übrigen cyclovoltammetrischen Messungen, die MOF-Elektrode wurde somit als Arbeitselektrode geschaltet. Zunächst soll das erhaltene Cyclovoltammogramm einer MOF-5-Mikrowellenelektrode erläutert werden.

Dieses ist in Abbildung 4.36 dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, zeigt die eingesetzte Elektrode im Dunkeln keine Redoxaktivität auf. Unter Belichtung wird ein Reduktionspeak bei $-1.03\text{ V vs. Ag/Ag}^+$ erhalten. Er deutet auf die Elektronenaufnahme von Zn^{2+} -Ionen mit

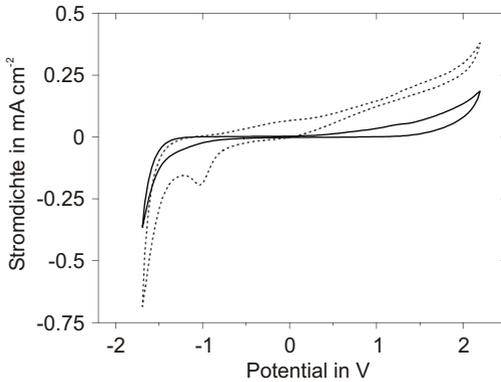


Abbildung 4.36:

Cyclovoltammogramm eines in der Mikrowelle synthetisierten MOF-5 Films im Dunkeln (durchgezogene Linie), sowie unter Belichtung (gepunktete Linie) gemessen. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

stattfindender Reduktion zum Zink hin. Im Vergleich zu den aufgezeichneten Cyclovoltammogrammen in Abbildung 4.11 sowie Abbildung 4.12 der MOF-5 Elektroden, die über das Verfahren des Doctor-Blading hergestellt wurden, fällt auf, dass diese eher zum Aufzeigen eines Oxidationspeaks bei 1.32 V neigen, die Mikrowellen-MOF-Elektrode jedoch eine deutlich höhere Stromdichte aufweist. Ein Grund für diese gravierenden Unterschiede kann in der unterschiedlichen Bottom-Layer-Struktur der Elektroden bestehen. Beim Doctor-Blading-Verfahren wird die MOF-Suspension direkt auf das Substrat aufgetragen, bei der Mikrowellensynthese wächst der MOF-5 aus einem Zinkoxidlayer heraus. Dieser verbleibende Zinkoxidfilm kann mit einer höheren Leitfähigkeit als MOF-5 die cyclovoltametrischen Messungen beeinflussen.

Der Vergleich mit dem in Abbildung 4.37 Cyclovoltammogramm eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidlayers zeigt ebenfalls einen Reduktionspeak bei -0.99 V im Dunkeln sowie bei 1.69 V einen Oxidationspeak auf. Wie erwartet zeigt sich auch ein Anstieg der Stromdichte unter Belichtung des Zinkoxides. Es lassen sich auch zwei angedeutete

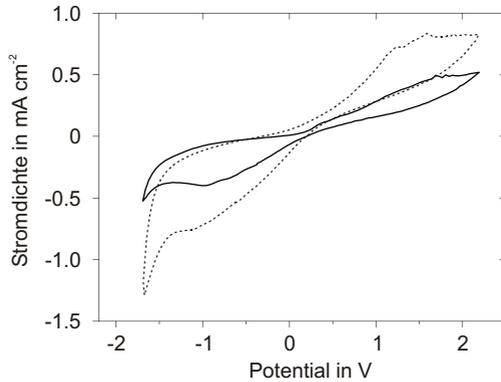


Abbildung 4.37:

Cyclovoltammogramm eines elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxidfilms im Dunkeln (durchgezogene Linie), sowie unter Belichtung (gepunktete Linie) vermessen. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Oxidationspeaks bei 1.22 V sowie 1.58 V ausmachen und ein Reduktionspeak bei - 1.12 V. Diese lassen sich mit den Werten für elektrochemische Reaktionen von Zink-Spezies gut korrelieren.

4.3.3 Impedanzmethoden

Mott-Schottky-Analyse

Die Mott-Schottky-Analyse ergibt für den reinen Mikrowellen-MOF-5 ein Flachbandpotential E_{fb} von - 0.9 V, was 4.19 eV bei Konvertierung gegen die Vakuumskala entspricht. Somit ist die untere Leitungsbandkante höher als bei den reinen MOF-5 Doctor-Blading Filmen. Es muss jedoch beachtet werden, dass das Potential des Zinkoxidlayers ebenfalls mitgemessen wird und zum Wert der unteren Leitungsbandkante beiträgt, denn die Leitungsbandkante elektrochemisch abgeschiedenen Zinkoxids 4.3 eV⁵⁷ beträgt.

Bemerkenswert ist allerdings die geringe Frequenzabhängigkeit der in

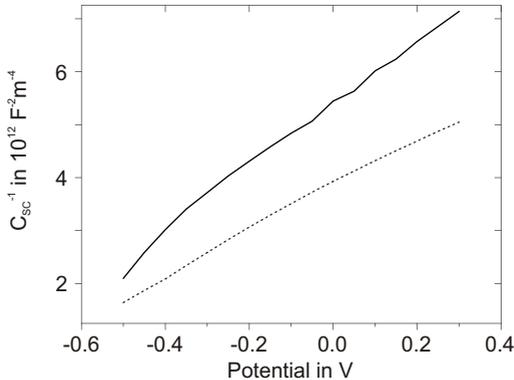


Abbildung 4.38:

Mott-Schottky-Diagramme für einen Mikrowellen-MOF-5 Film bei 1 kHz (durchgezogene Linie) und 100 Hz (gepunktete Linie) aufgenommen.

der Mikrowelle synthetisierten Filme. Dies wird bei den aufgenommenen Mott-Schottky-Diagrammen von 1 kHz und 100 Hz deutlich. Diese liegen innerhalb der gleichen Größenordnung und die bestimmbareren Flachbandpotentiale unterscheiden sich in der vierten Stelle nach dem Komma, was bei den reinen MOF-5 Filmen, die durch die Doctor-Blading-Technik hergestellt wurden, nicht der Fall ist. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Konnektivität der einzelnen MOF-Kristalle in den Mikrowellenfilmen besser ist als in den Doctor-Blading Filmen.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

In Abbildung 4.39 ist eine Nyquist-Darstellung eines Mikrowellen-MOF-5 Filmes aufgetragen. Die erhaltenen Impedanzmessdaten lassen sich mit dem bereits in Unterabschnitt 4.1.3 gezeigten Ersatzschaltbild simulieren. Der Serienwiderstand R_S ergibt sich zu 45Ω . Die Zuordnung der ablaufenden Prozesse zu den einzelnen Elementen kann analog zu der des reinen MOF-5 Doctor-Blading Films erfolgen und ist dort auch näher erläutert.

Auch wenn die Mott-Schottky-Diagramme bezüglich ihrer Frequenzab-

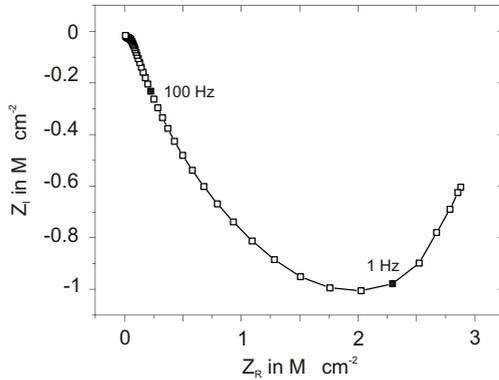


Abbildung 4.39:

Nyquist-Diagramm einer Injektionsolarzelle mit einem MOF-5 Film aus der Mikrowellensynthese als Photoanode.

hängigkeit sehr vielversprechend sind, ist das Verhalten der Mikrowellen-Film-MOF-5 Solarzelle nicht verwunderlich, da das Aufwachsen der MOF-5 Kristalle unorientiert stattfindet. Somit sind, wie ebenfalls beim reinen MOF-5 durch die Doctor-Blading-Technik hergestellten Filme, viele Korngrenzen vorhanden, die als Elektronenfallen dienen und somit die Leitfähigkeit herabsetzen.

Durch die unter Belichtung aufgenommene Strom-Spannungs-Kennlinie hat sich der Punkt maximaler Leistungsdichte zu $7.164 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ergeben. Hieraus resultiert ein Füllfaktor von 47 % für die reine MOF-5 Mikrowellen Solarzelle. Die Effizienz ist jedoch mit $7.16 \cdot 10^{-7} \%$ noch geringer als beim reinen Doctor-Blading MOF-5 Film. Ein Grund hierfür könnten kleinere Körner des in der Mikrowelle synthetisierten Filmes sein, die jedoch mehr Rekombinationszentren besitzen.

4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für MOF-5

Für dieses Kapitel lässt sich zusammenfassend festhalten, dass optische wie auch elektrochemische Methoden erarbeitet wurden, um reproduzierbare Ergebnisse und kontrollierte Messbedingungen zu erzeugen. Somit war die über UV-Vis Spektroskopie bestimmte Bandlücke von 3.73 eV bei MOF-5 immer konstant. Hierbei ist es unerheblich, ob ein Film über die Doctor-Blading-Methode oder über das Aufwachsen in einer Mikrowellensynthese forciert wurde.

Des Weiteren lässt sich eine elektrochemische Aktivität feststellen. Die Redoxaktivitäten hängen hauptsächlich an den Zink-Oxo-Clustern, die lichtadsorbierenden Eigenschaften lassen sich auch den Terephthalsäuremolekülen zuschreiben, die hier eine sehr wichtige Rolle spielen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass mögliche Verunreinigungen mit Zinkoxidnanopartikeln die Eigenschaften des MOF-5 dominieren. Somit muss bei Messungen zur Charakterisierung der Eigenschaften von MOF-5 auf den Ausschluss von Luftfeuchte geachtet werden.

Es ließ sich zeigen, dass die Möglichkeit einer Adsorption kleiner Farbstoffmoleküle besteht, allerdings hat diese nicht die erwarteten Verbesserungen in dem elektrochemischen Ergebnissen gebracht.

Trotz der zugrunde liegenden Schwierigkeiten, dass sich MOF-5 Filme schwer herstellen lassen und das Material sehr empfindlich gegenüber Luftfeuchte ist, ist es gelungen, dieses weitreichend im Hinblick auf seine optischen, optoelektronischen wie auch elektrochemischen Eigenschaften erfolgreich zu charakterisieren. Die Kombination der Flachbandpotentiale mit der optischen Bandlücke lassen auf die Lagen des Leitungs- bzw. Valenzbandes des MOFs Aussagen treffen.

IRMOF-3

Aufgrund seiner vielversprechenden optischen Bandlücke wurde der IRMOF-3 als weiterer isoretikulärer MOF zu MOF-5 ausgewählt. Analog zu dem vorangehenden Kapitel über MOF-5 wurden auch beim IRMOF-3, dessen Linker 2-Aminoterephthalsäure ist, ausführliche Bestimmungen der optoelektronischen wie elektrochemischen Eigenschaften vorgenommen. Eine Handhabung des MOFs unter Argon und Messungen in trockenen, organischen Lösungsmitteln wurde hier ebenfalls eingehalten. Eine Adsorption von Farbstoffmolekülen wurde ebenfalls angestrebt, allerdings ohne Erfolg. Grund hierfür sind wohl die nicht frei zugänglichen und aufgrund der funktionellen Gruppe am Linker, verkleinerten Kavitäten des IRMOF-3. Des Weiteren ist die Bevorzugung des Aminoterephthalsäurelinkers für die Komplexbildung denkbar. Der Versuch des mikrowellengestützten Filmwachstums erwies sich ebenfalls als besonders kompliziert, da der IRMOF-3 eine Tendenz zur Ausbildung großer Einkristalle zeigt. Trotz seiner strukturellen Ähnlichkeit zu MOF-5 wurde eine deutlich höhere Stabilität an Luft festgestellt.

5.1 Optische Eigenschaften

UV-Vis Spektroskopie

Wie in dem UV-Vis Spektrum des IRMOF-3 in Abbildung 5.1 erkennbar ist, besitzt der IRMOF-3 eine Bandkante mit relativ starker Steigung, deren Mittel sich auf 425 nm beläuft. Dieses entspricht einer Energie der Bandlücke von ungefähr 2.9 eV. Das Anlegen einer Tangente an den Wendepunkt der Bandkante ergibt sich in einem Schnittpunkt von 394 nm, was erneut über $E = h \cdot \nu$ mit $\nu = \frac{c}{\lambda}$ berechnet in einer optische Bandlückenenergie von 3.15 eV resultiert. Wegen dieser ersten Abschätzungen wurde der IRMOF-3 für weitere Messungen und Tests für Solarzellen ausgewählt. Die Auswertung des Tauc-Plots für den IRMOF-3 ergibt jedoch eine optische Bandlücke in Höhe von 2.86 eV. Diesem Wert ist mehr Gewicht zuzuschreiben, da die Berechnung der Bandlücke über die Anwendung eines Tauc-Plots um einiges genauer ist als die oben gemachte Rechnung, die erste Annäherungswerte liefert.

Im Vergleich mit Zinkoxidpulver sowie der als Linker eingesetzten Aminoterephthalsäure zeigt sich eine deutliche Bandkantenverschiebung des IRMOF-3 in Bezug auf die beiden Referenzkomponenten. Die Bandkante des IRMOF-3 liegt zwischen der Zinkoxidbandkante und der des verwendeten Linkers. Hierbei besitzt das Zinkoxid eine deutlich ausgeprägte Absorptionskante bei 385 nm. Die Aminoterephthalsäure zeigt, ähnlich zum IRMOF-3, eine Bandkante mit relativ starker Steigung, deren Mittel bei 465 nm zu finden ist.

Wie bereits beim MOF-5 beobachtet, besitzt die Reflektionskurve einen leichten Abfall bis die Bandkante des IRMOF-3 erreicht ist. Die niedrigere Bandkantenenergie spiegelt sich ebenfalls in der schwachen dunkelgelben Färbung des IRMOF-3 wieder. Als Produkt der standardisierten, solvothermalen Synthese werden sehr gleichmäßige, braune Einkristalle bis zu 1 mm Durchmesser erhalten. Diese mussten zur weiteren Analyse ihrer Eigenschaften zerkleinert werden.

Auffällig ist jedoch, dass die Zersetzung aufgrund Kontakts mit Luftfeuchte des IRMOF-3 nicht so schnell fortschreitet wie beim MOF-5. Dies ist an den aufgenommenen Spektren in Abbildung 5.2 gut zu erkennen. Bei Vergleich der beiden erhaltenen Spektren fällt zunächst auf,

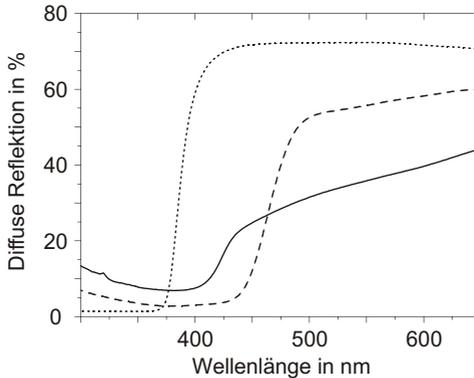


Abbildung 5.1:

UV-Vis Spektren im Vergleich von IRMOF-3 Pulver (durchgezogene Linie), von Zinkoxid (gepunktete Linie) sowie von Aminoterephthalsäure (gestrichelte Linie) in diffuser Reflexion aufgenommen.

dass beide Spektren jeweils nur eine Bandkante aufweisen. Trotz der Lagerung an Luft für 48 Stunden zeigt der IRMOF-3 erstaunlicherweise keine Zinkoxidbandkante wie zunächst erwartet wurde. Ein Unterschied der beiden Proben besteht jedoch in der erhöhten Reflektivität der Probe, die an Luft belassen wurde. Diese könnte durch eine Adsorption von Wasser an die Zink-Oxo-Cluster des MOFs hervorgerufen werden, jedoch ohne anschließende Zersetzung der Cluster. Durch die aminsubstituierten Benzolringe der Linkermoleküle und deren mesomeren Effekte (+ M, - I) auf die Elektronen im Zink-Oxo-Cluster könnte die Stabilität eines solchen Komplexes verbessert werden. Der positive mesomere Effekt (+ M) sowie der negative induktive Effekt (- I) gehören beide zu den sogenannten elektronenziehenden Effekten. Die Elektronendichte ist wegen des Einflusses der funktionellen Gruppe auf den IRMOF-3, im Vergleich zum MOF-5, in der SBU erniedrigt und im Linkermolekül erhöht. Da die Amin-Gruppen ebenfalls in die IRMOF-3 Kavitäten hineinragen, werden diese für die Wasseradsorption stärker blockiert und die Zink-Oxo-Cluster erfahren somit einen Abschirmungseffekt.

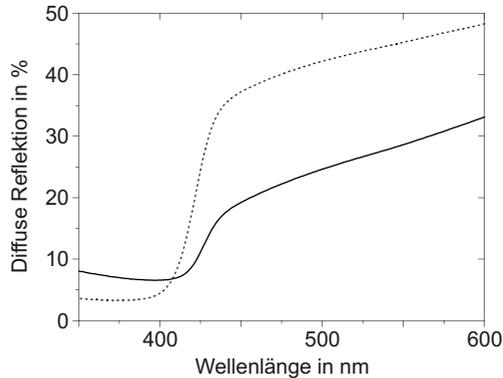


Abbildung 5.2:

UV-Vis Spektren von IRMOF-3 Pulver, das ausschließlich unter Argon gehandhabt wurde (durchgezogene Linie), sowie von IRMOF-3 Pulver, das für 48 h an Luft belassen wurde (gepunktete Linie) in diffuser Reflektion aufgenommen.

Die Steigungen der beiden Reflektionsspektren unterscheiden sich ebenfalls, allerdings läuft eine Extrapolation dieser auf einen minimalen Unterschied in der Bandkante auf 2 nm hinaus. Dies entspricht etwa 0.003 eV und kann somit vernachlässigt werden, da dieser Wert in der zulässigen Fehlertoleranzgrenze liegt. Somit ergibt sich auch über die Berechnung der optischen Bandlückenenergie im Tauc-Plot keine Änderung des bereits genannten Wertes von 2.86 eV.

Eine Farbstoffadsorption in die Poren des IRMOF-3 war nicht erfolgreich. Grund hierfür ist die zusätzliche funktionelle Amino-Gruppe an dem Terephthalsäurelinker. Diese reicht in die Kavitäten des MOFs hinein, somit können Farbstoffe nur noch an der Oberfläche des IRMOF-3 adsorbiert werden. Diese schwach adsorbierten Farbstoffe werden mittels der Soxhlet-Extraktion herausgewaschen. Des Weiteren wird auch die bereits beschriebene herabgesetzte Elektronendichte innerhalb der SBU und die somit eintretende Abschirmung ein Grund sein, weshalb die Farbstoffadsorption nicht erfolgreich war. Daher ließ sich kein Ver-

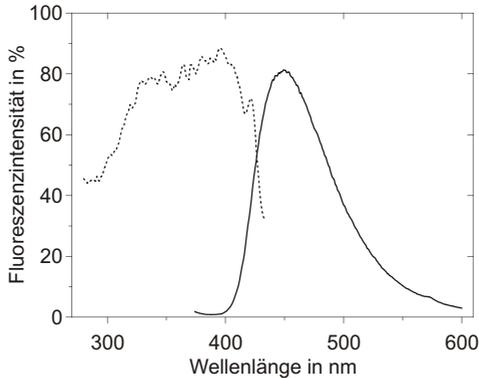


Abbildung 5.3:

Fluoreszenzanregungs- (gepunktete Linie) und Fluoreszenzemissionsspektrum (durchgezogene Linie) von IRMOF-3 bei einer Detektorintensität von 500 V aufgenommen. Die Anregungswellenlänge beträgt hier 364 nm, als Maximum der Emissionswellenlänge wurden 454 nm detektiert.

gleich der Spektren eines IRMOF-3, der einen Farbstoff wie Eosin Y oder Coumarin 343 adsorbiert hat, zum Vergleich heranziehen.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Untersuchungen des IRMOF-3 Pulvers mithilfe der Fluoreszenzspektroskopie ergaben, ähnlich zu MOF-5, ein kontinuierliches Anregungsspektrum, das jedoch einige geringfügig ausgebildete Peaks aufweist. Das Emissionsspektrum ist, wie erwartet, wenig aussagekräftig und besteht aus einem breiten Peak bei 454 nm. Als Anregungswellenlänge, die die höchste Fluoreszenzemissionsintensität ergab, wurden 364 nm verwendet.

Durch die zusätzliche funktionelle Amino-Gruppe im IRMOF-3 werden weitere energetisch anregbare Zustände eingebracht. Wenn diese zu nahe beieinander liegen, ist eine Ausbildung eines nicht mehr voneinander unterscheidbaren Energielagenkontinuums durchaus möglich. Da die

Fluoreszenzemission die Struktur der energetisch angeregten Zustände widerspiegeln soll, lässt sich diese Vermutung durch den eher undefinierten, breiten Peak unterstützen. Ein weiterer, bereits beim MOF-5 angesprochener Punkt, ist die häufige Ungenauigkeit der Fluoreszenz bei Pulverproben. Die erhaltenen Spektren sind daher häufig nicht als spezifisches Spektrum für die jeweilige Verbindung auslegbar.

5.2 Cyclovoltammetrie

Die Analyse der erhaltenen Cyclovoltammogramme von IRMOF-3 Elektroden, von denen jeweils eines im Dunkeln und eines unter Belichtung gemessen wurde, beispielhaft in Abbildung 5.4 gezeigt wird, zeigt auf, dass sich die Größe der Bandlücke tatsächlich auf das Verhalten des MOFs unter Lichteinstrahlung auswirkt. Bei dem Cyclovoltammogramm sind bereits Redoxpeaks bei der Messung im Dunkeln erkennbar, allerdings mit geringer Intensität. Hier liegt die Oxidation bei 1.25 V vs. Ag/Ag⁺ und eine Reduktion findet bei - 1.12 V statt. Wie erwartet liegen die erhaltenen Werte nicht exakt bei 0.8 V wie es bei Zinkoxid in wässriger Lösung wäre, jedoch lässt sich zumindest ein sinnvoller Redoxbereich der auftretenden Peaks ausmachen. Hierdurch wird weiterhin auch deutlich, dass die Redoxstabilität des IRMOF-3 nicht so hoch ist, wie die des MOF-5.

Erstaunlicherweise verschwindet der im Dunkeln gut sichtbare Redoxpeak des IRMOF-3 unter Belichtung. Der Oxidationspeak bei 1.25 V verschiebt sich, anders als bei MOF-5, nicht. Da die Stromdichte unter Belichtung nicht wie erwartet ansteigt, sondern konstant bleibt, lässt sich ein gestörter Ladungstransfer zwischen dem Linker und dem Zink-Oxo-Cluster vermuten. Grund hierfür könnte die durch die funktionelle Gruppe hervorgerufene Elektronenansammlung im Linkermolekül verantwortlich sein. Somit ist es nur unter erschwerten Umständen möglich, eine Elektroneninjektion in die MOF-SBU zu bewerkstelligen.

Eine weitere mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte auch darin begründet sein, dass die als Einkristalle vorliegenden IRMOF-3 zur Elektrodenpräparation zu einem Pulver zerkleinert wurden und somit sehr viele Korngrenzen aufweisen. MOF-5, im Vergleich hierzu, lässt sich als

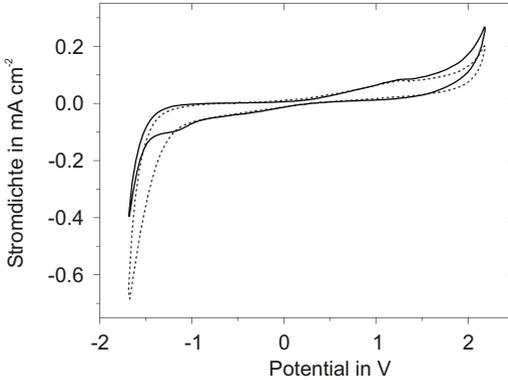


Abbildung 5.4:

Cyclovoltammogramme von IRMOF-3 im Dunkeln (durchgezogene Linie), sowie unter Belichtung (gepunktete Linie) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen.

feinkristallines Pulver synthetisieren. Dieses wurde zwar unter gleichen Bedingungen zerkleinert, durch die bereits vorhandene feine Struktur wird sich dieser Vorgang nicht so stark auf die Korngrenzenbildung ausgewirkt haben, wie beim IRMOF-3.

Für den IRMOF-3 wurden ebenfalls Cyclovoltammogramme mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen, um etwaige von der Vorschubspannung abhängige Reaktionen zu erkennen. Hierfür wurden, analog zu den Cyclovoltammogrammen für MOF-5, ebenfalls IRMOF-3 Filme, deren Pulver aus einem Ansatz stammt, verwendet. Die untersuchten Vorschubgeschwindigkeiten von 100, 50, 20 sowie $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ stehen ebenfalls im Einklang mit den beim MOF-5 gewählten Vorschubgeschwindigkeiten.

In Abbildung 5.5 ist ein bei $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommenes Cyclovoltammogramm gezeigt. Im Vergleich zu dem bereits diskutierten Cyclovoltammogramm des IRMOF-3 in Abbildung 5.4 fällt auf, dass die Stromdichte deutlich höher ist. Trotz dieses Unterschiedes befindet sich der Oxidationspeak bei 1.21 V . Der Reduktionspeak ist erneut nur in sehr

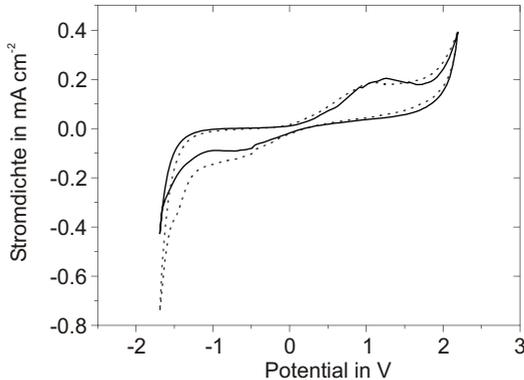


Abbildung 5.5:

Cyclovoltammogramm von IRMOF-3 im Dunkeln (durchgezogene Linie), sowie unter Belichtung (gepunktete Linie) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen.

schwacher Ausprägung erkennbar. Dieses Cyclovoltammogramm dient, wie bereits beim MOF-5 erläutert, als Standardcyclovoltammogramm zu den folgenden Cyclovoltammogrammen mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten, da eine Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ als Standardgeschwindigkeit gewählt wurde.

Das in Abbildung 5.6 abgebildete Cyclovoltammogramm wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgezeichnet. Zwischen der Messung der unbelichteten sowie belichteten Elektrode sind kaum Unterschiede auszumachen. Im Vergleich zu der mit $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ vermessenen IRMOF-3 Elektrode ist die erhaltene Stromdichte etwas geringer. Der Oxidationspeak liegt bei 1.28 V , bei -0.674 V ist ein ange deuteter Reduktionspeak zu erahnen. Somit zeigt die Verringerung der Vorschubgeschwindigkeit noch keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktionsabläufe an der IRMOF-3 Elektrode.

Wird das Cyclovoltammogramm mit $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ als Vorschubgeschwindigkeit aufgenommen, lässt sich eine ähnliche Stromdichte wie bei dem Standardcyclovoltammogramm erkennen. Die Oxidations- wie auch Re-

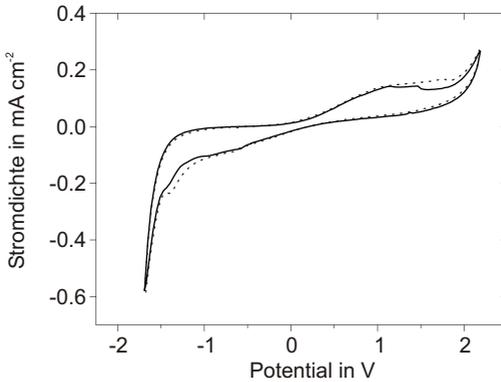


Abbildung 5.6:

Cyclovoltammogramme von IRMOF-3 im Dunkeln (durchgezogene Linie), sowie unter Belichtung (gepunktete Linie) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen.

duktionspeaks sind jedoch jeweils zu niedrigeren Potentialen verschoben. Hierbei liegen die Peaks bei 1.13 V (Oxidation) und -0.86 V (Reduktion) für die unbelichtete Elektrode sowie bei 1.07 V (Oxidation) und -0.87 V (Reduktion) für die belichtete IRMOF-3 Elektrode.

Die mit $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ als Vorschubgeschwindigkeit gemessene IRMOF-3 Elektrode sticht aus den Messungen heraus. Hier besitzt das aufgenommene Cyclovoltammogramm deutlich ausgeprägte Redoxpeaks und weist unter Belichtung auch höhere Stromdichten als im Dunkeln auf. Der Oxidationspeak der unbelichteten Elektrode liegt bei 1.19 V , der Reduktionspeak bei -0.52 V . Für die belichtete Elektrode liegt der Oxidationspeak bei 1.23 V , als Reduktionspeak lassen sich zwei miteinander verwachsene Peaks bei -0.77 V sowie -0.52 V erkennen.

Somit lässt sich für die IRMOF-3 Elektroden festhalten, dass deren Elektrodenreaktionen hauptsächlich kinetischer Art sind, da sich die drei Cyclovoltammogramme für 100 , 50 und $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ nur geringfügig voneinander unterscheiden. Erst bei sehr geringen Vorschubgeschwindigkeiten von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ lässt sich eine deutlicherere Ausprägung der

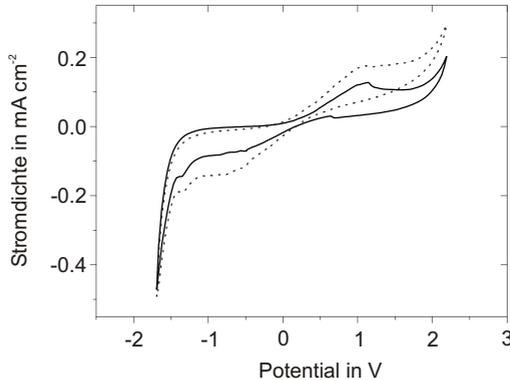


Abbildung 5.7:

Cyclovoltammogramme von IRMOF-3 im Dunkeln (durchgezogene Linie), sowie unter Belichtung (gepunktete Linie) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen.

Redoxpeaks sowie eine erhöhte Stromdichte erkennen. Auffällig ist die deutliche Ausprägung des Reduktionspeaks, der in den anderen Cyclovoltammogrammen nur schwach ausgeprägt erschienen ist. Somit scheint eine Reduktion der Zink-Ionen im Cluster längere Zeit zur Reaktion zu benötigen und kann daher nicht unter kinetisch kontrollierten Bedingungen ablaufen.

Die Cyclovoltammogramme des direkten Vergleichs der unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten im Dunkeln in Abbildung 9.10 sowie unter Belichtung in Abbildung 9.11 finden sich im Anhang. Hierbei fällt bei den unbelichteten IRMOF-3 Elektroden in Abbildung 9.10 auf, dass die Oxidation bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ am stärksten ausgeprägt ist. Die Reduktion hingegen läuft erst bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten unter Erhöhung der Stromdichte ab. Unter Belichtung zeigt erneut nur das Cyclovoltammogramm, das bei den geringsten Vorschubgeschwindigkeiten aufgezeichnet wurde eine deutlich Ausprägung beider Redoxpeaks. Anders als im MOF-5 scheinen die Redoxprozesse im IRMOF-3 bei geringen Messgeschwindigkeiten zu domi-

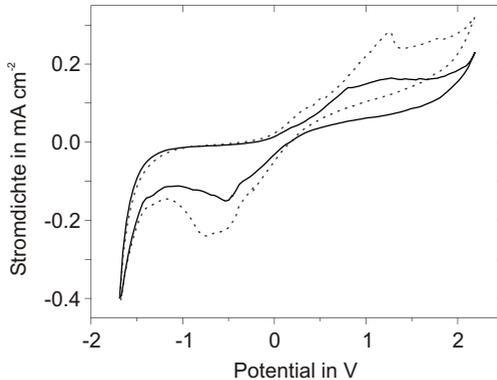


Abbildung 5.8:

Cyclovoltammogramme von IRMOF-3 im Dunkeln (durchgezogene Linie), sowie unter Belichtung (gepunktete Linie) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen.

nieren und die bei höheren Reaktionsgeschwindigkeiten stattfindenden und dominierenden Elektronentransferprozesse werden überlagert.

5.3 Impedanzmethoden

Mott-Schottky-Analyse

Auch für IRMOF-3 fand eine Mott-Schottky-Analyse statt. In Abbildung 6.7 ist ein Mott-Schottky-Diagramm eines IRMOF-3 dargestellt. Es zeigt die für n-Halbleiterartige Materialien typische Steigung auf. Auch hier konnten die gemessenen Impedanzdaten mithilfe des parallel geschalteten Ersatzschaltbildes simuliert werden. Bei der Extrapolation der erhaltenen Gerade wird für das Flachbandpotential E_{fb} bei -2.375 V ein Schnittpunkt mit der Abszisse erhalten. Gegen das Vakuum ergibt sich ein Wert von 2.715 eV .

Die Abweichung dieses Wertes zu dem für MOF-5 erhaltenen Wert um 0.07 eV zeigt die Ähnlichkeit der beiden MOFs trotz des funktionalisierten Linkers auf. Somit lässt sich schlussfolgern, dass sich die Lage des

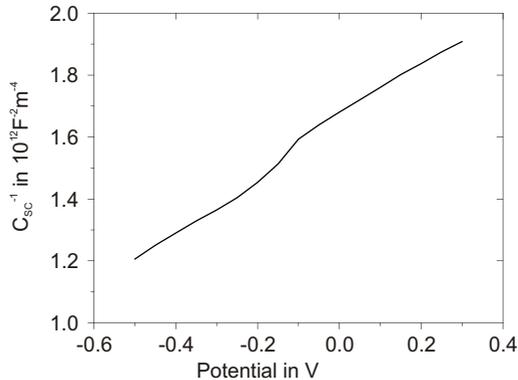


Abbildung 5.9:

Impedanzdaten einer IRMOF-3 Elektrode in der Mott-Schottky-Darstellung bei der Standardfrequenz von 1 kHz aufgetragen.

Leitungsbandes durch eine geringe Linkerfunktionalisierung kaum ändert.

Analog zu den MOF-5 Proben wird eine Veränderung der Steigung in Abbildung 5.10 festgestellt, sobald bei höheren Frequenzen gemessen wird. Hier schlägt der n-halbleitende Typ in einen p-halbleitenden Typ um. Auch hier liegt die Vermutung der Ausbildung von zinkbasierten Oberflächenspezies an der Elektrodenoberfläche nahe, da die SBU die gleiche wie beim MOF-5 ist. Gerade wegen der geringeren Redoxstabilität des IRMOF-3 ist dies wahrscheinlich. Eine Frequenzabhängigkeit der Kapazitätsmessungen konnte ebenfalls festgestellt werden. Diese bewegen sich jedoch in der gleichen Größenordnung und treten nicht so gravierend in Erscheinung wie bei den vermessenen MOF-5 Proben.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Auch aus den IRMOF-3 Filmen wurden analog zu MOF-5 erste Solarzellen hergestellt und vermessen. Die Darstellung der gewonnenen Impedanzdaten ergibt sich im Nyquist-Diagramm in Abbildung 5.11. Zur besseren Orientierung wurden, wie schon in vorangegangenen Darstellungen, die

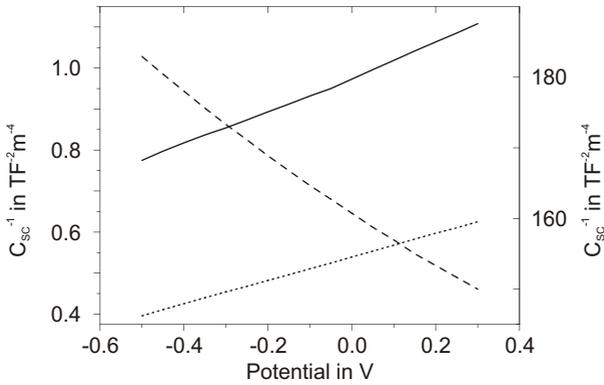


Abbildung 5.10:

Impedanzdaten von IRMOF-3 Elektroden in der Mott-Schottky-Darstellung bei verschiedenen Frequenzen aufgenommen. Hierbei stellt die durchgezogene Linie eine Frequenz von 1 kHz dar, die gepunktete Linie eine Messung bei einer Frequenz von 100 Hz sowie die gestrichelte Linie eine Messung bei einer Frequenz von 10 kHz, abzulesen an der sich rechts befindlichen Skala.

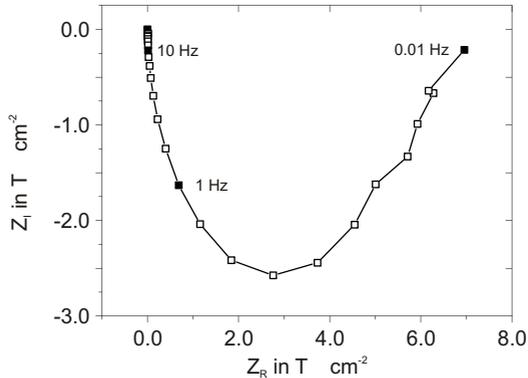


Abbildung 5.11:

Nyquist-Diagramm einer Solarzelle mit IRMOF-3 als Photoanode.

erhaltenen Messpunkte bei 10 mHz, 1 Hz sowie 10 Hz markiert. Als Serienwiderstand R_S wurden 965Ω verzeichnet. Auch hier wird deutlich, dass der Zellaufbau bzw. die Filmaufbringung nicht ideal ist, da sich der Serienwiderstand im Mittel für den Elektrolyten, das Kabel sowie das Substrat auf ca. 15Ω beläuft. Daher wird der Widerstand durch einen suboptimalen Kontakt zwischen Film und Substrat durch beispielsweise Ausbildung von „Löchern“, die sich in der Zelle mit Elektrolyt füllen und schließlich als Rekombinationszentren dienen, enorm erhöht⁴⁸. Zur Simulation der in der Solarzelle ablaufenden Prozesse konnte das in Abbildung 4.21 eingeführte Ersatzschaltbild ebenfalls verwendet werden. Somit gibt es zwei wesentliche Elektronentransportreaktionen sowie zwei unebene Elektrodenoberflächen, an denen sich eine elektrochemische Doppelschicht ausbilden kann. Analog zum MOF-5 werden diese wahrscheinlich zunächst durch die Grenzschicht Film-Elektrolyt bestimmt. Somit beschreibt die erste der beiden Parallelschaltungen eines CPE mit einem Ohm'schen Widerstand den stattfindenden Elektronentransport an der inhomogenen Elektrodenoberfläche in Kontakt mit dem Elektrolyten. Die zweite, analog hierzu aufgebaute Parallelschaltung, wird erneut den Elektronentransport innerhalb der Filmstruktur beschreiben, die, analog

zu MOF-5, ebenfalls durch viele Korngrenzen und Inhomogenitäten gekennzeichnet ist. Somit ist eine Beschreibung des Elektronentransports entlang der Korngrenzen durchaus denkbar.

Der erreichte Füllfaktor der IRMOF-3 Zellen ergibt sich zu 30 %, die Effizienz von $1.11 \cdot 10^{-5}$ % ist wie bei den MOF-5 Zellen verschwindend gering.

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für IRMOF-3

Zusammenfassend betrachtet lässt sich zunächst die erstaunlich gute Stabilität des IRMOF-3 gegenüber Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu MOF-5 positiv erwähnen. Auch die kleinere optische Bandlückenenergie in Höhe von 2.86 eV, die im sichtbaren Bereich des Lichts liegt, scheint zunächst vielversprechend für photovoltaische Anwendungen. Auch die Möglichkeit, den IRMOF-3 über die solvothermale Synthese frei von Zinkoxidpartikeln zu erhalten, schlägt sich positiv nieder.

Allerdings zeigen sich die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung des IRMOF-3 als problematisch. So stellt sich die Redoxstabilität des IRMOF-3 als gering dar, im Vergleich zum MOF-5. Eine Adsorption von Farbstoffmolekülen, die die Absorption des Lichts unterstützen sollten, ist wegen der dichteren Struktur, die durch den funktionalisierten Linker resultiert, nicht möglich gewesen.

Der erreichte Füllfaktor wie auch die Effizienzen der IRMOF-3 Solarzellen zeigen ein weiteres großes Optimierungspotential auf. Neben einer neuen Methode zur Herstellung von dünnen MOF-Filmen sollten auch die verwendeten Komponenten der Solarzelle in Hinblick auf die Entwicklungen im Sektor der farbstoffsensibilisierten Solarzellen, optimiert werden. Wegen der Neigung zur Einkristallbildung des IRMOF-3 käme zur Dünnschichtherstellung z.B. die Layer-by-Layer-Technik, welche bei den in Kapitel 7 behandelten SURMOFs angewendet wurde, in Frage.

IRMOF-8

Mit einer theoretisch berechneten Bandlücke von 2.83 eV^{16} scheint auch der IRMOF-8 ein interessantes Material für Photoanoden in Injektions-solarzellen darzustellen. Daher wurde dieser MOF ebenfalls auf seine optoelektronischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht, sowie sein Einsatz als Photoanode in einer Solarzelle getestet. Analog zum IRMOF-3 fand hier ebenfalls keine Farbstoffadsorption wegen des raum-einnehmenden Linkermoleküls statt.

Der IRMOF-8 befindet sich zwar in der isoretikulären Gruppe zu MOF-5, jedoch findet bei diesem, anders als bei den Terephthalsäurebasierten MOF-5 und IRMOF-3, 2,6-Naphthalendicarbonat als Linkermolekül Verwendung. Da IRMOF-8 analog zu IRMOF-3 ebenfalls zur Ausbildung großer Einkristalle neigt, ließ sich auch hier kein Erfolg in der mikrowellenunterstützten Filmkristallisation feststellen.

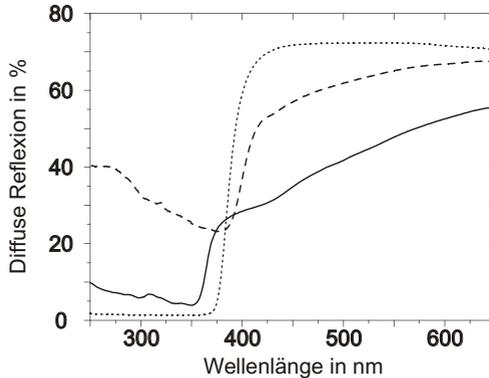


Abbildung 6.1:

UV-Vis Spektren im Vergleich von IRMOF-8 Pulver (durchgezogene Linie), von Zinkoxid (gepunktete Linie) sowie von 2,6-Naphthalendicarbonsäure (gestrichelte Linie) in diffuser Reflexion aufgenommen. Die Bandkante des IRMOF-8 liegt bei 364 nm.

6.1 Optische Eigenschaften

Analog zu den bereits vorgestellten MOFs wurde IRMOF-8 ebenfalls auf seine optoelektronischen Eigenschaften mithilfe der UV-Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Zunächst wird auf das charakteristische Reflektionsspektrum eines IRMOF-8 eingegangen. Dieses wird mit den aufgezeichneten Spektren von Zinkoxid wie auch dem als Feststoff vorliegenden Linker verglichen. Die Fluoreszenzspektroskopie erlaubt erneut eine Interpretation der Lage und Struktur von elektronisch angeregten Zuständen.

UV-Vis Spektroskopie

In dem UV-Vis Spektrum von IRMOF-8 in Abbildung 6.1 wird der betrachtete MOF mit einem Zinkoxidpulverspektrum sowie einem Spektrum des verwendeten Linkermoleküls, der 2,6-Naphthalendicarbonsäure verglichen. Hierbei fällt auf, dass IRMOF-8 eine Absorptionskante mit

leichter Steigung aufweist. Deren Mittel liegt bei 364 nm, was 3.41 eV entspricht. Bei Anlegen einer Tangente an den Wendepunkt der Bandkante wird eine Wellenlänge von 354 nm erhalten, was über $E = h \cdot \nu$ mit $\nu = \frac{c}{\lambda}$ in etwa 3.50 eV als Größe der optischen Bandlücke entspricht. Die Verwendung des Tauc-Plots aus den Reflektionsdaten ergibt, wie bereits beim IRMOF-3 bemerkt, ein abweichendes Ergebnis von 3.42 eV. Diesem ist wegen der höheren Genauigkeit eine höhere Wertigkeit zuzusprechen, als die Werte, die aus einer Abschätzung aus den Reflektionsspektren resultieren.

Erneut ist, wie bei den bereits diskutierten MOFs eine deutliche Abnahme der Grundreflektivität bis zum Erreichen der Bandkante zu verzeichnen. Bei IRMOF-8 ist dieses Phänomen ausgeprägter als beim MOF-5 oder IRMOF-3. Neben den bereits bei MOF-5 in Unterabschnitt 4.1.1 diskutierten Wechselwirkungen zwischen den Linkermolekülen und den Zink-Oxo-Clustern, die sich häufig wie Zinkoxidquantenpunkte verhalten, deutet ein solcher Abfall vor der Bandkante häufig auch auf das Vorliegen eines indirekten Halbleiters hin. Die Auswertung der erhaltenen Bandlückenenergie zeigte jedoch keinen Unterschied in der Anwendung des Tauc-Plots auf einen direkten oder indirekten Halbleiter.

Im Vergleich zu dem ebenfalls in Abbildung 6.1 aufgetragenen Reflektionsspektrum von Zinkoxid fällt auf, dass die Bandkante des IRMOF-8 sich gerade um 20 nm von der des Zinkoxids bei 385 nm unterscheidet. Anhand dieser ersten Ergebnisse lässt sich vermuten, dass sich IRMOF-8 wahrscheinlich erfolgreich als halbleitendes Photoanodenmaterial einsetzen lässt.

Verglichen mit den Linkerabsorptionskanten der anderen MOFs liegt die Kante der 2,6-Naphthalendicarbonsäure mit einem Mittelwert von 400 nm ebenfalls sehr nah an denen der IRMOF-8 und des Zinkoxides. Wie schon beim IRMOF-8 beobachtet, weist die Linker-Absorptionskante ebenfalls eine Steigung auf. Der angegebene mittlere Wert von 400 nm deutet auf eine Absorption von violetter bis blauer Licht hin. Dies entspricht der Komplementärfarbe der schwach dunkelgelben 2,6-Naphthalendicarbonsäure. Des Weiteren resultiert die Lage der Absorptionskante aus dem größeren chromophoren System des NDC-Linkers. Ausführlichere Diskussionen zur Wechselwirkung der Linker mit den Zink-Oxo-

Clustern sowie deren Auswirkung auf die erhaltenen Reflektionsspektren finden sich in Unterabschnitt 4.1.1 und sollen hier nicht wiederholt werden.

Fluoreszenzspektroskopie

Analog zu den bereits diskutierten Fluoreszenzspektren vom IRMOF-3 sowie MOF-5, sind auch die erhaltenen Spektren für den IRMOF-8 sehr vielschichtig und nicht eindeutig zu interpretieren. Zunächst soll das in Abbildung 6.2 abgebildete Fluoreszenzanregungs- und Fluoreszenzemissionsspektrum des IRMOF-8 erläutert werden. Die Anregungswellen-

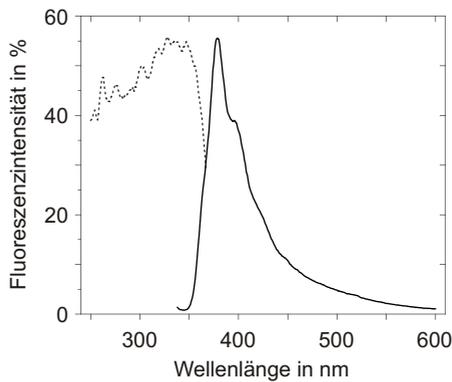


Abbildung 6.2:

Fluoreszenzanregungs- (gepunktete Linie) sowie Fluoreszenzemissionsspektrum (durchgezogene Linie) von IRMOF-8 bei 550 V Detektorintensität aufgenommen. Die Anregungswellenlänge beträgt 327 nm, die Emissionswellenlänge 379 nm.

länge für die Emission des IRMOF-8 wurde bei 327 nm gewählt. Dies entspricht dem Peak mit der höchsten Intensität im ebenfalls gezeigten Anregungsspektrum des MOFs. Der Emissionspeak ist, im Vergleich zu den Fluoreszenzemissionen der anderen untersuchten MOFs, sehr scharf und besitzt ein eindeutig definiertes Maximum bei 379 nm. Mit der verwendeten Anregungswellenlänge von 327 nm wird die höchste Intensität

erreicht. Deutlich zu erkennen ist ebenfalls eine Schulter bei 395 nm. Die Lage der Schulter erinnert an die Lage des postulierten Emissionspeaks von MOF-5¹. Das Auftreten der Schulter am Fluoreszenzmissionspeak würde in flüssiger Phase auf eine Agglomeration von Molekülen hindeuten. Da die Proben jedoch als Festkörper vermessen wurden, ließe sich hier die Ausbildung eines Zwischenniveaus postulieren, die auf die Wechselwirkung zwischen den Zink-Oxo-Clustern mit den Linkermolekülen hindeutet. Wie in Abbildung 6.3 erkennbar, fluoresziert die Naphthalendicarbonsäure im festen Zustand bei 460 nm. Auch der erhaltene Emissionspeak ist sehr breit und lässt keine Option offen, um Rückschlüsse auf mögliche Zwischenniveaus zu ziehen. Daher wirkt die Erklärung für

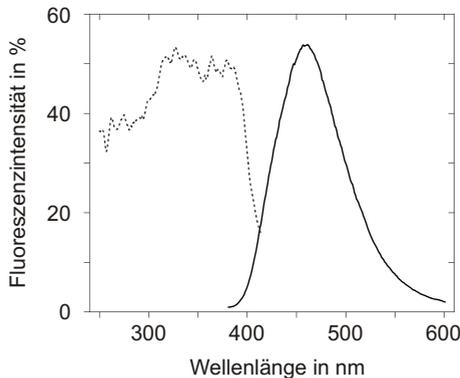


Abbildung 6.3:

Fluoreszenzanregungs- (gepunktete Linie) sowie Fluoreszenzemissionsspektrum (durchgezogene Linie) von 2,6-Naphthalendicarbonsäure bei 500 V Detektorintensität aufgenommen. Die Anregungswellenlänge beträgt 327 nm, die Emissionswellenlänge 461 nm.

die Schulter am Emissionspeak des IRMOF-8 für eine Ausbildung von Zwischenniveaus als schlüssig. Bei anderen, in dieser Arbeit nicht näher behandelten MOFs, tritt dieses Phänomen bei der Fluoreszenzemission ebenfalls auf. Diese sind jedoch nicht zinkbasiert und besitzen, im Vergleich zu IRMOF-8, noch ausgedehntere π -Systeme.

6.2 Cyclovoltammetrie

Ebenso wie MOF-5 und IRMOF-3 wurden auch aus IRMOF-8 wie unter Abschnitt 3.4 beschrieben, Elektroden mit einer Fläche von 0.25 cm^{-2} hergestellt. Diese wurden ebenfalls in Dreielektrodenaufbau, der in Unterabschnitt 3.6.3 erläutert wurde, vermessen. Die Analyse der Cyclovoltammogramme bietet eine Möglichkeit auf Rückschlüsse zur Redoxstabilität sowie -aktivität der betreffenden MOF-Materialien, als auch Informationen zu an der Elektrode ablaufenden Reaktionen. Somit sei zunächst ein Cyclovoltammogramm von IRMOF-8 Elektroden erläutert, das unter Standardbedingungen aufgenommen wurde, im Anschluss daran sollen Cyclovoltammogramme diskutiert werden, bei denen die Vorschubgeschwindigkeit variiert wurde, um weiteren Gleichgewichtsreaktionen die Möglichkeit zur Reaktion zu ermöglichen.

In Abbildung 6.4 sind Cyclovoltammogramme von unbelichteten wie auch belichteten IRMOF-8 Elektroden dargestellt. Alle Proben zeigen die merkwürdige Ausformung des Cyclovoltammogrammes bei positiven Potentialen. Deutlich auffallend ist jedoch die Aktivitätssteigerung der Elektrode unter Belichtung, was durch eine Erhöhung der Stromdichte wie auch durch Ausbildung von Redoxpeaks aufgezeigt wird.

Der Reduktionspeak liegt bei $-0.9 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$. Diese Lage lässt sich gut mit den Literaturwerten für Zn^{2+} -Ionen korrelieren, die sich bei -0.8 V befinden würden. Oxidationspeaks wurden nicht eindeutig ausgebildet, allerdings lassen sich bei 1.17 V sowie 1.63 V andeutungsweise Oxidationspeaks erkennen. Durch die gesteigerte Stromdichte lässt sich auf eine verbesserte Lichtabsorption schließen. Im Vergleich zu den Terephthalsäure basierten Linkern sind in der Naphthalendicarbonsäure zwei Benzolringe miteinander verknüpft, was eine Ausdehnung des konjugierten π -Systems bedeutet.

Um mögliche von der Vorschubgeschwindigkeit abhängige Reaktionen erkennen zu können, wurden erneut Cyclovoltammogramme mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen. Diese wurden bei 100 , 50 sowie $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ im Dunkeln wie auch unter Belichtung aufge-

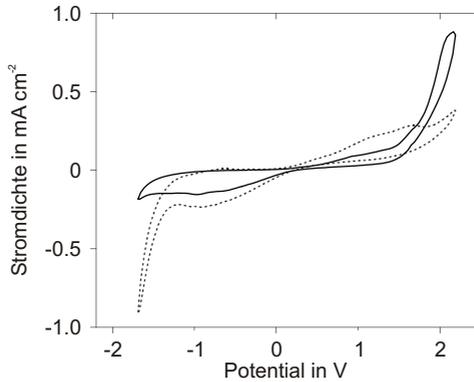


Abbildung 6.4:

Cyclovoltammogramm von IRMOF-8 im Dunkeln (durchgezogene Linie), sowie unter Belichtung (gepunktete Linie) bei $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommen.

zeichnet.

In Abbildung 6.5 ist die Änderung der Vorschubgeschwindigkeit im Dunkeln erkennbar. Hier fällt deutlich auf, dass die Reaktivität des MOFs zunimmt, je langsamer die Vorschubgeschwindigkeit ist. Während das bei $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgenommene Cyclovoltammogramm kaum Aktivität aufzeigt, zeigt bereits das mit halbiertes Vorschubgeschwindigkeit gemessene Cyclovoltammogramm eine deutliche Aktivitätssteigerung durch die erhöhte Stromdichte an. Hier werden mit schwacher Ausprägung die Redoxpeaks erhalten, die auch bei der belichteten Elektrode bei $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ erhalten wurden. Unter Belichtung in Abbildung 6.6 fällt jedoch die stärkere Ausprägung dieser auf. Die unbelichtete cyclovoltammetrische Messung mit $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ hebt sich besonders deutlich ab und zeigt nur noch andeutungsweise Oxidationspeaks bei 1.09 V wie 1.60 V auf, sowie einen breiten Reduktionspeaks bei -0.627 V . Unter Belichtung wird der extrem breite Reduktionspeak in zwei angedeutete Peaks aufgespalten, diese finden sich bei -0.976 V wie auch -0.539 V . Die Oxidation ist auch unter Belichtung nur schwach bei 1.11 V sowie 1.55 V ausgeprägt. Unter Belichtung zeigt die bei $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ vermes-

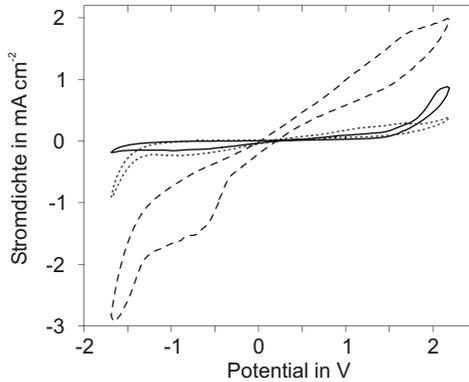


Abbildung 6.5:

Cyclovoltammogramm von IRMOF-8 im Dunkeln bei $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (durchgezogene Linie), bei $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (gepunktete Linie) sowie bei $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (gestrichelte Linie) aufgenommen.

sene IRMOF-8 Elektrode erneut eine geringe Stromdichte; dahingegen zeigen die Proben, die mit 50 wie $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ vermessen wurden kaum Unterschiede unter Belichtung auf.

Dieser Effekt lässt sich ebenfalls bei der analogen Testreihe von MOF-5 feststellen, da unter Belichtung der Unterschied zwischen den einzelnen Cyclovoltammogrammen weniger deutlich ausgeprägt ist, als im Dunkeln. Dies deutet auf eine Art Reaktivitätsgrenze der MOF-Elektroden hin. Bis zu einer Grenze lässt sich der Stoffumsatz steigern, bis dieser konstant bleibt und sich nicht weiter steigern lässt, da z.B. eine Sättigung an reaktiven Spezies eingetreten ist. Somit ist dies ein Indiz für das Vorliegen einer diffusionskontrollierten Reaktion, da der diffusionskontrollierte Massentransport ab einer bestimmten Konzentration nicht weiter steuerbar ist. Des Weiteren ist es ebenfalls denkbar, dass sich die Geschwindigkeit der Elektronendiffusion in den Elektroden wegen zu vieler Defekte nicht mehr steigern lässt und somit auch keine höhere Stromdichte mehr verzeichnet werden kann.

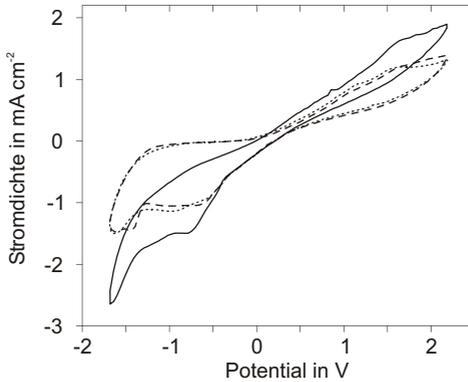


Abbildung 6.6:

Cyclovoltammogramm von IRMOF-8 unter Belichtung bei $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (durchgezogene Linie), bei $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (gepunktete Linie) sowie bei $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (gestrichelte Linie) aufgenommen.

6.3 Impedanzmethoden

Mott-Schottky-Analyse

Analog zu den bisher diskutierten MOFs wurde auch für IRMOF-8 eine Mott-Schottky-Analyse vorgenommen. In Abbildung 6.7 ist das Mott-Schottky-Diagramm, das unter Standardbedingungen bei 1 kHz in einem Bereich von -300 mV bis 500 mV aufgenommen wurde, dargestellt. Das Anfitzen der gemessenen Impedanzdaten an das Ersatzschaltbild eines Kondensators und Ohm'schen Widerstands in paralleler Schaltung sowie dem seriellen Ohm'schen Widerstand in Serie zu diesem Element wird eine gerade Linie erhalten. Das Ersatzschaltbild dient zur Datenanpassung und das resultierende Diagramm aus dieser stimmt mit der Mott-Schottky-Gleichung überein.

Eine Extrapolation der Geraden ergibt einen Schnittpunkt bei -1.817 V mit der Abszisse für das Flachbandpotential E_{fb} , dieses Potential ergibt einen Wert von 3.083 eV gegen das Vakuum für die untere Leitungsbandkante des IRMOF-8. Auch beim IRMOF-8 ist, analog zu den bereits dis-

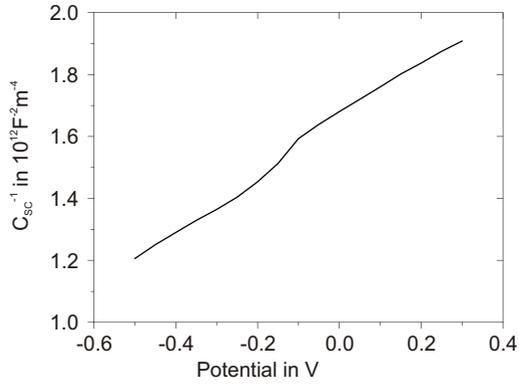


Abbildung 6.7: Mott-Schottky-Darstellung der Impedanzdaten für IRMOF-8 bei einer Frequenz von 1 kHz aufgenommen.

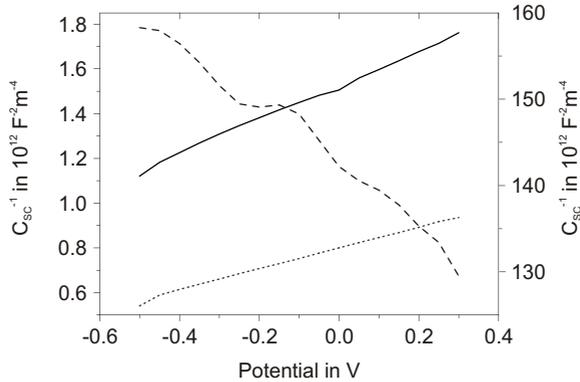


Abbildung 6.8: Mott-Schottky-Darstellung der Impedanzdaten für IRMOF-8 bei einer Frequenz von 1 kHz (durchgezogene Linie), 100 Hz (gepunktete Linie) sowie 10 kHz (gestrichelt) aufgenommen.

kutierten MOF-5 und IRMOF-3, ein Wechsel von n- zu p-halbleitenden Verhalten bei hohen Frequenzen bei 10 kHz zu beobachten. Beide Mott-Schottky-Diagramme für die niedrigeren Frequenzen zeigen zwar eine Frequenzverschiebung auf, diese liegt jedoch noch innerhalb der gleichen Größenordnung. Hingegen liegt die inverse Kapazität des bei hohen Frequenzen aufgezeichneten Diagramms um zwei Größenordnungen höher. Auffällig ist auch die Abweichung von der Linearität. Hier wird eine Anhäufung der bereits bei MOF-5 vermuteten Oberflächenspezies erkennbar. Diese können durch eine verstärkte Inhomogenität der Oberfläche zustande kommen, da die IRMOF-8 Synthese nur Einkristalle, analog zu IRMOF-3, und keine Pulver wie MOF-5 ergibt. Durch die Ausbildung eines Plateaus bei ungefähr -200 mV lässt sich das Auftreten des sogenannten „fermi level pinning“ Effektes vermuten. Diese entstehen durch die Ausbildung von Oberflächenzuständen, die nicht im Halbleiter lokalisiert sind, sondern sich auf der Elektrodenoberfläche befinden.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Aus den IRMOF-8 Filmen wurden analog zu MOF-5 sowie IRMOF-3 Solarzellen hergestellt und vermessen. Die gemessenen Impedanzdaten ergeben sich zur Nyquist-Darstellung in Abbildung 6.9. Zur besseren Orientierung wurden, wie schon in vorangegangenen Darstellungen, die erhaltenen Messpunkte bei 10 mHz, 1 Hz sowie 10 Hz markiert. Als Serienwiderstand R_S wurden 904 Ω verzeichnet. Auch hier wird deutlich, dass der Zellaufbau bzw. die Filmaufbringung wie schon bei den bereits diskutierten MOF-Filmen nicht ideal ist, da sich der Serienwiderstand im Mittel für den Elektrolyten, das Kabel sowie das Substrat auf ca. 15 Ω beläuft. Daher wird der Widerstand durch einen suboptimalen Kontakt zwischen Film und Substrat durch beispielsweise Ausbildung von „Löchern“, die sich in der Zelle mit Elektrolyt füllen und schließlich als Rekombinationszentren dienen, enorm erhöht⁴⁸.

Zur Simulation der in der Solarzelle ablaufenden Prozesse konnte das in Abbildung 4.21 eingeführte Ersatzschaltbild ebenfalls verwendet werden. Somit gibt es zwei wesentliche Elektronentransportreaktionen sowie zwei unebene Elektrodenoberflächen, an denen sich eine elektroche-

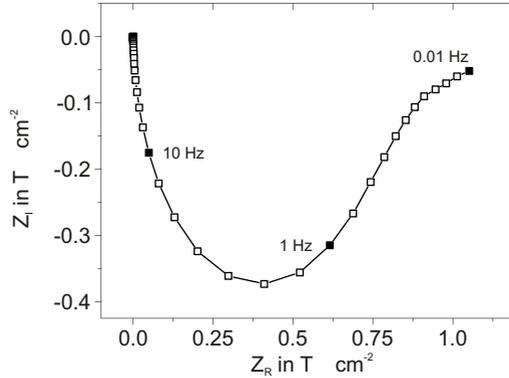


Abbildung 6.9:

Darstellung der gemessenen Impedanzdaten im Nyquistdiagramm. Die Messpunkte bei Frequenzen von 0.01 Hz, 1 Hz und 10 Hz wurden zur besseren Orientierung markiert.

mische Doppelschicht ausbilden kann. Analog zum MOF-5 werden diese wahrscheinlich zunächst durch die Film-Elektrolyt-Grenzschicht bestimmt. Somit beschreibt die erste der beiden Parallelschaltungen eines CPEs mit einem Ohm'schen Widerstand den stattfindenden Elektronentransport an der inhomogenen Elektrodenoberfläche in Kontakt mit dem Elektrolyten. Die zweite, analog hierzu aufgebaute Parallelschaltung, beschreibt den Elektronentransport innerhalb der Filmstruktur, der, analog zu MOF-5, ebenfalls durch viele Korngrenzen und Inhomogenitäten gekennzeichnet ist. Somit ist eine Beschreibung des Elektronentransports entlang der Korngrenzen durchaus denkbar.

Der erreichte Füllfaktor der IRMOF-8 Zellen ergibt sich zu 18.7 %, die Effizienz von $1.58 \cdot 10^{-5}$ % ist wie bei den MOF-5 Zellen verschwindend gering.

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse für IRMOF-8

Die über DFT-Berechnungen postulierte Größe der Bandlücke von 2.83 eV^{16} konnte für den IRMOF-8 experimentell nicht bestätigt werden. Die Größe der optischen Bandlücke ergab sich zu 3.42 eV . Somit liegt diese zwischen den experimentell bestimmten Bandlücken für MOF-5 und IRMOF-3, ein Einsatz dieses MOFs als Anode für photovoltaische Anwendungen würde sich bei erfolgreicher Farbstoffsensibilisierung anbieten.

Die Kombination der bestimmten optischen Bandlücke mit der über das Mott-Schottky-Diagramm bestimmte unteren Leitungsbandkante von 3.083 eV , ergibt die Lage der oberen Valenzbandkante bei -0.337 eV .

Trotz dieser vielversprechenden Ergebnisse der optoelektronischen wie elektrochemischen Analysen zeigt IRMOF-8 im Einsatz als Photoanode von Injektionssolarzellen in der elektrochemischen Impedanzspektroskopie die schlechteste Effizienz aller bereits diskutierten MOFs.

SURMOFs

Die Charakterisierung der Eigenschaften der SURMOFs entstand in Kooperation mit dem Arbeitskreis Fischer, Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum. Auch wenn die Abhandlung dieser einzigartigen Schichten aus der Arbeit hervorsticht, sollten diese ebenfalls diskutiert werden, da der Schichtaufbau der SURMOFs unter Einsatz eines 2,5-Di(4-carboxyphenylethynyl)-1,4-dimethoxybenzol-Linkers (im folgenden OPE-Linker) gelang. Auch die Synthese eines bulk-Zn-basierten MOFs mit diesem Linker war erfolgreich.

Die Charakterisierung der SURMOFs konnte nur eingeschränkt stattfinden. So konnten weder Fluoreszenzmessungen noch elektrochemische Impedanzmessungen an einem Solarzellenaufbau vorgenommen werden, da die Fläche der SURMOF-Filme zu klein gewesen ist.

7.1 Optische Eigenschaften

UV-Vis Spektroskopie

Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften der SURMOF-Filme konnte nur die Reflektionsspektroskopie herangezogen werden. In Abbildung 7.1 sind die UV-Vis Spektren der kupferbasierten SURMOFs zusammengestellt. Hierbei resultiert die Reflektivität des $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs auf einem sulfonatfunktionalisierten ITO-Substrat in einem sehr breiten, undefinierten Peak, dessen Maximum bei 483 nm liegt. Analog zu den bisher vermessenen MOF-Pulverproben werden nun die SURMOF-Filme in diffuser Reflektion vermessen, da sie für Transmissionsmessungen nicht mehr ausreichend transparent sind. Sobald der OPE-Linker in den SURMOF eingebracht wird, ist eine stärkere sowie schärfere Absorption in den Spektren zu beobachten. Das Maximum liegt in diesen Spektren bei 454 nm, bei 429 nm ist eine Absorptionskante erkennbar. Die Extrapolation dieser zur Abszisse ergibt sich in einer Wellenlänge von 406 nm.

Auffällig an den UV-Vis Spektren ist der Einfluss der jeweiligen Substratfunktionalisierung, sobald das (ndc)(dabco)-System als Layer verwendet wird. Die $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{20}[\text{Cu}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{20}$ SURMOFs zeigen unterschiedliche Reflektionsintensitäten an. Der kupferbasierte SURMOF auf dem aminofunktionalisierten Substrat weist hierbei eine geringere Intensität auf als der kupferbasierte SURMOF auf dem sulfonatfunktionalisierten ITO-Substrat. Entgegen dazu weisen beide $[\text{Cu}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs die gleiche Reflektionsintensität sowie -peaklage auf. Zur Verdeutlichung wurde daher eines der Spektren in grau dargestellt. Aus diesem Vergleich lässt sich also schlussfolgern, dass die Substratfunktionalisierung auf die (ndc)(dabco)-Schichten einen Einfluss hat.

Bevor auf die erhaltenen UV-Vis Spektren der zinkbasierten SURMOFs eingegangen wird, soll das UV-Vis Spektrum für das Kaliumsalz des verwendeten neuartigen OPE-Linker diskutiert werden.

Das 2,5-Di(4-carboxyphenylethynyl)-1,4-dimethoxybenzol-Kaliumsalz in Abbildung 7.2 weist eine deutliche Absorptionskante bei 395 nm auf. Diese besitzt eine leichte Steigung, wie bereits bei Linkern mit ausge-

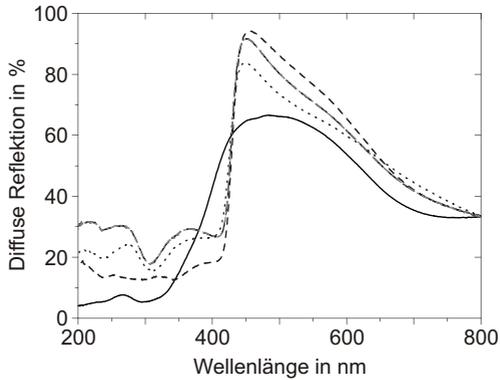


Abbildung 7.1:

UV-Vis Spektren kupferbasierter SURMOF-Filmen: durchgezogene Linie: $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ auf sulfonatfunktionalisiertem Substrat, gepunktete Linie: $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{20}[\text{Cu}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{20}$ auf aminofunktionalisiertem Substrat; gestrichelte Linie: $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{20}[\text{Cu}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{20}$ auf sulfonatfunktionalisiertem Substrat, in grau dargestellt: $[\text{Cu}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ auf sulfonatfunktionalisiertem Substrat, Stricht-Punkt-Linie: $[\text{Cu}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ auf aminofunktionalisiertem Substrat. Die Messungen erfolgten in diffuser Reflexion.

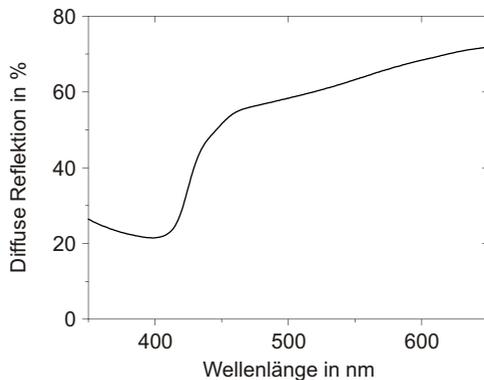


Abbildung 7.2:

UV-Vis Spektrum des 2,5-Di(4-carboxyphenylethynyl)-1,4-dimethoxybenzol-Kaliumsalzes. Die Messung des Pulvers erfolgte in diffuser Reflektion.

dehnteren π -Elektronensystem festgestellt. In Abbildung 7.3 sind die Reflektionsspektren der zinkbasierten SURMOFs dargestellt. Auch bei diesen lässt sich analog zu den kupferbasierten SURMOFs eine Abhängigkeit der Intensität von der Substratfunktionalisierung bei Aufwachsen der $[\text{Zn}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{20}$ Schicht auf den $[\text{Zn}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{20}$ Layer feststellen. Diese ist jedoch umgekehrt zu der Intensitätsverschiebung, die bei den kupferbasierten SURMOFs erhalten wurde.

In den Reflektionsspektren lässt sich deutlich eine Absorptionskante bei einem Mittelwert von 337 nm erkennen. Das Maximum der Kurven liegt bei 372 nm. Eine Extrapolation der Absorptionskante ergibt sich zu 306 nm. Im Vergleich zu den kupferbasierten Systemen ist solch eine Verschiebung von 100 nm doch recht erstaunlich. Diese zeigt auf, dass die optischen Eigenschaften der SURMOFs nicht ausschließlich von den eingesetzten Linkern resultieren, sondern dass auch die SBUs einen wesentlichen Einfluss besitzen. Wäre dies nicht der Fall, müssten die Reflektionsspektren unabhängig vom eingesetzten Metallcluster sehr ähnlich sein.

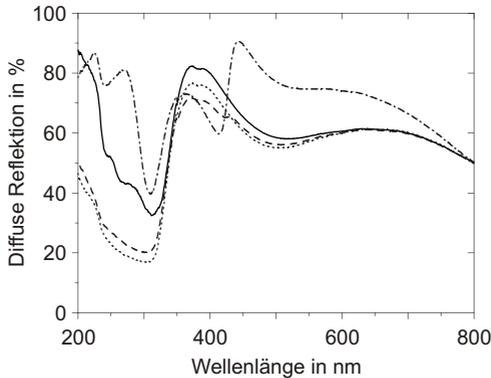


Abbildung 7.3:

UV-Vis Spektren zinkbasierter SURMOF-Filme. Durchgezogene Linie: $[\text{Zn}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{20}[\text{Zn}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{20}$ auf aminofunktionalisiertem Substrat; gepunktete Linie: $[\text{Zn}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{20}[\text{Zn}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{20}$ auf sulfonatfunktionalisiertem Substrat; gestrichelte Linie: $[\text{Zn}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ auf aminofunktionalisiertem Substrat; Strich-Punkt-Linie: $[\text{Zn}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ auf sulfonatfunktionalisiertem Substrat. Die Messungen erfolgten in diffuser Reflexion.

Der $[\text{Zn}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOF auf dem sulfonatfunktionalisiertem ITO Substrat in Abbildung 7.3 zeigt deutlich eine Verunreinigung mit einem Anteil an Kupfer auf. Dies ist an dem abweichenden Maximum bei 445 nm erkennbar, wie es sonst nur bei den kupferbasierten SURMOFs auftritt. Hier besteht die Möglichkeit, dass der Beschichtungsreaktor nicht vollständig von einer vorher verwendeten Kupfersalzbeseitigungslösung gereinigt wurde. Die Verunreinigung führt auch zu einer weiteren hypsochromen Verschiebung der sonst erhaltenen Absorptionskante für zinkbasierte SURMOFs.

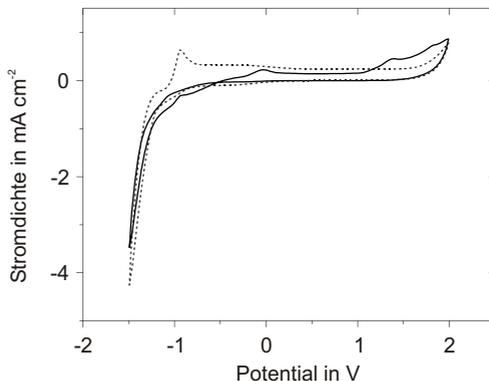


Abbildung 7.4:

Cyclovoltammogramm eines $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs auf aminofunktionalisiertem Substrat, mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgezeichnet.

7.2 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme sollen ebenfalls wie bei den UV-Vis Spektren verfahren, nach den kupfer- und zinkbasierten SURMOFs voneinander getrennt diskutiert werden.

Beginnend mit den kupferbasierten SURMOFs ist in Abbildung 7.4 das Cyclovoltammogramm eines $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs dargestellt. Im Dunkeln fallen zwei Oxidationspeaks bei 1.38 V sowie -0.031 V auf. Ein Redoxpeak ist nicht auszumachen. Unter Belichtung scheint ebenfalls keine Reduktion stattzufinden, bei -0.935 V erscheint jedoch ein ausgeprägter Oxidationspeak.

Wird dieses Cyclovoltammogramm mit dem Cyclovoltammogramm in Abbildung 7.5 vergleichen, fällt die gesteigerte Aktivität auf. Dies ist der ausschließlichen Verwendung des OPE-Linkers zuzuschreiben, es handelt sich um das Cyclovoltammogramm des $[\text{Cu}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs. Im Dunkeln wie auch unter Belichtung finden Redoxreaktionen statt. Diese lassen sich, ähnlich wie beim vorangehend diskutierten SURMOF

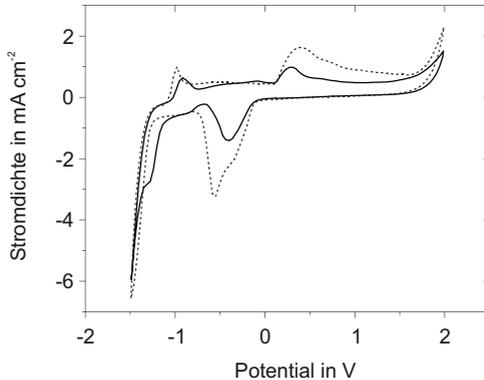


Abbildung 7.5:

Cyclovoltammogramm eines $[\text{Cu}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs auf sulfonatfunktionalisiertem Substrat, mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgezeichnet.

gut zu Redoxvorgängen von Kupferspezies zuordnen. So liegt im Dunkeln bei -0.401 V ein Reduktionspeak vor, erneut erscheinen zwei Oxidationspeaks bei 0.28 V wie auch -0.919 V . Unter Belichtung nimmt die Stromdichte der Peaks und somit die Redoxaktivität zu. Der Reduktionspeak findet sich bei -0.549 V , die beiden Oxidationspeaks bei 0.378 V sowie -0.978 V . Im Vergleich zur unbelichteten Elektrode haben sich die Peakmaxima leicht verschoben.

Bei den zinkbasierten SURMOFs ließen sich ebenfalls höhere Stromdichten bei Verwendung des OPE-Linkers erzielen. Allerdings ist bei dieser SURMOF-Art auch eine Abhängigkeit der Substratfunktionalisierung aufgefallen.

Zunächst soll aber auf das erhaltene Cyclovoltammogramm eines $[\text{Zn}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs, das in Abbildung 7.6 dargestellt ist, eingegangen werden. Bereits im Dunkeln wird ein Oxidationspeak bei 0.775 V sowie ein Reduktionspeak bei -0.325 V detektiert. Unter Belichtung erhöht sich die Stromdichte und der Oxidationspeak befindet sich bei 1.21 V und der Reduktionspeak bei -0.625 V . Die Lage der Redoxpeaks

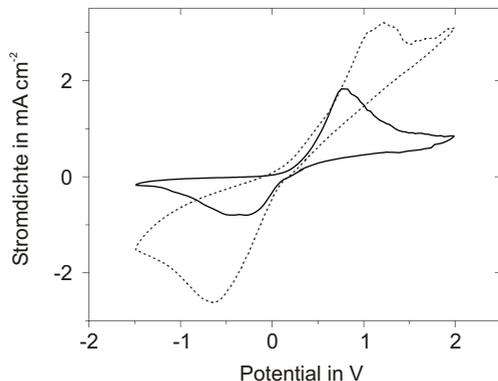


Abbildung 7.6:

Cyclovoltammogramm eines $[\text{Zn}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs auf sulfonatfunktionalisiertem Substrat, mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgezeichnet.

unter Belichtung erinnert sehr an die Redoxpeaklagen bei MOF-5. Somit kann hier die Überlegung angestellt werden, ob die ausgebildeten Zink-Oxo-Cluster für die elektrochemischen Eigenschaften verantwortlich sind.

In Abbildung 7.7 ist das Cyclovoltammogramm eines $[\text{Zn}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs dargestellt, der auf ein aminofunktionalisiertes Substrat aufgewachsen wurde. In diesem Cyclovoltammogramm ist keine Redoxaktivität erkennbar, auch die Stromdichte ist im Vergleich zu den anderen SURMOF-Cyclovoltammogrammen sehr gering. Im Gegensatz hierzu steht das in Abbildung 7.8 dargestellte Cyclovoltammogramm eines auf sulfonatfunktionalisiertem ITO-Substrat aufgebrachten $[\text{Zn}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOF. Dieser zeigt im Dunkeln bereits eine Redoxaktivität, wobei der Oxidationspeak bei 1.2 V und der Reduktionspeak bei -0.537 V liegt. Unter Belichtung bildet sich ein zweiter Oxidationspeak bei 0.59 V aus, der bereits im Dunkeln sichtbare Oxidationspeak verschiebt sich etwas zu höheren Potentialen von 1.29 V. Auch eine Reduktionsreaktion bei -0.608 V ist erkennbar.

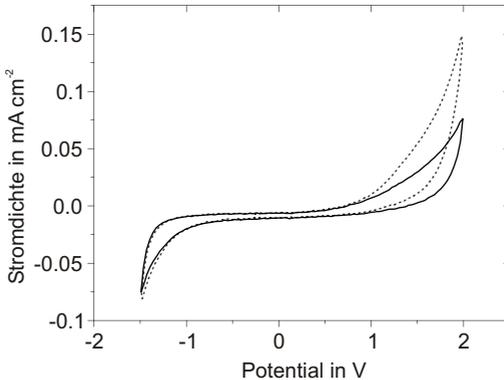


Abbildung 7.7:

Cyclovoltammogramm eines $[\text{Zn}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs auf aminofunktionalisiertem Substrat, mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgezeichnet.

Dass die elektrochemischen Eigenschaften der zinkbasierten SURMOFs so stark von der Substratfunktionalisierung abhängt, ist erstaunlich. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte in der unterschiedlichen Natur der Endgruppen bei der Funktionalisierung bestehen. So sind die Aminogruppen verhältnismäßig unpolar und daher kann zwischen der ersten Schicht an Metallkationen und ebendiesen Gruppen eine zu schwache Wechselwirkung entstehen, als dass die Kationen sich dort tatsächlich anlagern. Bei den Sulfonatgruppen hingegen ist eine tatsächliche negative Ladung vorhanden, die die Metallkationen anziehen wird und so auch stärkere Wechselwirkungen zwischen dieser Substratfunktionalisierung und der ersten Kationenmonolage entstehen. Somit wäre es denkbar, dass die Konnektivität des SURMOF-Films zum leitfähigen ITO-Substrat bei Aminofunktionalisierung gehemmt ist, wobei die Kommunikation und Verbindung bei der Sulfonatfunktionalisierung deutlich besser ausgebildet ist. Dies resultiert in der Annahme, dass der elektrische Kontakt des SURMOFs zu dem leitfähigen Substrat durch die Aminofunktionalisierung unterbrochen ist.

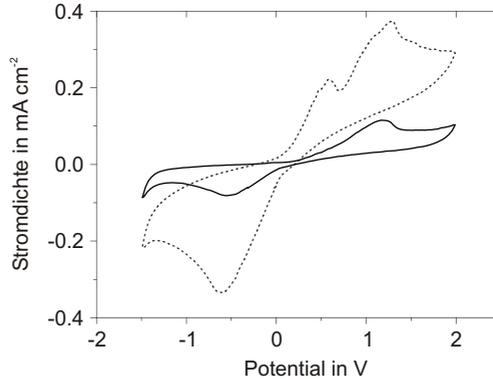


Abbildung 7.8:

Cyclovoltammogramm eines $[\text{Zn}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs auf sulfonatfunktionalisiertem Substrat, mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aufgezeichnet.

7.3 Impedanzmethoden

Von den SURMOF-Filmen konnten nur Mott-Schottky-Analysen aufgenommen werden, da die Filmfläche für eine Vermessung als Photoanode in einer Solarzelle zu klein war.

In Abbildung 7.9 ist das Mott-Schottky-Diagramm eines $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs aufgetragen. Es besitzt, analog zu den bereits diskutierten MOFs, eine n-typische Steigung und weist somit auf Elektronen als Majoritätsladungsträger hin.

Anders als bei den MOFs zeigt das SURMOF-Mott-Schottky-Diagramm eine leichte Ausbuchtung an und ergibt keine Gerade. Zur Auswertung der erhaltenen Mott-Schottky-Diagramme wurde jeweils nur der lineare Teil betrachtet. Es wurde eine Tangente an den Wendepunkt der Kurve gelegt, zur Abszisse extrapoliert und resultierte in einem Potential von -2.934 V , was einer unteren Leitungsbandkante von 1.966 eV entspricht.

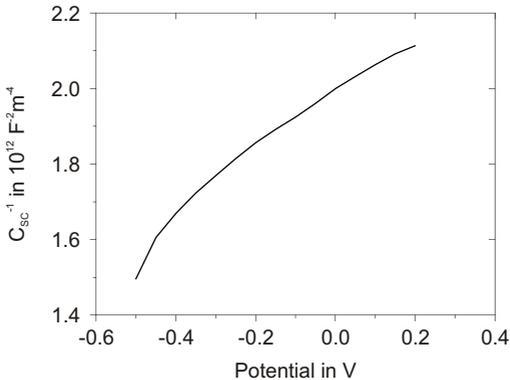


Abbildung 7.9:

Mott-Schottky-Diagramm eines $[\text{Cu}(\text{ndc})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs auf aminofunktionalisiertem Substrat.

In Abbildung 7.10 ist das Diagramm eines $[\text{Cu}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs aufgetragen. Bei den Startpotentialen zeigt es jedoch einen „Knick“, läuft aber schließlich als Gerade weiter. Hier resultiert das Flachbandpotential in -1.441 V , was 3.459 eV entspricht.

Das nichtlineare Auftreten der Mott-Schottky-Diagramme kann auf Elektrodenoberflächenpotentiale hinweisen. Diese können beispielsweise leicht entstehen, sobald es einen Versatz innerhalb einer Schicht gibt und sich dieser weiterhin zur obersten Schicht fortpflanzt.

Des Weiteren könnte die leicht gekrümmte Form der Diagramme auch darauf hindeuten, dass man das für die Simulation verwendete Ersatzschaltbild geringfügig optimieren müsste. Dieses würde jedoch über die standardisierte Anwendung hinausgehen, da die Ergebnisausgabe des modifizierten Ersatzschaltbildes die Mott-Schottky-Gleichung erfüllen müsste.

Die folgenden Mott-Schottky-Diagramme in Abbildung 7.11 sowie in Abbildung 7.12 zeigen erneut eine Abhängigkeit der $[\text{Zn}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs von der Substratfunktionalisierung auf. Obwohl der Verlauf beider Geraden sehr ähnlich ist, liegt die inverse Kapazität der elektro-

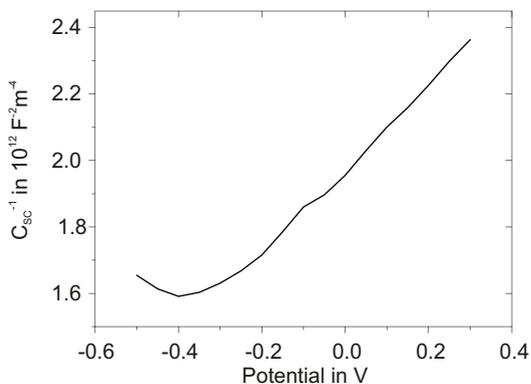


Abbildung 7.10: Mott-Schottky-Diagramm eines $[\text{Cu}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs auf sulfonatfunktionalisiertem Substrat.

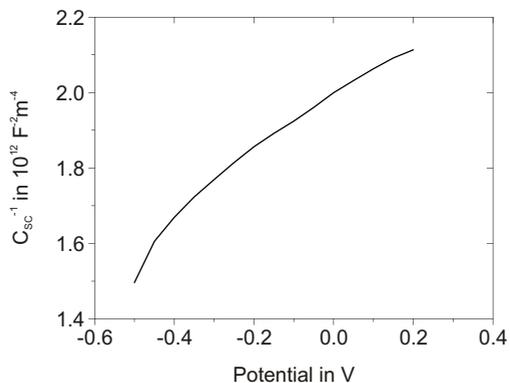


Abbildung 7.11: Mott-Schottky-Diagramm eines $[\text{Zn}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs auf aminofunktionalisiertem Substrat.

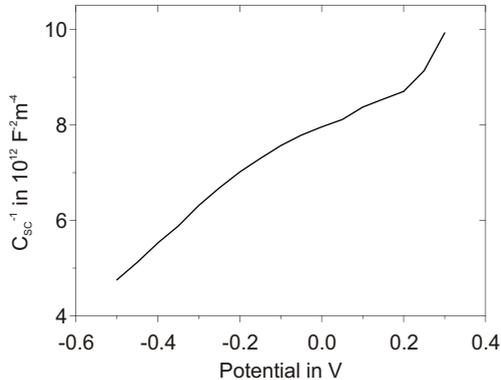


Abbildung 7.12:

Mott-Schottky-Diagramm eines $[\text{Zn}(\text{OPE})(\text{dabco})_{0.5}]_{40}$ SURMOFs auf sulfonatfunktionalisiertem Substrat.

chemischen Doppelschicht bei einer Aminofunktionalisierung des Substrates eine Größenordnung niedriger als bei einem zinkbasierten SURMOF auf einem sulfonatfunktionalisiertem Substrat.

Somit ist es durchaus denkbar, dass ein zinkbasierter SURMOF, der auf einem sulfidfunktionalisiertem Substrat aufgetragen ist eine höhere Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht besitzt, d.h. dieser SURMOF ist in der Lage, mehr elektrische Ladung zu speichern als ein auf aminofunktionalisiertem Substrat. Dies könnte an den starken Wechselwirkungen zwischen Funktionalisierungsgruppe und dem SURMOF liegen.

Beim ersten SURMOF ergibt sich das Flachbandpotential E_{fb} zu -1.192 V , was 3.708 eV entsprechen, beim zweiten sind es -2.234 V , was 2.666 eV entsprechen.

7.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der SURMOFs

Wie sich anhand der erzielten Ergebnisse für die SURMOFs zeigen ließ, weisen MOFs als Material für Photoanoden mit Linkern, die ein ausgedehntes π -System besitzen, ein großes Potential auf. Dies wird besonders an der, im Vergleich zu der IRMOF-Reihe, hohen detektierten Stromdichte bei den Cyclovoltammogrammen unter Belichtung deutlich. Dabei muss es sich nicht zwingend um SURMOF-Schichten handeln, sondern auch MOF-Pulver mit den entsprechenden Linkern ließen sich über die Doctor-Blading-Technik auf leitfähige Substrate aufbringen.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die optoelektronischen wie auch elektrochemischen Eigenschaften ausgewählter, zinkbasierter metallorganischer Gerüstverbindungen in Hinblick auf die Anwendung dieser als Photoanodenmaterial in Injektionssolarzellen charakterisiert.

Die Analyse der optischen sowie optoelektronischen Eigenschaften fand an den MOF-Pulvern statt. Hier ergab sich die Möglichkeit, die optische Bandlücke der betreffenden Materialien zu bestimmen. Zur Analyse der elektrochemischen Eigenschaften wurden Elektroden aus entsprechenden MOF-Filmen hergestellt und vermessen. Mittels der Cyclovoltammetrie konnten die Redoxaktivität, die Redoxpotentiale sowie die Reaktion der Materialien auf Belichtung mit simuliertem Sonnenlicht, die sich in Erhöhung der erhaltenen Stromdichte niedergeschlagen hat, erkannt werden. Die potentialabhängige Einzelfrequenz-Impedanzspektroskopie hat durch die Darstellung der Daten im Mott-Schottky-Diagramm ermöglicht, die untere Leitungsbandkante der metallorganischen Gerüstverbindungen zu bestimmen. Somit ließ sich unter Kombination der Messergebnisse die über DFT-Berechnungen vorhergesagte elektronische Struktur der MOFs zum Teil experimentell bestätigen. Mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie wurden erste MOF-basierende Injektionssolarzellen unter vollständigem Wasserausschluss vermessen.

Die Absorption von Licht erfolgt für die untersuchten metallorganischen

Gerüstverbindungen vom nahen UV- bis in den (sichtbaren) blauen Spektralbereich, bei Größen der optischen Bandlücke von 2.99 eV bis zu 3.75 eV. Die Farbstoffsensibilisierung des MOF-5 mit Eosin Y bzw. Coumarin 343 hat additive UV-Vis-Spektren ergeben. Eine Beeinflussung der Bandlücke bzw. eine verbesserte Elektroneninjektion konnte nicht festgestellt werden. Anhand der SURMOFs ließ sich zeigen, dass die Lichtabsorption nicht ausschließlich von den verwendeten Linkern abhängt, sondern ebenfalls von den Metallatomen in den SBUs.

Bereits DFT-Berechnungen haben ergeben, dass die Fluoreszenz von MOFs linkerbasiert sei¹⁹. Dies konnte mit den durchgeführten Fluoreszenzmessungen bestätigt werden. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass die Fluoreszenz weiterhin von vielen Faktoren abhängig ist und eine Reproduktion der Ergebnisse anderer Gruppen sich als kompliziert erweist¹. Somit ließ sich schließen, dass die Fluoreszenz besonders von der Linkerkoordination und ihrer Verdrehung zueinander abhängig ist. Diese wird von unterschiedlichen kubischen oder tetragonalen MOF-Strukturen bestimmt.

Die cyclovoltammetrische Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften der MOFs hat aufgezeigt, dass die Terephthalsäurelinker sowie das Naphthalendicarboxylat in der Lage sind, Photonen zu absorbieren und diese auf die SBUs zu übertragen. Der Einsatz von längeren und stärker konjugierten Linkern bei den SURMOFs hat jedoch das noch unausgeschöpfte Potential des Linkerdesigns für Anwendungen der MOFs in Solarzellen aufgezeigt. Der in den SURMOFs eingesetzte OPE-Linker zeigt im Ansatz auf, welche Verbesserungen durch stark konjugierte Linker mit ausgedehnten π -Systemen erzielt werden können. Hier wurden besonders hohe Stromdichten verzeichnet, was beispielsweise bei einem MOF-5 mit adsorbiertem Eosin Y nicht der Fall war. Hierbei ließ sich, verglichen mit MOF-5, eine geringere Stromdichte feststellen. Somit absorbieren die Eosin Y Farbstoffmoleküle wahrscheinlich das eingestrahlte Licht, die Elektroneninjektion in den MOF ist jedoch gehemmt. Des Weiteren ließ sich anhand der Cyclovoltammetrie der Einfluss von Zinkoxidnanopartikel-Verunreinigungen in den MOFs feststellen und aufzeigen, dass es zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften der MOFs von großer Wichtigkeit ist, dass die Proben tatsächlich frei von

Zinkoxidverunreinigungen sind.

Die Vermessung erster Solarzell-Prototypen mit einer MOF-basierten Photoanode haben deutliche Unterschiede in den Leitfähigkeiten der MOFs ergeben. Somit lässt sich anhand eines kleineren gemessenen Wechselstromwiderstandes auf eine höhere Leitfähigkeit schließen. Die Impedanzen von MOF-5, IRMOF-8 sowie MOF-5 mit adsorbiertem Eosin Y liegen alle in dem gleichen Bereich und weisen bezüglich dieser Eigenschaft nur geringfügige Unterschiede auf. Die IRMOF-3 Solarzelle hingegen weist einen relativ hohen Widerstand auf und kann somit als am schlechtesten leitendes MOF-Material der untersuchten Reihe bestimmt werden. Obwohl das adsorbierte Eosin Y keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit des MOF nimmt, beeinflusst adsorbiertes Coumarin 343 die Leitfähigkeit des MOF-5 positiv. Die gemessenen Impedanzen liegen um eine Zehnerpotenz unter denen des reinen MOFs. Kombiniert mit den Ergebnissen aus den Fluoreszenzmessungen, die eine erhöhte Fluoreszenz des Coumarin 343 im MOF-5 aufgezeigt haben, ließe sich auf eine verbesserte Elektroneninjektion wie auch einen verbesserten π -transfer rückschließen. Auch die gemessenen Wechselstromwiderstände des in der Mikrowelle synthetisierten MOFs sind um einiges niedriger als erwartet, hier sollte jedoch der Zinkoxidlayer nicht außer Acht gelassen werden. Dieser beeinflusst den Elektronentransport in der Photoanode ebenfalls enorm und weist eine bessere Leitfähigkeit als einer der untersuchten MOFs auf.

Die Effizienzen der MOF-Solarzellen stellen sich, trotz annehmbarer Füllfaktoren, als sehr gering dar. Infolgedessen sollte sich zunächst auf die Optimierung der MOF-Solarzellen konzentriert werden. Dies ließe sich anhand der Entwicklung der konventionellen farbstoffsensibilisierten Solarzellen verfolgen und umsetzen. Basierend auf den ermittelten Lagen der Leitungs- und Valenzbänder der MOFs könnten andere kommerziell erhältliche Farbstoffe an die Systeme adsorbiert werden oder aber neuartige Farbstoffe speziell für MOF-Solarzellen synthetisiert werden, analog zu den N3- sowie D149-Farbstoffen für farbstoffsensibilisierte Solarzellen auf Titandioxid- oder Zinkoxidbasis. Des Weiteren sollte die Optimierung auch den eingesetzten Redoxelektrolyten betreffen. Für die durchgeführten Messungen wurde der standardisiert für farbstoffsensibilisierte Solarzellen eingesetzte Iodid/Triiodid-Redoxelektrolyt verwen-

det. Zusätzlich sollte an der Verbesserung von MOF-Filmen bzgl. ihrer Homogenität und ihrer Herstellung gearbeitet werden.

Somit lässt sich festhalten, dass eine ausführliche Charakterisierung der o.g. Eigenschaften der MOFs erfolgreich vorgenommen wurde. Die erhaltenen Werte sind verlässlich und weisen eine gute Reproduzierbarkeit auf, da während der Synthese wie auch bei den Messungen auf eine wasserfreie Umgebung geachtet wurde. Daher lassen sich störende Zinkoxidnanopartikel, die die Eigenschaften der MOFs überlagern können, ausschließen. Die erzielten Ergebnisse sind erste Anhaltspunkte, wie die Optimierung von Solarzellen auf MOF-Basis voranschreiten könnte. So ist ein Einsatz von stärker konjugierten Linkersystemen durchaus vielversprechend. Besonders optimal wäre hierbei eine Integration eines Farbstoffes als Linkermolekül. Ein weiteres Feld zur Optimierung der Effizienz der MOF-basierten Solarzellen wäre ein kontrolliertes Aufwachsen von MOF-Filmen, ähnlich zu den vorgestellten SURMOFs in Kapitel 7, allerdings unter der Verwendung eines Linkers für beide Raumrichtungen. Daher wurde in Kapitel 4 neben den MOF-5 Filmen, die über die Doctor-Blading-Technik hergestellt wurden, ebenfalls auf die mikrowellengestützte Synthese der Filme eingegangen, um eine weitere Möglichkeit der Film-Synthese aufzuzeigen.

Literaturverzeichnis

1. Feng, P., Perry, J., Nikodemski, S., Jacobs, B., Meek, S., and Al-lendorf, M. *Journal of the American Chemical Society* **132**, 15487–15489 (2010). x, 78, 82, 83, 85, 141, 166
2. ASPO Deutschland e.V. <http://aspo-deutschland.blogspot.de/p/peak-oil.html>, (2012). Zugriff: 10.02.2012. 1
3. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. <http://www.erneuerbare-energien.de/inhalt/42038/39882/>, (2012). Zugriff: 12.04.2012. 1, 2
4. O'Regan, B. and Gratzel, M. *Nature* **353**, 737–740 (1991). 2
5. Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., and Yaghi, O. *Nature* **402**, 276–279 (1999). 2, 6
6. Kitagawa, S., Kitaura, R., and Noro, S. *Angewandte Chemie-International Edition* **43**, 2334–2375 (2004). 2, 9
7. Tanabe, K. K. and Cohen, S. *Chemical Society Reviews* **40**, 498–519 (2011). 2
8. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., and Yaghi, O. *Science* **295**, 469–472 (2002). 7
9. Huang, L., Wang, H., Chen, J., Wang, Z., Sun, J., Zhao, D., and Yan, Y. *Microporous and Mesoporous Materials* **58**, 105–114 (2003). 8, 41, 68, 78
10. Rosi, N., Eddaoudi, M., Kim, J., O'Keeffe, M., and Yaghi, O. *Crystal Engineering Communications*, 401–404 (2002). 8

11. Ferey, G. *Chemical Society Reviews* **37**, 191–214 (2008). 8, 11, 67
12. Bauer, S. and Stock, N. *Chemie in unserer Zeit* **42**, 12–19 (2008). 9, 10, 12
13. Chen, B., Wang, X., Zhang, Q., Xi, X., Cai, J., Qi, H., Shi, S., Wang, J., Yuan, D., and Fang, M. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 3758–3767 (2010). 10, 11, 68
14. Smart, L. and Moore, E. *Einführung in die Festkörperchemie*. Vieweg Verlag, Braunschweig, (1997). 14, 16, 21
15. Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenburg Verlag, München, (1999). 14, 15, 16
16. Kuc, A., Enyashin, A., and Seifert, G. *Journal of Physical Chemistry B* **111**, 8179–8186 (2007). 16, 19, 77, 137, 149
17. Tachikawa, T. and Choi, J., Fujitsuka, M., and Majima, T. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 14090–14101 (2008). 17, 19
18. Alvaro, M., Carbonell, E., Ferrer, B., Llabres i Xamena, F. X., and Garcia, H. *Chemistry - an European Journal* **13**, 5106–5112 (2007). 17
19. Bordiga, S., Lamberti, C., Ricchiardi, G., Regli, L., Bonino, F., Damin, A., Lillerud, K., Bjorgen, M., and Zecchina, A. *Chemical Communications*, 2300–2301 (2004). 17, 18, 19, 20, 70, 78, 85, 166
20. Zhao, J., Wang, A., and Green, M. *Progress in Photovoltaics* **7**, 471–474 (1999). 21
21. Yoshida, T., Zhang, J., Komatsu, D., Sawatani, S., Minoura, H., Pauporte, T., Lincot, D., Oekermann, T., Schlettwein, D., Tada, H. and Wohrle, D., Funabiki, K., Matsui, M., Miura, H., and Yanagi, H. *Advanced Functional Materials* **19**, 17–43 (2009). 24, 25, 28, 45
22. Green, M., Emery, K., King, D., and Igari, S. *Progress in Photovoltaics* **8**, 187–195 (2000). 25, 27

23. El Chaar, L., Lamont, L., and El Zein, N. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **15**, 2165–2175 (2011). 27
24. Bard, A. and Faulkner, L. *Electrochemical Methods*. Wiley VCH, (1980). 30, 87, 179
25. Bott, A. *Current Separations* **17**, 87–91 (1998). 32, 33, 34
26. Orazem, M. and Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley VCH, (2008). 35, 36, 37, 38
27. Zacher, D. *Surface chemistry of metal-organic frameworks at the liquid/solid interface: MOFs on surfaces-surfaces of MOFs*. PhD thesis, Ruhr-Universität Bochum, (2011). 39, 47
28. Hafizovic, J., Bjorgen, M., Olsbye, U., Dietzel, P., Bordiga, S., Prestipino, C., Lamberti, C., and Lillerud, K. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 3612–3620 (2007). 42, 43, 73
29. Kaye, S., Dailly, A., Yaghi, O., and Long, J. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 14176+ (2007). 42, 78
30. Zacher, D., Baunemann, A., Hermes, S., and Fischer, R. *Journal of Materials Chemistry* **17**, 2785–2792 (2007). 42
31. Zacher, D., Schmid, R., Woell, C., and Fischer, R. *Angewandte Chemie-International Edition* **50**, 176–199 (2011). 42
32. Zacher, D., Shekhah, O., and Woell, C. and Fischer, R. *Chemical Society Reviews* **38**, 1418–1429 (2009). 42, 49
33. Atkins, P. *Physikalische Chemie*. Wiley VCH, Weinheim, (2004). 42, 43
34. Choi, J., Son, W., Kim, J., and Ahn, W. *Microporous and Mesoporous Materials* **116**, 727–731 (2008). 43
35. Römpp-Onlinelexikon. <http://www.roempp.com/prod/>, (2012). Zugriff: 21.03.2012. 43

36. Martineau, D. *Solaronix* (2011). 44
37. Guerin, V. M., Magne, C., Pauporte, T., Le Bahers, T., and Rathousky, J. *Applied Materials and Interfaces* **2**, 3677–3685 (2010). 45
38. Tauc, J., Grigorov, R., and Vancu, A. *Physica Status Solidi* **15**, 627–& (1966). 56
39. Perkampus, H. *UV-Vis-Spektroskopie und ihre Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin, (1986). 56
40. Gottwald, W. and Heinrich, K. *UV-Vis-Spektroskopie für Anwender*. Wiley-VCH, Weinheim, (1998). 56
41. Sharma, A. and Schulman, S. *Introduction to Fluorescence Spectroscopy*. Wiley VCH, (1999). 59
42. Albani, J. *Principle and Applications of Fluorescence Spectroscopy*. Oxford University Press, (2007). 59
43. Gore, M. *Spectrophotometry and Spectrofluorimetry - A practical Approach*. Oxford University Press, (2000). 59
44. Zander, M. *Fluorimetrie*. Springer-Verlag, Berlin, (1981). 59
45. Partain, L. and Fraas, L. *Solar cells and their applications*. Wiley, Hoboken, N.J, (2010). 61
46. Green, M. *Progress in Photovoltaics* **19**, 911–916 (2011). 61
47. Rhode, R. Solar Radiation Spectrum, (2007). Zugriff: 16.04.2012. 61
48. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., and Pettersson, H. *Chemical Reviews* **110**, 6595–6663 (2010). 61, 134, 147
49. Flegler, S., Heckman, J., and Klomparens, K. *Elektronenmikroskopie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, (1995). 62, 63, 64

50. Krischner, H. and Koppelhuber-Bitschnau, B. *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*. Vieweg-Verlag, Wiesbaden, (1994). 65
51. Allmann, R. *Röntgenpulverdiffraktometrie. Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. Verlag Sven von Loga, Köln, (1994). 65
52. Fuentes-Cabrera, M., Nicholson, D., Sumpter, B., and Widom, M. *Journal of Chemical Physics* **123** (2005). 76, 77
53. Braun, M., Steffek, C., Kim, J., Rasmussen, P., and Yaghi, O. *Chemical Communications*, 2532–2533 (2001). 85, 86
54. Panke, J. Master's thesis, Leibniz Universität Hannover, (2009). 99
55. Prah, S. <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/061.html>, (2012). 100
56. Prah, S. <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/046.html>, (2012). 100
57. Graaf, H., Luettich, F., Dunkel, C., Wark, M., and Oekermann, T. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 5610–5613 (2012). 100, 116
58. Cave, R. J. and Castner, E. *Journal of Physical Chemistry A* **106**, 12117–12123 (2002). 109, 177
59. Wang, Z., Sayama, K., and Sugihara, H. *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 22449–22455 (2005). 177

Der Anhang umfasst:

- grafische Darstellung der Linker und Farbstoffe
- Bandlagen der MOFs und der verwendeten Farbstoffe
- Mapping Spektren eines MOF-5 Mikrowellenfilmes im Vergleich zu einem reinen ZnO-Film
- Tauc-Diagramme für die Syntheseriehe von gezielt mit Zinkoxid verunreinigtem MOF-5, IRMOF-3 sowie IRMOF-8
- Röntgendiffraktogramme der Zeit-Temperatur-Syntheseriehe von MOF-5
- Cyclovoltammogramme von MOF-5 sowie IRMOF-3 zum Vergleich mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten gemessen
- Übersicht über Potentiale verschiedener Referenzelektroden
- Nyquist-Diagramme sowie die Parameter der beispielhaft ausgewählten Nyquist-Fits von MOF-5, MOF-5 mit adsorbiertem Eosin Y, MOF-5 mit adsorbiertem Coumarin 343, IRMOF-3 sowie IRMOF-8

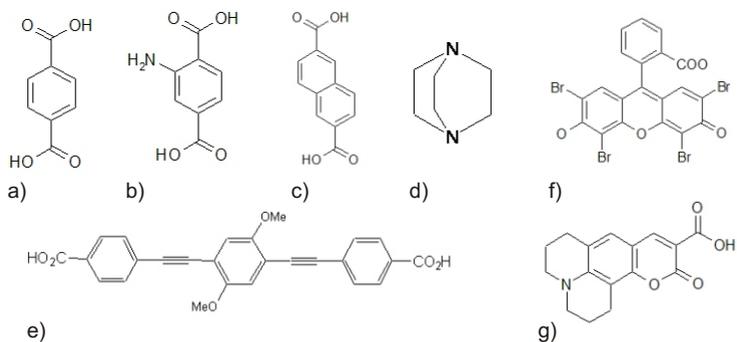


Abbildung 9.1:

Darstellung der verwendeten Linkermoleküle a)-e), sowie der verwendeten Farbstoffmoleküle f), g). **a)** Terephthalsäure; **b)** Aminoterephthalsäure; **c)** 2,6-Naphthalendicarbonsäure; **d)** 1,4-Diaza bicyclo[2.2.2]octan; **e)** 2,5-Di(4-carboxyphenylethynyl)-1,4-dimethoxybenzol; **f)** Eosin Y; **g)** Coumarin 343.

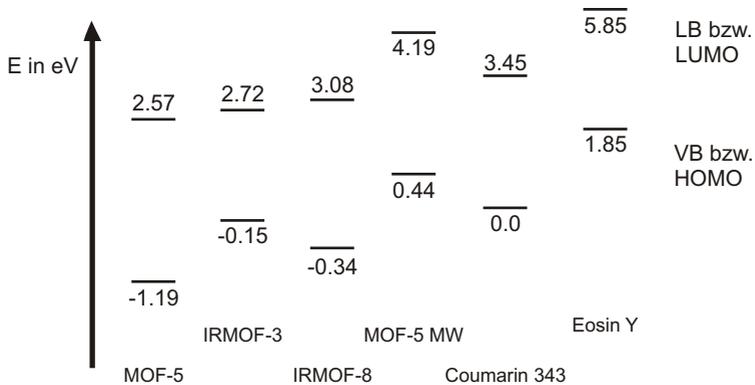


Abbildung 9.2:

Darstellung der Bandlagen der MOFs und der Farbstoffe^{58, 59}.

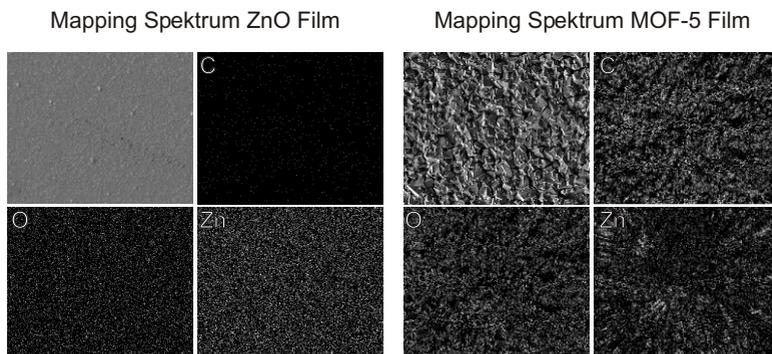


Abbildung 9.3:

Mapping Spektren eines reinen elektrochemisch abgeschiedenen ZnO Films sowie eines MOF-5 Films nach der Mikrowellensynthese.

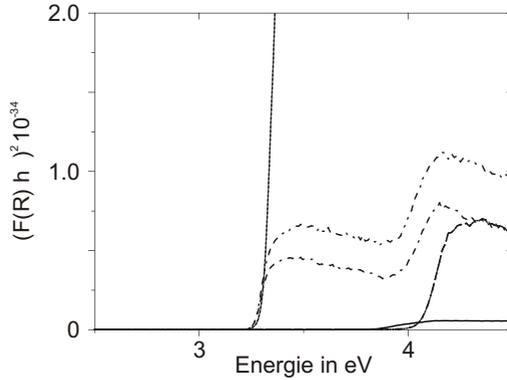


Abbildung 9.4:

Reflektionsdaten der gezielt mit Zinkoxid verunreinigten MOF-5 Syntheseriehe in der Tauc-Auftragung dargestellt. Hierbei stellt die herausragende Bandkante die reine Zinkoxidprobe (MOF-5 ZnO 100 wt%) dar. Mit abnehmender Zinkoxid-Verunreinigung nimmt auch die Überlagerung des MOF-5 von Zinkoxid ab. Die Tauc-Diagramme der Proben mit 1, 5 sowie 10 wt% Zinkoxid überlagern sich.

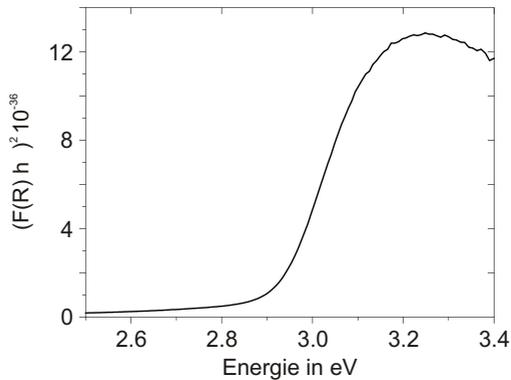


Abbildung 9.5:

Reflektionsdaten von IRMOF-3 in der Tauc-Auftragung dargestellt.

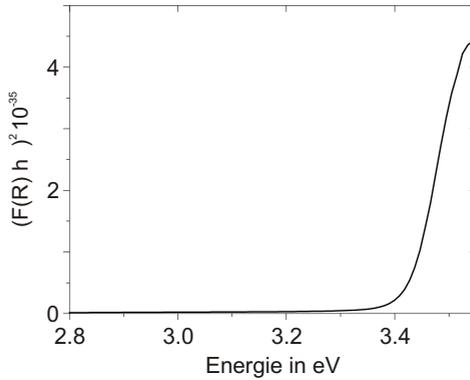


Abbildung 9.6:
Reflektionsdaten von IRMOF-8 in der Tauc-Auftragung dargestellt.

Tabelle 9.1:
Übersicht über die sich ergebenden Potentiale gegen verschiedene Referenzelektroden. Nach²⁴.

Reaktion	vs. Ag/Ag ⁺ in V	vs. NHE in V
Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0.351	-0.763
ZnO ₂ ²⁻ + 2 H ₂ O + 2 e ⁻ = Zn + 4 OH ⁻	-0.804	-1.216
Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	0.934	0.522
Cu ²⁺ + e ⁻ = Cu ⁺	0.570	0.158
Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	0.752	0.340

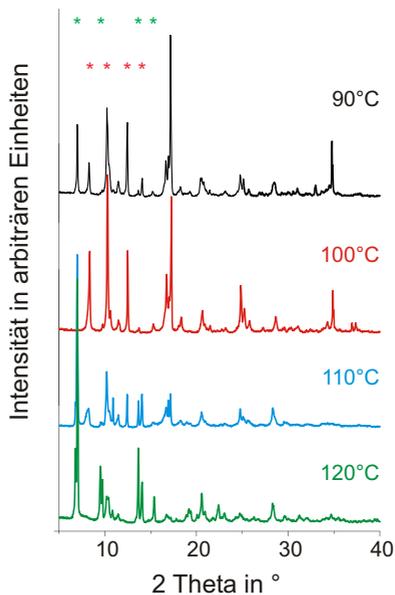


Abbildung 9.7:

Röntgendiffraktogramme MOF-5. Die Synthesezeit beträgt 21 h, die Synthesetemperatur wurde variiert. Die Zunahme des Anteils an kubischer Struktur bei steigender Reaktionstemperatur wird deutlich sichtbar. Die grünen Markierungen zeigen die 100, 110, 200 sowie 210- Reflexe für die kubische Struktur an, die roten Markierungen die entsprechenden Reflexe für die tetragonale Struktur.

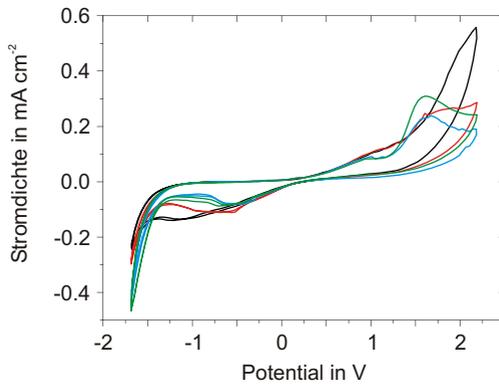


Abbildung 9.8:

Cyclovoltammogramm MOF-5; $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (schwarz), $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (rot), $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (blau), $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (grün)

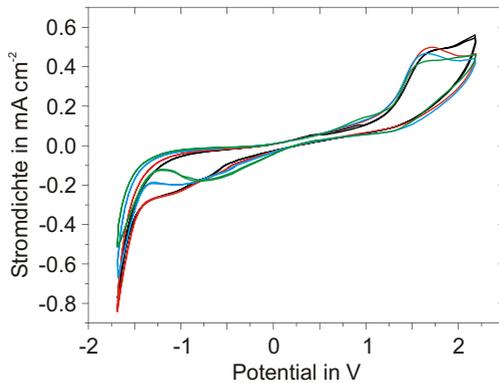


Abbildung 9.9:

Cyclovoltammogramm MOF-5; $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (schwarz), $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (rot), $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (blau), $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (grün)

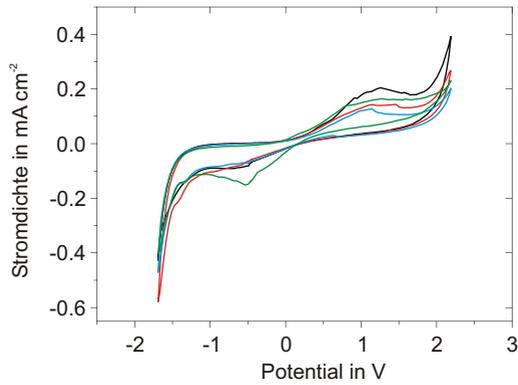


Abbildung 9.10:

Cyclovoltammogramm IRMOF-3; 100 mV·s⁻¹(schwarz), 50 mV·s⁻¹ (rot), 20 mV·s⁻¹ (blau), 10 mV·s⁻¹ (grün)

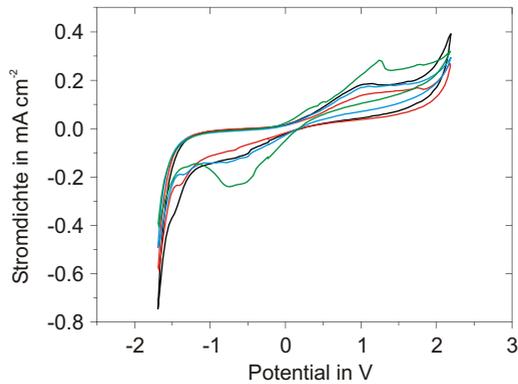


Abbildung 9.11:

Cyclovoltammogramm IRMOF-3; 100 mV·s⁻¹(schwarz), 50 mV·s⁻¹ (rot), 20 mV·s⁻¹ (blau), 10 mV·s⁻¹ (grün)

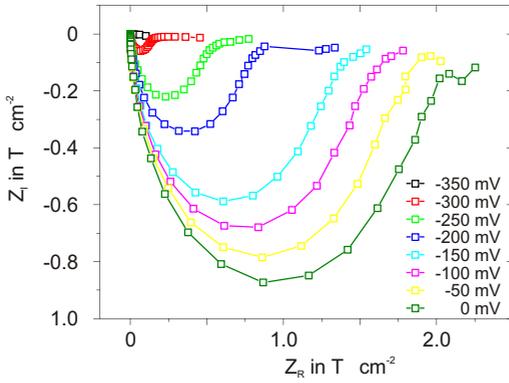


Abbildung 9.12: Nyquist-Darstellung der Messdaten der elektrochemischen Impedanz einer Injektionszelle für reinen MOF-5 als Photoanode.

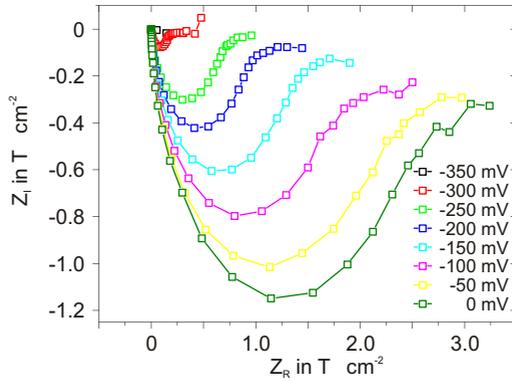


Abbildung 9.13:

Nyquist-Darstellung der Messdaten der elektrochemischen Impedanz einer Injektionszelle für MOF-5 mit adsorbiertem Eosin Y als Photoanode.

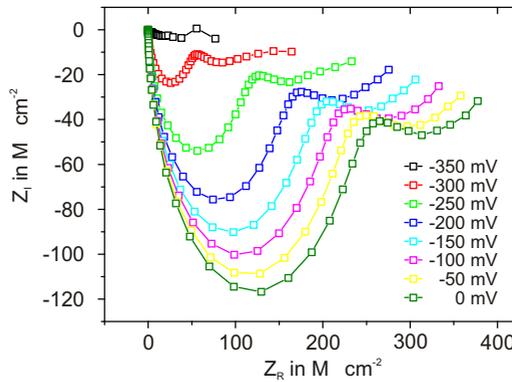


Abbildung 9.14:

Nyquist-Darstellung der Messdaten der elektrochemischen Impedanz einer Injektionszelle für MOF-5 mit adsorbiertem C343 als Photoanode.

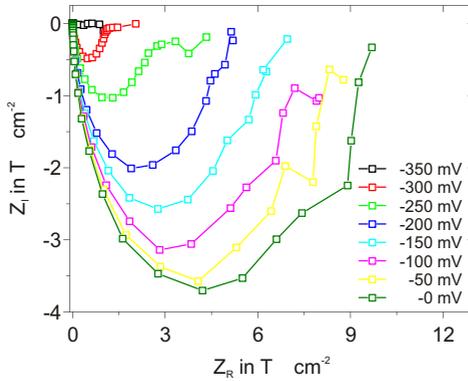


Abbildung 9.15: Nyquist-Darstellung der Messdaten der elektrochemischen Impedanz einer Injektionszelle für IRMOF-3 als Photoanode.

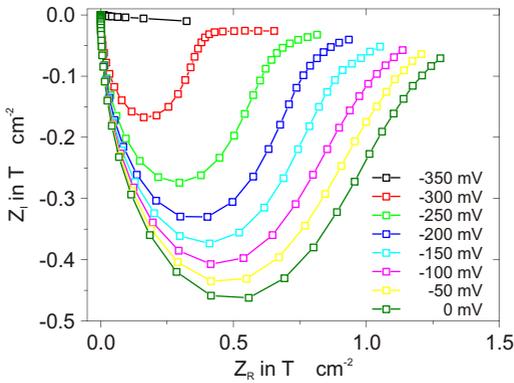


Abbildung 9.16: Nyquist-Darstellung der Messdaten der elektrochemischen Impedanz einer Injektionszelle für IRMOF-8 als Photoanode.

Tabelle 9.2: Daten der Nyquist-Auswertung für MOF-5

Potential in mV	-300	-250	-200	-150	-100	-50	0
Rs	865 ± 138	1070 ±	1112 ±	994 ± 225	1000 ±	1092 ±	1212 ±
		182	155		150	186	193
CPE-T 1	9.05· 10 ⁻¹¹	9.14· 10 ⁻¹¹	9.15· 10 ⁻¹¹	4.24· 10 ⁻⁹	8.87· 10 ⁻¹¹	8.95· 10 ⁻¹¹	9.05· 10 ⁻¹¹
	± 1.48· 10 ⁻¹²	± 8.18· 10 ⁻¹³	± 1.01· 10 ⁻¹²	± 2.43· 10 ⁻¹⁰	± 6.39· 10 ⁻¹³	± 5.28· 10 ⁻¹³	± 4.34· 10 ⁻¹³
CPE-P 1	0.99 ±	0.98 ±	0.98 ±	0.93 ±	0.98 ±	0.98 ±	0.98 ±
	9.00· 10 ⁻³	3.6· 10 ⁻³	2.25· 10 ⁻³	1.47· 10 ⁻³	4.13· 10 ⁻³	3.24· 10 ⁻³	2.64· 10 ⁻⁴
R 1	1.33· 10 ⁸	4.68· 10 ⁸	7.47· 10 ⁸	2.96· 10 ⁸	1.36· 10 ⁹	1.57· 10 ⁹	1.79· 10 ⁹
	± 1.38· 10 ⁶	± 6.04· 10 ⁷	± 1.21· 10 ⁷	± 1.38· 10 ⁷	± 1.71· 10 ⁷	± 1.67· 10 ⁷	± 1.54· 10 ⁷
CPE-T 2	8.61· 10 ⁻¹⁰	8.30· 10 ⁻⁹	7.82· 10 ⁻⁹	8.86· 10 ⁻¹¹	4.14· 10 ⁻⁹	4.27· 10 ⁻⁹	6.12· 10 ⁻⁹
	± 6.68· 10 ⁻¹¹	± 6.47· 10 ⁻¹⁰	± 6.63· 10 ⁻¹⁰	± 7.71· 10 ⁻¹³	± 2.34· 10 ⁻¹⁰	± 1.99· 10 ⁻¹⁰	± 3.23· 10 ⁻¹⁰
CPE-P 2	0.81 ±	0.91 ±	0.96 ±	0.98 ±	0.94 ±	0.93 ±	0.93 ±
	1.74· 10 ⁻⁴	1.78· 10 ⁻³	3.00· 10 ⁻³	4.52· 10 ⁻³	1.04· 10 ⁻³	8.53· 10 ⁻³	9.17· 10 ⁻³
R 2	2.08· 10 ⁸	2.05· 10 ⁸	4.33· 10 ⁸	1.17· 10 ⁹	3.30· 10 ⁸	3.67· 10 ⁸	3.90· 10 ⁸
	± 1.37· 10 ⁷	± 1.05· 10 ⁷	± 2.62· 10 ⁷	± 1.51· 10 ⁸	± 1.56· 10 ⁷	± 1.56· 10 ⁷	± 1.80· 10 ⁷

Tabelle 9.3:

Daten der Nyquist-Auswertung für MOF-5 mit adsorbiertem Eosin Y

Potential in mV	-300	-250	-200	-150	-100	-50	0
Rs	907 ± 127	987 ± 158	1065 ± 158	1306 ± 1306	1084 ± 1084	1105 ± 1105	1186 ± 1186
CPE-T 1	9.76 · 10 ⁻¹¹	9.73 · 10 ⁻¹¹	9.67 · 10 ⁻¹¹	9.66 · 10 ⁻¹¹	1.22 · 10 ⁻⁹	1.20 · 10 ⁻⁹	1.51 · 10 ⁻⁹
CPE-P 1	± 1.09 · 10 ⁻¹²	± 5.93 · 10 ⁻¹³	± 8.41 · 10 ⁻¹³	± 6.95 · 10 ⁻¹³	± 1.88 · 10 ⁻¹¹	± 1.98 · 10 ⁻¹¹	± 3.13 · 10 ⁻¹¹
R 1	0.98 ± 5.59 · 10 ⁻⁴	0.98 ± 3.62 · 10 ⁻⁴	0.98 ± 3.91 · 10 ⁻⁴	0.98 ± 2.45 · 10 ⁻⁴	0.95 ± 5.53 · 10 ⁻⁴	0.97 ± 5.64 · 10 ⁻⁴	0.96 ± 5.95 · 10 ⁻⁴
CPE-T 2	± 2.44 · 10 ⁶	± 5.96 · 10 ⁸	± 8.29 · 10 ⁸	± 8.13 · 10 ⁸	± 1.01 · 10 ⁶	± 1.67 · 10 ⁶	± 2.15 · 10 ⁶
CPE-P 2	± 2.76 · 10 ⁻¹⁰	± 1.26 · 10 ⁻¹⁰	± 1.10 · 10 ⁻¹⁰	± 1.86 · 10 ⁻¹⁰	± 1.13 · 10 ⁻¹³	± 1.18 · 10 ⁻¹²	± 1.08 · 10 ⁻¹²
R 2	0.91 ± 1.43 · 10 ⁻³	0.96 ± 7.62 · 10 ⁻⁴	0.97 ± 7.17 · 10 ⁻⁴	0.91 ± 7.65 · 10 ⁻⁴	0.98 ± 9.91 · 10 ⁻⁴	0.98 ± 3.03 · 10 ⁻⁴	0.98 ± 6.85 · 10 ⁻⁵
	± 4.72 · 10 ⁶	± 5.21 · 10 ⁶	± 8.20 · 10 ⁶	± 1.59 · 10 ⁶	± 1.03 · 10 ⁶	± 1.31 · 10 ⁶	± 1.60 · 10 ⁶

Tabelle 9.4:
Daten der Nyquist-Auswertung für MOF-5 mit adsorbiertem C343

Potential in mV	-300	-250	-200	-150	-100	-50	0	
Rs	1912 ±	1908 ±	1727 ±	995 ±	139	1592 ±	1575 ±	1589 ±
	647	387	338	268	268	205	281	
CPE-T 1	9.28·10 ⁻¹¹	8.99·10 ⁻¹¹	8.91·10 ⁻¹¹	8.77·10 ⁻¹¹	8.83·10 ⁻¹¹	8.78·10 ⁻¹¹	8.8·10 ⁻¹¹	8.8·10 ⁻¹¹
	± 1.01·10 ⁻¹²	± 2.19·10 ⁻¹²	± 4.72·10 ⁻¹³	± 2.98·10 ⁻¹³	± 4.15·10 ⁻¹³	± 1.38·10 ⁻¹³	± 3.96·10 ⁻¹³	
CPE-P 1	0.98 ±	0.98 ±	0.98 ±	0.98 ±	0.98 ±	0.98 ±	0.98 ±	0.98 ±
	5.59·10 ⁻⁴	3.04·10 ⁻⁴	2.45·10 ⁻⁴	1.28·10 ⁻⁴	2.16·10 ⁻⁴	2.06·10 ⁻⁴	2.06·10 ⁻⁴	2.06·10 ⁻⁴
R 1	5.49·10 ⁷	1.19·10 ⁷	1.64·10 ⁸	1.86·10 ⁸	2.16·10 ⁸	2.34·10 ⁸	2.5·10 ⁸	2.5·10 ⁸
	± 9.11·10 ⁵	± 1.29·10 ⁶	± 1.63·10 ⁵	± 8.18·10 ⁵	± 1.92·10 ⁵	± 2.04·10 ⁵	± 2.17·10 ⁵	± 2.17·10 ⁵
CPE-T 2	1.29·10 ⁻⁷	1.24·10 ⁻⁷	1.14·10 ⁻⁷	7.77·10 ⁻⁷	9.99·10 ⁻⁸	9.30·10 ⁻⁸	8.95·10 ⁻⁸	8.95·10 ⁻⁸
	± 1.33·10 ⁻⁸	± 1.21·10 ⁻⁸	± 1.0·10 ⁻⁸	± 2.49·10 ⁻⁷	± 8.20·10 ⁻⁹	± 7.27·10 ⁻⁹	± 6.34·10 ⁻⁹	± 6.34·10 ⁻⁹
CPE-P 2	0.65 ±	0.65 ±	0.67 ±	0.75 ±	0.69 ±	0.69 ±	0.70 ±	0.70 ±
	2.26·10 ⁻⁴	1.37·10 ⁻³	1.32·10 ⁻³	1.09·10 ⁻²	1.27·10 ⁻³	1.21·10 ⁻³	1.20·10 ⁻³	1.20·10 ⁻³
CPE-T 3	5.01·10 ⁻⁹	8.45·10 ⁻⁹	8.9·10 ⁻⁹	1.299·10 ⁻⁸	2.16·10 ⁻⁸	2.37·10 ⁻⁸	2.51·10 ⁻⁸	2.51·10 ⁻⁸
	± 1.45·10 ⁻⁹	± 2.37·10 ⁻¹⁰	± 2.47·10 ⁻⁹	± 4.43·10 ⁻¹⁰	± 5.98·10 ⁻⁹	± 6.42·10 ⁻⁹	± 6.76·10 ⁻⁹	± 6.76·10 ⁻⁹
CPE-P 3	4.28 ±	4.42 ±	4.53 ±	4.82 ±	4.60 ±	4.62 ±	4.63 ±	4.63 ±
	1.82·10 ⁻²	1.79·10 ⁻²	1.79·10 ⁻²	1.38·10 ⁻³	1.69·10 ⁻²	1.75·10 ⁻²	1.77·10 ⁻²	1.77·10 ⁻²
R 3	5.37·10 ⁷	6.03·10 ⁷	6.4·10 ⁷	1.07·10 ⁸	6.87·10 ⁷	7.2·10 ⁷	7.45·10 ⁷	7.45·10 ⁷
	± 3.20·10 ⁶	± 2.85·10 ⁶	± 3.22·10 ⁶	± 10 ⁶	± 3.65·10 ⁶	± 3.79·10 ⁶	± 3.96·10 ⁶	± 3.96·10 ⁶

Tabelle 9.5: Daten der Nyquist-Auswertung für IRMOF-3

Potential in mV	-350	-300	-250	-200	-150	-100	-50
Rs	1182 189	879 ± 141	921 ± 157	853 ± 162	748 ± 142	818 ± 131	644 ± 97
CPE-T 1	1.27· 10 ⁻¹⁰ ± 2.58· 10 ⁻¹²	8.66· 10 ⁻¹¹ ± 3.03· 10 ⁻¹³	8.63· 10 ⁻¹¹ ± 2.93· 10 ⁻¹³	1.04· 10 ⁻¹⁰ ± 2.35· 10 ⁻¹²	8.65· 10 ⁻¹¹ ± 7.70· 10 ⁻¹³	8.55· 10 ⁻¹¹ ± 7.61· 10 ⁻¹³	8.64· 10 ⁻¹¹ ± 7.43· 10 ⁻¹³
CPE-P 1	0.95 1.11· 10 ⁻³	0.97 ± 1.46· 10 ⁻⁴	0.97 ± 9.71· 10 ⁻⁵	0.96 ± 6.52· 10 ⁻⁴	0.97 ± 8.73· 10 ⁻⁴	0.97 ± 9.71· 10 ⁻⁵	0.96 ± 8.72· 10 ⁻⁵
R 1	4.4·10 ⁸ ± 1.99· 10 ⁷	2.41·10 ⁹ ± 2.58· 10 ⁷	2.41·10 ⁹ ± 2.56· 10 ⁷	5.31·10 ⁹ ± 1.47· 10 ⁷	6.7·10 ⁹ ± 9.98· 10 ⁷	7.43·10 ⁹ ± 1.14· 10 ⁷	8.05·10 ⁹ ± 1.25· 10 ⁷
CPE-T 2	1.57· 10 ⁻¹⁰ ± 3.93· 10 ⁻¹²	7.69· 10 ⁻¹¹ ± 6.89· 10 ⁻¹²	3.00· 10 ⁻¹⁰ ± 2.68· 10 ⁻¹¹	3.49· 10 ⁻¹⁰ ± 1.43· 10 ⁻¹¹	5.04· 10 ⁻¹⁰ ± 9.27· 10 ⁻¹⁰	9.25· 10 ⁻¹⁰ ± 7.01· 10 ⁻⁹	1.71· 10 ⁻¹⁰ ± 1.05· 10 ⁻⁶
CPE-P 2	1.08 4.13· 10 ⁻³	1.99 ± 9.58· 10 ⁻⁴	2.00 ± 9.60· 10 ⁻³	1.11 ± 1.20· 10 ⁻³	2.01 ± 3.51· 10 ⁻³	2.00 ± 8.31· 10 ⁻²	2.20 ± 4.72· 10 ⁻²
R 2	6.11·10 ⁸ ± 2.42· 10 ⁷	1.53·10 ⁵ ± 1.36· 10 ⁴	3.85·10 ⁴ ± 3.43· 10 ³	3.54·10 ⁸ ± 3.50· 10 ⁷	40.3 ± 7.42· 10 ⁻¹	34.1 ± 2.59· 10 ⁻¹	48±8.23· 10 ⁻¹

Tabelle 9.6: Daten der Nyquist-Auswertung für IRMOF-8.

Potential in mV 0	-350	-300	-250	-200	-150	-100	-50
Rs	464 ± 22	727 ± 124	1078 ± 94	904.5 ± 109	1389 ± 102	1465 ± 101	1485 ± 102
CPE-T 1	9.66·10 ⁻¹¹	9.64·10 ⁻¹¹	9.64·10 ⁻¹¹	9.712·10 ⁻¹¹ ±	9.71·10 ⁻¹¹ ±	9.75·10 ⁻¹¹ ±	9.79·10 ⁻¹¹ ±
	± 8.59·10 ⁻¹³	± 5.59·10 ⁻¹³	± 5.59·10 ⁻¹³	± 5.24·10 ⁻¹³	± 5.73·10 ⁻¹³	± 5.65·10 ⁻¹³	± 5.87·10 ⁻¹³
CPE-P 1	0.98 ± 2.65·10 ⁻⁴	0.99 ± 1.48·10 ⁻⁴	0.98 ± 9.79·10 ⁻⁴	0.98 ± 2.93·10 ⁻⁴	0.99 ± 1.58·10 ⁻⁴	0.99 ± 1.58·10 ⁻⁴	0.99 ± 1.58·10 ⁻⁴
R 1	3.42·10 ⁸ ± 2.53·10 ⁶	5.19·10 ⁸ ± 2.80·10 ⁶	6.25·10 ⁸ ± 3.43·10 ⁶	7.62·10 ⁸ ± 7.16·10 ⁶	7.51·10 ⁸ ± 4.54·10 ⁶	8.02·10 ⁸ ± 3.37·10 ⁶	8.49·10 ⁸ ± 3.74·10 ⁶
CPE-T 2	6.57·10 ⁻⁹	3.13·10 ⁻⁹	2.93·10 ⁻⁹	6.241·10 ⁻⁹	2.37·10 ⁻⁹	2.26·10 ⁻⁹	2.11·10 ⁻⁹
	± 2.71·10 ⁻¹⁰	± 3.16·10 ⁻¹¹	± 2.78·10 ⁻¹¹	± 3.87·10 ⁻¹⁰	± 2.21·10 ⁻¹¹	± 2.17·10 ⁻¹¹	± 2.04·10 ⁻¹¹
CPE-P 2	0.91 ± 8.11·10 ⁻⁴	0.85 ± 3.76·10 ⁻⁴	0.85 ± 3.58·10 ⁻⁴	0.89 ± 0.85·10 ⁻⁴	0.87 ± 3.37·10 ⁻⁴	0.87 ± 5.04·10 ⁻⁴	0.87 ± 5.25·10 ⁻⁴
R 2	9.17·10 ⁷ ± 3.58·10 ⁶	1.67·10 ⁷ ± 3.77·10 ⁶	2.01·10 ⁸ ± 4.82·10 ⁶	2.470·10 ⁸ ± 9.48·10 ⁶	2.94·10 ⁸ ± 6.81·10 ⁶	3.19·10 ⁸ ± 8.14·10 ⁶	3.4·10 ⁸ ± 8.71·10 ⁶

Tabelle 9.7: Daten der Nyquist-Auswertung für MOF-5 MW.

Potential in mV	20
Rs	45.2 ± 5
CPE-T 1	$6.31 \cdot 10^{-8} \pm 5.54 \cdot 10^{-10}$
CPE-P 1	$0.6 \pm 4.09 \cdot 10^{-4}$
R 1	$3.54 \cdot 10^6 \pm 4.04 \cdot 10^4$
CPE-T 2	$3.56 \cdot 10^{-10} \pm 5.87 \cdot 10^{-12}$
CPE-P 2	$0.92 \pm 1.32 \cdot 10^{-3}$
R 2	$3.69 \cdot 10^4 \pm 4.23 \cdot 10^2$

Publikationen

Veröffentlichte Publikationen

- E. Ebner, D. Burow, J. Panke, A. Börger, A. Feldhoff, P. Atanassova, J. Valenciano, M. Wark und E. Rühl, *Carbon blacks for lead-acid batteries in micro-hybrid applications - studied by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy*, Journal of Power Sources, 2012, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.089>

Beiträge auf Konferenzen und Workshops

International

- ENanoChem 2011, Porquerolles, Frankreich
Photoelectrochemistry of Metal-Organic Frameworks; Vortrag sowie Poster
- MOF 2010, Marseille, Frankreich
Optoelectronic Properties of SURMOFs deposited by the Layer-by-Layer Method; Poster
Optical Properties of PIZOFs with novel Oligo(p-phenyleneethynylene)s; Poster
Synthesis and luminescence of Zn-based MOFs built up from rod-shaped secondary building units and long oligo(phenyleneethynylene)dicarboxylate linker; Poster
- ICOOPMA 2010, Budapest, Ungarn
Optoelectrochemical Properties of the Metal Organic Framework Structure MOF-5 with Incorporated Dyes; Poster

National

- DFG Schwerpunktprogramm 1362 Porous Frameworks, 2009, 2010, 2011; Poster
- 22. Deutsche Zeolith Tagung 2009, München
Optoelectrochemical Properties of MOF Thin Films; Poster

- Nanoday Hannover 2010 *Optoelectrochemical Properties of MOF Thin Films*; Poster
- International Symposium on Metal-Organic Frameworks 2011, Dresden
Effect of ZnO impurities on the electrochemical and optoelectronic properties of zinc-based Metal-Organic Frameworks; Poster



Lebenslauf

Jana Sophie Panke, geboren am 20. April 1985 in Berlin-Spandau

- seit 09/2009 Vorbereitung der Dissertation und wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover (LUH)
- 05/2009 Diplom im Studiengang Chemie, Studienrichtung physikalische Chemie und Elektrochemie
- 01/2010 Forschungsaufenthalt an der Ruhr-Universität Bochum im Arbeitskreis Anorganische Chemie II unter Betreuung von Prof. Fischer
- 2004-2009 Studium der Chemie an der LUH
- 1997-2004 Gymnasium Walsrode

Universitäres Engagement

- 2008 Gewähltes studentisches Mitglied der Senatskommission
- 2005-2009 Gewähltes Mitglied des Fachrates der Naturwissenschaftlichen Fakultät
- 2004-2009 Mitglied im Fachschaftsrat Chemie, Biochemie, Life Science

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Professor Dr. Michael Wark für die Möglichkeit, mich mit einem spannenden und aktuellen Thema zu befassen sowie für die Betreuung.

Professor Dr. Jürgen Caro danke ich für die freundliche Übernahme des Co-Referats.

Des Weiteren danke ich Anne, Henrik, Michael R., Svenja und Thanin für die aufbauenden Kaffeepausen, in denen teilweise neue Denkansätze entstanden sind. Besonders möchte ich hier Flo B. danken, der meine unzähligen Fragen zur Elektrochemie geduldig beantwortet hat und mir während meiner Promotion ein wichtiger Diskussionspartner gewesen ist. Außerdem danke ich Yvonne S., Olga W., Britta und Inga für die angenehme Zeit im Büro und Labor. Ganz besonders möchte ich mich bei Frank, Kerstin und Yvonne G.-U. bedanken, die die guten Seelen des Instituts sind. Danke, dass ihr meine vielen Fragen immer offen und hilfsbereit beantwortet habt. Kerstin, bleib bei den Horden von Nebenfächlern stark!

Danke auch an die Werkstatt-Jungs: Markus, Peter, Willi - für eure Geduld, so viel fotografiert zu werden, die guten Gespräche und die Fotos, die letztendlich doch den Zauber eurer Werkstatt deutlich werden ließen. Danke an Henrik, der mir seine Design-Vorlage zur Verfügung gestellt hat und nochmal ein besonderer Dank an Thanin für die anfängliche Hilfe beim Debuggen dieses LaTeX-Dokumentes sowie für die Einführung in CorelDraw.

Ein big-bear-hug geht raus an: Jeremiah Claas Claasen Sonnenschein für die vielen Diskussionen, seine chemiefreie Unterstützung, das Mitbewohnen und immer-ein-offenes-Ohr haben. Auch an Mara, Marina, an Katsch und Martin sowie Carsten fürs im-richtigen-Moment-da-sein. An Jan Baroni, für die vielen schönen Stunden im Proberaum. An Volker X Hope, Tobi, Jan, Phil, Steffen, Daniel, Jake, Stefan, Franci und André (WobXHC Crew) für die gute Zeit mit euch.

Danke an Meike fürs immer-da-sein und zuhören sowie die veröffentlichungswürdigen Dörte-Geschichten. Auch bei Anne möchte ich mich fürs

da-sein, die spontanen Kaffeepausen sowie die schönen Kurzurlaube in Wien bedanken.

Last but not least: Danke an meine Familie, die mich immer unterstützt hat, auch wenn sie meine Begeisterung für Vieles nie nachvollziehen konnte.

Anne und Marina (Kapitel 1 bis 3), Jessi (Kapitel 4 bis 8) und Flo (Kapitel 1 und 8) möchte ich sehr herzlich für die guten Anmerkungen und die Korrektur danken.

Wer nicht kämpft, kann nur verlieren!
... but alive - „Keine Wahl“

Erklärung zur Dissertation

gemäß §6(1) der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover für die Promotion zum Dr. rer. nat.

Hierdurch erkläre ich, dass ich meine Dissertation mit dem Titel „Injektionssolarzellen auf Basis von metallorganischen Gerüstverbindungen“ selbständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe. Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Jana Panke

